

## ОТЗЫВ

официального оппонента Терехова Ивана Владимировича на диссертацию Зыонга Тьена Нгуена «Синтез и исследование функциональных олигоарилоксициклотрифосфазенов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

Диссертация Зыонга Тьена Нгуена посвящена решению **актуального вопроса** в области технологии и переработки полимеров и композитов: разработке новых функциональных олигоарилоксициклотрифосфазенов, которые могут выступать эффективными модификаторами различных фенол-формальдегидных и эпоксидных смол. Актуальность данной темы связана с необходимостью усовершенствования существующих связующих данного типа, пригодных для получения новых полимерных материалов и композитов, с целью улучшения их технологических и физико-механических характеристик, что, как показали различные исследования, можно сделать с помощью функционализированных фосфазенов. Так же актуальность темы связана с необходимостью придания многим полимерным композиционным изделиям негорючих свойств, что так же может быть решено включением в структуру полимеров участков фосфазенов, так как атомы фосфора и азота эффективно влияют на стойкость к горению полимерных материалов.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Общий объем составляет 135 страницы печатного текста, включая 17 таблиц и 35 рисунков.

Во **введении** автор обосновывает актуальность темы, обосновывает выбор синтезируемых фосфазенов в качестве объектов исследования как представляющих интерес как для синтеза различных типов фосфазеносодержащих полимеров, так и для модификации обычных органических полимеров с целью улучшения их термостойкости и стойкости к горению. Помимо этого сформулирована цель исследования, задачи, которые необходимо решить для достижения данной цели, научная новизна,

теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, а так же степень достоверности и апробация результатов.

В **литературном обзоре** приведен подробный анализ литературных данных по теме диссертации, дающий представление о современном состоянии дел в данной области. Автор подробно рассматривает различные виды фосфазенов, их применение в качестве модификаторов различных полимерных материалов, способы их синтеза и получения из них различных мономеров и олигомеров. Отдельный раздел посвящен способам получения гидроксиарилоксициклотрифосфазенов, указаны их основные недостатки, возможности протекания побочных реакций, в частности гидролиза, а так же возможные применения данных олигомеров. Так же описаны возможные пути получения эпоксидных олигомеров. Таким образом, литературный обзор доказывает актуальность темы диссертационной работы и ее новизну.

**Глава «обсуждение результатов»** состоит из 2 разделов и посвящена обсуждению результатов экспериментальных исследований.

В первом разделе автор исследует синтез гидроксиарилоксициклотрифосфазена на основе резорцина. Вначале был проведен синтез феноксихлорциклотрифосфазенов (ФХФ) и тщательно исследовано влияние условий реакции (способ замещения атомов Cl, соотношение реагентов, влияние объема реакционной смеси) на выход и структуру образующихся продуктов реакции. В дальнейшем оставшиеся атомы хлора в полученных соединениях замещали на резорцин двумя путями: с помощью системы несмешивающихся растворителей циклогексан-пиридин, и в среде ацетонитрила с акцептором HCl, в качестве которого использовали карбонат калия. Автором также проведено тщательное исследование влияния условий реакции (способ замещения атомов Cl, соотношение реагентов, продолжительность реакции) на выход и структуру образующихся продуктов. Сделан закономерный вывод, что оптимальным методом получения гидрокси-м-феноксифеноксициклотрифосфазена является конденсация полученного феноксихлорциклотрифосфазена и резорцина при мольном соотношении ФХФ:резорцин = 1 : 12, в смеси

циклогексан : пиридин объемного соотношения 1 : 1 при 90 °С за 6 часов. Схожая работа была проведена при определении оптимальных условий получения гидрокси-м-фенокси(п-ацетамидофенокси)циклотрифосфазенов, в которых фенол, используемый для снижения функциональности гексахлорциклотрифосфазена, заменили на п-ацетамидофенол. Так же проведены исследования по определению оптимальных условий реакции для получения целевого продукта с тремя феноксигруппами. Обнаружено, что замещение атомов хлора в п-ацетамидохлорциклофосфазенах протекает не столь однозначно как в случае их фенокси-аналогов, при этом существенно возрастает доля межмолекулярных взаимодействий, приводящих к увеличению содержания ди- и трициклических соединений. Все целевые и побочные продукты реакций были охарактеризованы с помощью таких современных методов, как ЯМР  $^{31}\text{P}$  и  $^1\text{H}$  спектроскопии и MALDI-TOF-масс-спектрометрии.

Во втором разделе автор исследует процесс эпоксирирования резорциновых гидроксиарилоксициклотрифосфазенов. Синтез проводили в течение 1 часа в избытке эпохлоргидрина при порционном добавлении мелко измельченного КОН. Исследовано влияние условий реакции (наличие растворителя, избыток эпохлоргидрина) на протекание процесса получения эпоксидных производных. Обнаружено, что в процессе эпоксирирования фосфазеновый цикл остается неизменным, присоединение эпохлоргидрина происходит почти со всем гидроксильными группами, а в случае эпоксирирования смешанных м-фенокси-п-ацетамидофеноксидциклофосфазенов протекает ряд побочных реакций, связанных с раскрытием оксирановых циклов в присутствии ацетамидных групп в фосфазене.

В главе «Экспериментальная часть» приведены характеристики исходных веществ, используемых в реакциях, а так же методики синтеза всех полученных продуктов. В этой же главе описаны методы исследования полученных продуктов. В работе использованы современные методы химического анализа: ЯМР  $^{31}\text{P}$  и  $^1\text{H}$  спектроскопия, масс-спектрометрический анализ (MALDI-TOF), а также определение эпоксидного числа кислотно-основным титрованием.

**В выводах** показаны основные найденные закономерности и решенные цели и задачи представленной работы. Выводы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

Работа характеризуется необходимой для диссертации **научной новизной**. Синтезированы и охарактеризованы современными методами новые феноксихлор- (ФХФ) и п-ацетамидофеноксихлорциклотрифосфазены (АХФ), исследованы различные варианты их получения и разработаны два новых метода синтеза гидроксил содержащих производных на их основе. Установлены оптимальные условия эпоксициклирования полученных гидроксилсодержащих производных реакцией с эпихлоргидрином в избытке последнего в присутствии КОН, получены и охарактеризованы эпоксициклотрифосфазены с эпоксидным числом от 6 до 11. Выявлено протекание побочных реакций при эпоксициклировании смешанных гидрокси-м-фенокси-п-ацетамидофеноксициклотрифосфазенов, приводящих к сшиванию и деструкции образующихся продуктов.

**Теоретическая и практическая значимость** работы состоит в том, что обнаружено отклонение от теории трехмерной полимеризации Флори при реакции резорцина с полученными частично замещенными хлорфосфазенами, что объясняется влиянием стерических факторов. При этом синтезированные новые гидроксил- и эпоксидсодержащие фосфазены могут найти широкое применение при получении различных ограниченно горючих или полностью негорючих полимерных композиционных материалов, например на основе фенолформальдегидных или эпоксидных смол.

Достоверность результатов исследования обеспечивается проведением исследования на основе как известных и опробованных ранее, так и разработанных автором новых методов синтеза арилоксихлорфосфазенов и фосфазенсодержащих эпоксидных смол на их основе, а так же использованием современных методов анализа полученных соединений.

У оппонента нет принципиальных замечаний к диссертации. Можно отменить только некоторые недостатки:

1. В работе нет полноценного обоснования причины использования парацетоамидофенола в качестве реагента для снижения функциональности гексахлорциклотрифосфазена, а образование побочных продуктов при эпексидировании полученных гидрокси-м-фенокси-п-ацетамидофеноксциклотрифосфазенов можно было спрогнозировать на стадии выбора соединений для снижения функциональности.

2. В работе нет полноценного объяснения выбора растворителей при получении синтезируемых веществ и промежуточных соединений. Так, например, один из широко известных растворителей, используемых при замещении атомов хлора исходного фосфазена это ТГФ, которые не используется в данной работе.

3. Из работы не понятен выбор промежуточного соединения ФХФ-2 ( $n = 4,5$ ) для дальнейших исследований и получения эпексидных производных, хотя в нем присутствует много пентазамещенных продуктов, которые будут снижать плотность упаковки образующихся продуктов.

4. Не уделено внимание опробованию полученных фосфазенов в качестве модификаторов эпексидных или фенолформальдегидных смол.

5. В работе на рис. 5 представлены два ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектра одного и того же соединения, полученного при разных условиях реакции, но не объяснено почему в одном случае на спектре присутствует синглет, а в другом триплет.

6. В работе не объяснено почему при синтезе гидрокси-м-фенокси(п-ацетамидофенокси)циклотрифосфазенов реакцию вели в среде кипящего ацетонитрила в присутствии карбоната калия, хотя ранее, на примере феноксихлорциклотрифосфазенов, было обнаружено, что замещение оставшихся атомов хлора на остатки резорцина наиболее полно протекают в смеси пиридин:циклогексан.

7. В тексте литературного обзора и обсуждения результатов встречаются недочеты и опечатки, например несогласованные предложения. Для 16 источников списка литературы не приведены ссылки в тексте диссертации, а сами ссылки в тексте появляются не по порядку.

8. Только 25 из 100 источников списка использованной литературы ссылаются на современные работы, опубликованные за последние 10 лет, при



этом 15 из них являются работами РХТУ им. Д.И. Менделеева, из-за чего современное состояние науки в данной области раскрыто в литературном обзоре не полностью.

Указанные замечания не снижают общей высокой оценки работы, которую с уверенностью можно назвать научным трудом, имеющим научную новизну и практическую значимость в области разработки новых фосфазенсодержащих олигомеров.

Диссертационная работа Зыонга Тьена Нгуена «Синтез и исследование функциональных олигоарилоксициклотрифосфазенов» соответствует паспорту специальности 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и композитов» по формуле специальности: «физико-химические основы технологии получения и переработки полимеров, композитов и изделий на их основе, включающие стадии синтеза полимеров и связующих, смешение и гомогенизацию композиций, изготовление заготовок или изделий, их последующей обработки с целью придания специфических свойств и формы».

Научные положения апробированы I Коршаковской Всероссийской конференции «Поликонденсационные процессы и полимеры» (Москва), 15, 14 и 13 Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2019», «МКХТ-2018», «МКХТ-2017» (Москва) и 24 Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2017» (Москва). Основное содержание диссертации с достаточной полнотой отражено в 3 статьях в рецензируемых научных журналах, две из которых представлены в базах данных Web of Science и Scopus.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Результаты работы могут быть полезны специалистам, работающим в области создания негорючих полимерных композиционных материалов. С работой следует ознакомить АО «Аэрокомпозит», ФГУП «ВИАМ», ОНПП «Технология» и т.п.

В качестве заключения можно сказать, что диссертация Зыонга Тьена Нгуена представляет собой самостоятельную завершённую научно-

квалификационную работу, направленную на разработку новых олигомеров на основе фосфазенового цикла, способных модифицировать существующие и новые эпоксидные и др. связующие для полимерных композиционных материалов.

По актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа «Синтез и исследование функциональных олигоарилоксициклотрифосфазенов» соответствует требованиям п.п.9 – 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года, № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Зьонг Тьен Нгуен – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

Официальный оппонент

Научный сотрудник лаборатории №12

федерального государственного унитарного

предприятия «Всероссийский научно-исследовательский

институт авиационных материалов»,

кандидат химических наук

*Терехов*

Иван Владимирович Терехов

*2.09.2020*

Подпись Терехова И.В. заверяю

ученый секретарь

ФГУП «ВИАМ»



Д.С. Свириденко

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» (ФГУП «ВИАМ»)

Почтовый адрес: 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17

Телефон: +7 499 261-89-32, моб.: +7 915 272 17 31

E-mail: ivan.vl.terekhov@gmail.com