

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Ле Фу Шоана

«СИНТЕЗ МЕТАКРИЛАТСОДЕРЖАЩИХ
ОЛИГОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ АЦИДОГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ В СРЕДЕ МЕТАКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности:

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Кремнийорганические соединения, благодаря своей структуре и ценным, а порой уникальным свойствам, в том числе термостабильности, морозостойкости, устойчивости к атмосферным воздействиям, вот уже на протяжении многих десятилетий привлекают исследователей и находят большое практическое применение. При этом, практическое отсутствие токсичности у полисилоксанов обуславливает их успешное применение и в медицине. Так например, свойства модифицированных метакрилатсодержащими силсесквиоксанами полимерных композиций открывают перспективы их использования в практической стоматологии.

Известно, что введение метакрилатсодержащих силсесквиоксанов в метакриловые композиции осложняется проблемой равномерного распределения модификатора в среде метакрилатов. Одним из решений данной проблемы видится формирование силсесквиоксанных структур непосредственно в среде метакриловых мономеров.

Проведенные ранее исследования показали, что перспективным методом синтеза олигосилсесквиоксанов является ацидогидролитическая поликонденсация. С помощью этого метода на кафедре Химической технологии пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева совместно с ЗАО «ВладМиВа» (г. Белгород) были синтезированы метакрилатсодержащие олигосилсесквиоксаны (ОМССО) на основе γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана (А-174), пока-

завшие эффективность в качестве модификаторов-добавок для стоматологических композиций.

В тоже время все возрастающие потребности химии и технологии высокомолекулярных соединений ставят перед исследователями новые задачи, требующие продолжения исследований в данной области химии.

Целью диссертационной работы Ле Фу Шоана является разработка метода синтеза олигометакрилоксипропилсилсесквиоксанов (ОМССО) ацидогидролитической поликонденсацией мономера А-174, исключающего использование воды в процессе и позволяющего сохранить необходимые строение и состав образующихся олигомеров, а также уменьшающего многостадийность процесса.

В связи с этим представлялось актуальным выявить оптимальные условия ацидолиза мономера А-174 (γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана) или его смеси с фенилтриметоксисиланом в среде метакриловых мономеров; установить состав и строение образующихся метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов и сопоставить полученные данные с параметрами известными для олигомеров, образующихся при гидролитической поликонденсации А-174 или при ацидолизе в массе; оценить эффективность полученных метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов в качестве модификаторов стоматологических полимерных композиций, а также в качестве удлинителей цепей и сшивающих агентов для (мет)акриловых полимеров в массе.

Диссертационная работа Ле Фу Шоана изложена на 126 страницах машинописного текста и содержит: введение (4 страницы), литературный обзор (39 страницы), обсуждение результатов (53 страницы), экспериментальную часть (13 страниц), выводы (2 страницы), список сокращений и условных обозначений (2 страницы), список используемой литературы (10 страниц).

В литературном обзоре рассмотрены и проанализированы результаты опубликованных работ в области олиго- и полиорганосилсесквиоксанов, особое внимание диссертантом уделено олиго- и полиорганосилсесквиоксанам с метакриловыми группами, а также вопросам модификации функциональных

групп в конденсированных олигосилсесквиоксанах; рассмотрены методы синтеза олигосилсесквиоксанов и сделан обзор существующих областей применения метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов. Содержание литературного обзора соответствует тематике диссертационного исследования Ле Фу Шоана.

Диссертантом обобщены данные 104 литературных источников, опубликованные в период с 1954 года по 2016 год, при этом значительное число литературных ссылок датируется 2000-ми годами, что свидетельствует о возрастании в последние годы интереса исследователей к данной области химии на фоне сложившейся стабильной публикационной активности.

На основании проведенного анализа литературы Ле Фу Шоан приходит к заключению, что достигнутые к настоящему времени значительные успехи в области химии полиэдральных функциональных олигосилсесквиоксанов открывают перспективу для продолжения исследований в данной области химии.

Диссертационная работа Ле Фу Шоана представляет собой большое по объему систематическое исследование. Результаты ее подтвердили перспективность выбранного направления исследований, обоснованность его стратегии и методологии.

Наиболее важные достижения автора позволили создать целостное представление о проведенном исследовании и сформулировать основные выводы работы.

В начале своего исследования Ле Фу Шоан установил возможность использования метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов в качестве модифицирующих агентов для полиметилметакрилата, полученного суспензионной полимеризацией метилметакрилата в присутствии полифункциональных метакрилатов. Что показало перспективность продолжения исследований путем осуществления синтеза полифункциональных олигометакрилоксипропилсесквиоксанов (ОМССО) ацидолизом в среде метилметакрилата и других акрилатов.

Диссертантом показана возможность осуществления ацидогидролитической поликонденсации γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана (А-174) в среде метилметакрилата, что позволило Ле Фу Шоану синтезировать олигометакрилоксипропилсилсесквиоксаны (ОМССО). Проведенное изучение их состава и строения показало, что полученные ОМССО подобны получаемым ацидогидролитической поликонденсацией исходного мономера в среде уксусной кислоты, имеют молекулярную массу, находящуюся в интервале 700-4000, и состоят по данным ЯМР ^{29}Si -спектроскопии и лазерной масс-спектрометрии из силоксановых соединений полициклического и полиэдрического строения.

Установлена возможность использования при ацидогидролитической поликонденсации γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана (А-174) в качестве среды и промышленно выпускаемой смеси бисметакрилатов – бисметакрилата дифенилолпропана (Бис-ГМА) и триэтиленгликольдиметакрилата (ТГМ-3), что приводит к образованию олигометакрилоксипропилсилсесквиоксанов (ОМССО) по составу и строению аналогичных получаемым в метилметакрилате. Однако, оказалось, что в данном случае 90 %-ная завершенность процесса ацидолиза достигается при более высокой концентрации силана ($\geq 85\%$). В то время как завершенность процесса ацидолиза γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана (А-174) в метилметакрилате достигает 90 % при содержании силана в смеси 70 мас. %.

Логичным продолжением исследований явилось осуществленное диссертантом изучение возможности использования образцов олигометакрилоксипропилсилсесквиоксанов (ОМССО), синтезированных совместным ацидолизом γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана (А-174) и фенилтриметоксисилана (ФТМС) в среде бисметакрилатов (Бис-ГМА/ТГМ-3), для модификации базовой стоматологической композиции. Диссертантом было исследовано три образца, мольное соотношение А-174 : ФТМС в них составляло: образец I - 1:1; образец II - 1:5 и образец III - 1:0. В результате Ле Фу Шоаном было установлено, что введение всех модификаторов (образцы I – III) увели-

чивает значения разрушающего напряжения при сжатии и микротвердость ненаполненных композиций. При этом оптимальное количество модифицирующих добавок составляет 3÷6 мас. %. В тоже время оказалось, что введение олигомерных образцов I – III в наполненные композиции в количестве 3 мас. % также приводит к повышению механических свойств на фоне уменьшения водопоглощения (в 2-3 раза) и водорастворимости (~ в 3 раза).

Диссертационная работа Ле Фу Шоана является законченным исследованием, выполненным на должном/высоком теоретическом и экспериментальном уровне с использованием современных физико-химических методов исследований, таких как: ЯМР-спектроскопия, лазерная масс-спектрометрия, гель-проникающая хроматография, а также современных методов исследования физико-механических свойств полимерных композиций. Обращает на себя внимание тщательность проработки полученного экспериментального материала, подробное обсуждение ЯМР- и масс-спектров, а также очень полное и подробное описание методик проведенных синтезов, методов исследования полученных олигомеров, методов исследования физико-механических свойств полимерных композиций.

Научные результаты, полученные автором, обладают существенной новизной и представляют интерес для специалистов, работающих, в области высокомолекулярных соединений и в области химии элементоорганических соединений.

Автореферат диссертации изложен на 16 страницах, текст автореферата достаточно полно отражает основное содержание и выводы диссертационной работы, а также публикации по ее тематике.

В качестве замечаний следует отметить следующие:

В литературном обзоре диссертации:

- На стр. 10 диссертант не придерживается единого стиля обозначения: «химически стабильный заместитель (CH₃, Ph, винил.....).
- На стр. 12 механизмы нуклеофильного замещения обозначены S_{N2-Si} и S_{N2}, хотя в химической литературе принято: S_{N2-Si} и S_{N2}.

- На стр. 20 диссертант констатирует: «Полисилсесквиоксаны, полученные ГПК в присутствии оснований имеют на 20⁰С более высокие $T_{ст}$ по сравнению с продуктами, полученными в присутствии кислот». Однако, диссертантом не приводятся никаких известных из литературы объяснений проявления данной закономерности.

- На стр. 44 приводятся следующие сведения из литературного источника 98: «Содержание таких полисилоксановых структур в матрице композита приводит к повышению прочности при изгибе, уменьшает истираемость пломбирочного материала». Представляется уместным в данном случае привести количественные значения изменений указанных параметров в абсолютном либо относительном эквиваленте.

В обсуждении результатов диссертации:

- При сопоставлении значений M_w и M_n с величинами M_n для исследуемых образцов ПММА синтезированных с добавками ОМССО Ле Фу Шоан установил проявление закономерности: $M_n < M_n < M_w$.

При этом данные по значениям M_n приводятся в таблице 2, где дана нумерация по номеру опыта, в то время как данные по значению M_w и M_n представлены в таблице 3, где нумерация осуществляется по номеру образца. Такое различие в нумерации затрудняет понимание и анализ материала.

- В этой же части исследования стр. 50 диссертант не обсуждает характер изменения среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс образцов полиметилметакрилата синтезированных с добавками полифункционального олигометакрилоксипропилсилсесквиоксана (ОМССО) в зависимости от количества добавленного ОМССО.

- На стр. 51, 52 диссертант приводит ЯМР ¹Н спектры исходных алкоксисиланов рисунки 5-7, однако на данных спектрах не указаны значения интегральных интенсивностей сигналов протонов структурных групп, что позволяет убедиться только в наличии данных сигналов на спектрах, но исключает возможность оценки соотношения их интегральных интенсивностей.

- В результате проведенных исследований Ле Фу Шоан установил стр. 79, что ацидогидролитическая поликонденсация γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана (А-174) в среде метакриловых мономеров приводит к образованию олигометакрилоксипропилсилсесквиоксанов (ОМССО) подобных получаемым ацидогидролитической поликонденсацией указанного мономера в среде уксусной кислоты. При этом, из представленного текста работы остается не до конца понятным какими конкретными преимуществами обладает метод получения ОМССО предложенный Ле Фу Шоаном по сравнению с уже существующим.

В экспериментальной части диссертации:

- В разделе 4.1 Характеристика исходных соединений на стр. 100-101 в ряде случаев диссертант использует не верное обозначение показателя преломления: вместо принятого обозначения n_D для трех соединений указано n_d .

- В разделе 4.3.1 Спектральные методы на стр. 106 дейтерированный ацетон обозначен – ацетон- d_6 , однако для данного соединения принято обозначение – ацетон- D_6 .

- В этом же разделе на стр. 106 диссертант использует выражение: «Спектры ЯМР 1H , ^{29}Si снимали.....», считаю более корректным использовать выражение: «Спектры ЯМР 1H , ^{29}Si регистривали.....».

В разделе выводы диссертации и автореферата:

- В выводе №3 Ле Фу Шоан резюмирует: «...наличие в метилметакрилате 0,01÷0,05 мас. % ОМССО позволяет более чем на 50 % повысить молекулярную массу полиметилметакрилата, образующегося при суспензионной полимеризации мономера». Однако, диссертант не конкретизирует, о какой молекулярной массе идет речь.

- В выводе №6 говорится: «При использовании концентрированных растворов ОМССО в смеси бис-метакрилатов в качестве модификаторов базовой пломбирочной композиции установлено, что введение их в количестве 3÷6

мас. % сохраняет неизменными прочность на сжатие и на изгиб». Однако, согласно полученным диссертантом экспериментальным данным (таблицы 19 и 21 диссертации, таблица 6 автореферата) указанные параметры претерпевают изменения, причем в лучшую сторону.

В списке литературы диссертации:

- для литературного источника №72 не указан год публикации.
- при оформлении литературных ссылок на патенты диссертант не указывает номера редакций МПК (международной патентной классификации), соответствующих годам выхода патентов.

Однако эти замечания не касаются существа работы, ни в коей мере не снижают ее научную и практическую значимость и высокую оценку.


Основные положения диссертации опубликованы в 2 отечественных химических журналах, входящих в перечень изданий рекомендованных ВАК РФ, и доложены на международной научной конференции.

Заявленная Ле Фу Шоаном в диссертации «СИНТЕЗ МЕТАКРИЛАТСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ АЦИДОГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ В СРЕДЕ МЕТАКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ» научная новизна является обоснованным фактом.

Считаю, что рецензируемая диссертационная работа Ле Фу Шоана «СИНТЕЗ МЕТАКРИЛАТСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ АЦИДОГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ В СРЕДЕ МЕТАКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой получены новые научные результаты, имеющие существенное значение в области высокомолекулярных соединений. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения» в части синтеза многофункциональных полимеров и композитов, а также в части 2 «Области исследований»: «Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров».

Диссертационная работа выполнена на современном научном уровне, отвечает требованиям пунктов 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (ред. от 29.05.2017), предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Профессор кафедры химии и
технологии элементоорганических
соединений им. К.А. Андрианова
Московского технологического университета
института тонких химических
технологий имени М.В. Ломоносова
доктор химических наук, доцент


Лия Олеговна Белова

Подпись Беловой Л.О.

Удостоверяю

Специалист по кад
Управления кад

Адрес места работы:

119571, г. Москва, пр. Вернадского, 78

belova.lya@inbox.ru

тел. 8(495)246 0555 (доб. 469)

