

## ОТЗЫВ

официального оппонента, ведущего научного сотрудника ГНЦ «ГНИИХТЭОС», кандидата технических наук, Алексеевой Елены Ильиничны на диссертационную работу Елены Юрьевны Шпорта: «Функциональные производные олигомерных фосфазенов и силоксанов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

В последнее десятилетие большое внимание уделяется созданию новых полимерных материалов для медицины, в том числе для стоматологии. Модификация полимерных стоматологических композиций, по терминологии диссертанта – ПСК, является, несомненно, актуальной задачей. В настоящее время в качестве таких добавок используются ненасыщенные олигоорганосилоксаны и фосфазены, заметно улучшающие свойства ПСК. Однако каждый из модификаторов имеет свои недостатки, поэтому поиск более доступных и эффективных модификаторов, сочетающих лучшие показатели указанных типов модификаторов, представляется своевременной и интересной работой, как с химической, так и с практической точек зрения.

Выбор диссертантом для повышения качественных показателей ПСК добавок на основе метакрилатсодержащих линейных фосфазенов закономерен, поскольку наличие метакриловых групп дает возможность создания так называемой монолитной системы, когда в процесс полимеризации вовлечены функциональные группы как основы – ПСК, так и добавки, а имеющиеся в составе модификатора фосфорильные и Р–ОН группы способствуют повышению адгезии стоматологической композиции к зубной ткани, керамике и металлу за счет образования химических связей, также способствуя упрочнению конструкции в целом.

Научная новизна и обоснованность полученных результатов не

вызывают сомнений, выводы полностью соответствуют содержанию диссертационной работы.

Диссертация Е.Ю. Шпорта состоит из Введения, Литературного Обзора, Результатов и их Обсуждения, Экспериментальной Части, Выводов и Списка Использованной Литературы. Общий объем диссертации составляет 154 страницы и содержит 15 таблиц и 37 рисунков.

### Введение

В этом разделе диссертант четко сформулировал цели и задачи научной работы, ее актуальность, определил ее основные направления. Благодаря аргументированно написанному введению, вся последующая работа носит четко структурированный характер.

Литературный Обзор состоит из 8 основных разделов и выводов. Его построение является закономерным и отвечает поставленной цели. Автор, безусловно, выбрал логичное изложение научных работ и патентов по теме диссертации, последовательно освещая научные и практические достижения по каждому из направлений, делая четкие выводы о дальнейших перспективах их развития.

В главе 1.1 «Получение трихлорфосфазодихлорфосфонила» детально описаны все способы его синтеза и проанализированы их преимущества и недостатки. В главе 1.2 освещены превращения трихлорфосфазодихлорфосфонила. Большое внимание уделено гидросилилированию алкенов (глава 1.3), описаны методы получения селсесквиоксанов, в данном случае полиэдральных олигомерных сесквиоксанов (глава 1.4). Логичным продолжением литературного обзора в свете поставленной задачи является глава 1.5, посвященная метакриловым полиорганосилоксанам. Глава 1.6 (Ацидогидролитическая поликонденсация триалкоксисиланов) содержит подробный анализ образования силоксановой связи. Очень информативна Глава 1.7 – Применение олигомерных силоксанов и фосфазенов в стоматологии. В этой главе подробно описаны все недостатки и преимущества данных модификационных добавок.

Выводы из литературного обзора сделаны грамотно. Текст иллюстрируется литературными ссылками, включая статьи в научных журналах, монографии и патенты как ранние, так и появившиеся в последнее десятилетие.

На мой взгляд, можно было бы не включать главу 1.8 – Применение фосфазофосфонилов для экстракции металлов, – поскольку в основном тексте результатов и их обсуждения отсутствуют какие-либо исследования в этой области.

Результаты и их Обсуждение включает 4 раздела, каждый из которых освещает последовательное решение поставленной диссертантом задачи:

– синтез и исследование функциональных органооксифосфазофосфонилов. Диссертантом подобран оптимальный метод получения исходного соединения – трихлорфосфазодихлорфосфонил – далее ТХДФ – для получения функциональных алкоксифосфазофосфонилов. Проведен целый ряд синтезов метакриловых производных на основе кристаллического ТХДФ. Всесторонне, с помощью ЯМР  $^1\text{H}$ - и  $^{31}\text{P}$ -спектроскопии, а также MALDI-TOF масс-спектрологии очень грамотно описаны состав и строение полученных продуктов. Наглядно показано, что изменением типа растворителя и соотношения исходных веществ можно регулировать состав метакрилатсодержащих фосфазофосфонилов.

– синтез арилоксифосфазофосфонилов. Как указывает диссертант в литературе очень мало работ, посвященных этому классу соединений. Поэтому данная часть работы представляется весьма ценной. Автором синтезировано и охарактеризовано 3 пентазамещенных фосфазофосфонилов, 2 из которых представляют собой белые кристаллические вещества.

– тетраалкоксипроизводные фосфазофосфонилов представляют также несомненный интерес в качестве модифицирующей добавки. В этой части диссертант вновь продемонстрировал очень хорошее владение, как тонким синтезом, так и способностью точного интерпретирования его результатов с

помощью современных методов анализа. Впечатляет объем синтетической работы.

— следующая глава, как и следовало ожидать, посвящена кремнийсодержащим органофосфозонофосфонатам. Высокая эффективность введения в ПСК метакрилатсодержащих кремнийорганических олигомеров послужила отправной точкой для создания перспективных олигосесквиоксидов, содержащих линейные фосфозонофосфонильные фрагменты, содержащие Р-ОН и Р=О группы. Синтез осуществляли в 2 стадии, первая из которых гидросилилирование, а вторая — совместный ацидолиз продукта первой реакции и  $\gamma$ -метакрилоксипропилтриметоксисилана. Работа проведена очень тщательно. Для получения достоверных результатов автором дополнительно была исследована модельная реакция ацидолиза фосфозонофосфонатов. Найдены оптимальные соотношения  $\gamma$ -метакрилоксипропилтриметоксисилана и уксусной кислоты и описаны предполагаемые структуры олигомеров, которые очень хорошо подтверждены масс- и кремниевыми спектрами. Логическим продолжением вышеописанных стадий работы является синтез олигомерных триэтоксилсодержащих фосфозонофосфонатов реакцией гидросилилирования, как одной из самых надежных и высокоэффективных реакций получения гибридных олигомеров и полимеров. Диссертант использует современный тип катализатора гидросилилирования, тем самым, обеспечивая хорошую воспроизводимость процесса. Обсуждение возможности протекания реакции отщепления водорода при взаимодействии силана с амином (Si-H и N-H) описано грамотно и подкреплено данными анализа. Одновременно показаны способы подавления этого нежелательного процесса.

Автором изучен совместный ацидолиз триэтоксилсилансодержащих фосфозонофосфонатов (СЭФ) с  $\gamma$ -метакрилоксипропилтриметоксисиланом. Варьируя соотношение компонентов реакции, удалось получить фосфазенсодержащие

олигосесквиоксаны ОСЭФ-1 и ОСЭФ-2 различного молекулярного веса. Методами ГПХ и спектроскопии вполне достоверно подтверждены как содержание искомым продуктов, так и строение. Справедливо указывается на стерический эффект от введения объемных арилоксифосфазофосфонильных групп, затрудняющих конверсию алкоксигрупп и конденсацию образующихся силанольных групп.

Заключительная Часть – Применение функциональных олигофосфазофосфонилов представляет особый интерес, т.к. является квинтэссенцией всей работы. В таблице 14 приводятся составы добавок М1, М2 и М3, представляющих собой метакрилатпроизводные, полученные алкоголизом трихлорфосфазодихлорфосфонила  $\beta$ -гидроксиэтилметакрилатом. Эти 3 композиции были исследованы в качестве модификаторов ПСК. Приведенные в таблице 15 физико-механические и физико-химические характеристики явно указывают на эффективность применения модификаторов М1–М3. Экспериментально показаны оптимальные количества добавок, позволяющие добиться максимально высоких показателей. На основании проведенных исследований выявлено преимущество добавки М-1. При введении 5 % М-1 достигается максимальное значение разрушающего напряжения при сжатии и изгибе, а также высокий уровень микротвердости и адгезии и низкий – водопоглощения и водорастворимости.

Очевидно, автору не удалось провести экспериментальную работу по исследованию поведения синтезированных олигомерных триэтоксилсодержащих фосфазофосфонилов в качестве добавок ПСК, что, как представляется, полностью бы соответствовало поставленной задаче.

В Результатах и их Обсуждении очень профессионально используются современные методы анализа, автор отлично владеет графическими программами. Приведенные таблицы отражают большой объем проделанной работы. Процесс поиска оптимальных решений изложен четко, поэтому

можно без труда проследить, каким образом выстраивается концепция получения заданного результата.

Экспериментальная Часть написана в традиционной манере и не вызывает сомнений в тщательности проведенной работы. Приводятся описания синтеза используемых компонентов со всеми данными, отражающими их характеристики. Как уже указывалось выше, автор прекрасно владеет спектральными методами анализа, гельпроникающей хроматографией, что также отражено в экспериментальной части.

Выводы полностью соответствуют поставленной задаче и согласуются с проведенными исследованиями.

Конечно, в тексте присутствуют стилистические ошибки, некоторые сокращения затрудняют восприятие, есть ряд неточностей в описании работ, приведенных в литературном обзоре, о чем автору будет указано отдельно. Однако все указанные недостатки никоим образом не умаляют достоинств работы.

В качестве пожелания хотелось бы предложить продолжить эту работу и предпринять попытку завершить исследование новых модификаторов на основе кремнийсодержащих органооксифосфазофосфониллов.

Автореферат в полной мере отражает основное содержание, научную новизну, практическую значимость, выводы и другие ключевые моменты диссертации.

Основные результаты диссертации отражены в 7 научных работах, из них 2 публикации в изданиях, рекомендованных ВАК, и 5 в материалах международных и всероссийских конференций.

Научные результаты работы могут быть использованы в исследовательских институтах и вузах России (ГНИИХТЭОС, ИНЭОС РАН, ОАО «Институт пластмасс им. Г.С. Петрова», МИТХТ им. М.В. Ломоносова, ЗАО «ВладМиВа» г. Белгорода, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук и др.).

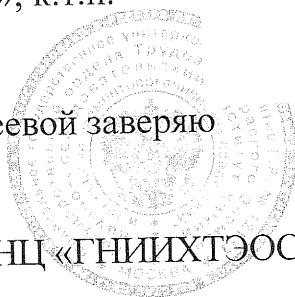
Диссертационная работа Шпорта Елены Юрьевны «Функциональные производные олигомерных фосфазенов и силоксанов» по научной новизне, актуальности, обоснованности научных результатов, формулировок целей полностью соответствует формуле и области исследования паспорта специальности, по которой работа представлена к защите – 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения. Работа является законченным научным исследованием и по своему содержанию отвечает всем требованиям пунктов 9 – 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, и паспорту заявленной специальности, а ее автор Елена Юрьевна Шпорта заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Ведущий научный сотрудник  
ГНЦ «ГНИИХТЭОС», к.т.н.

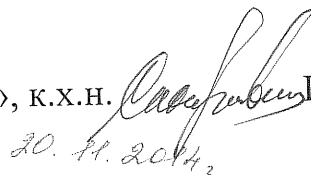


Е.И. Алексеева

Подпись Е.И. Алексеевой заверяю



Ученый секретарь ГНЦ «ГНИИХТЭОС», к.х.н.



Г.Б. Сахаровская

20.11.2014

ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС», 111123, г. Москва, ш. Энтузиастов, 38

тел./факс. 495-673-72-10

e-mail: [alexelena3@yandex.ru](mailto:alexelena3@yandex.ru)