

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
«МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ
ПЛОМБИРОВОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ
ОЛИГОСИЛОКСАНАМИ И ОЛИГОФОСФАЗЕНАМИ»

Четвериковой Анастасии Ивановны

на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности
05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов

Областью исследований, представленной в диссертационной работе Четвериковой А. И., является разработка рецептур и технологии изготовления полимерных композиций стоматологического назначения (пломбировочных композитов). При этом целью является улучшение комплекса технологических и эксплуатационных характеристик стоматологических композитов, в частности механической прочности и адгезионных свойств, исследование путей их регулирования. В качестве основного направления работы было выбрано исследование модификации ненаполненных и наполненных полимерных стоматологических композитов новыми функциональными олигомерами (олигоорганоксифосфазенами и олигосилсесквиоксанами). Нельзя не согласиться с диссертантом в том, что эта цель является актуальной, так как ее достижение обеспечивает улучшения здоровья и качества жизни людей.

Следует отметить, что данная диссертационная работа является продолжением и развитием исследований по разработке новых функциональных олигомеров в РХТУ им. Д.И. Менделеева, который является одним из лидеров в данной области.

Диссертация Четвериковой А. И. состоит из введения, обзора литературы с обоснованием выбранного направления работы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка используемой литературы и приложения. Диссертация изложена на 137 страницах

машинописного текста, включающего 20 рисунков, 9 схем, 14 таблиц. Список использованной литературы содержит 99 наименований, значительная часть из которых издана за последние 5 лет.

Во введении обоснован выбор цели и задачи диссертационной работы, формулируются степень разработанности темы и ее актуальность.

В литературном обзоре достаточно полно представлена информация, касающаяся основных направлений исследований в области получения полимерных композитов стоматологического назначения. Основное внимание уделено описанию современных видов фотоотверждающихся полиорганоксифосфазенов и олигосилсесквиоксанов олигомеров (линейных алкоксифосфазофосфилоф, карбоксисодержащих основе арилоксициклотрифосфазенов, фенилметакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов, фосфазенсодержащих олигометакрилат-силсесквиоксанов) и полимерных композитов на их основе, используемых для восстановления и протезирования зубов. Подробно анализируются требования к стоматологическим полимерным композитам и их недостатки, а также пути их модификации функциональными олигомерами с целью улучшения комплекса адгезионных, прочностных и других характеристик.

Вторая глава диссертации посвящена обсуждению результатов материаловедческих исследований автора в области модификации указанных выше связующих и полимерных композитов на их основе. Работа выполнена добротнo и доведена до практических результатов. В первой части этого раздела основное внимание уделено вопросам синтеза новых полиорганоксифосфазенов и олигосилсесквиоксанов с заданной структурой молекул. Для структурных исследований сложных по составу функциональных олигомеров использовались разнообразные методы исследования структуры: ЯМР спектроскопии, матричной лазерной десорбционной ионизационной масс-спектрометрии, гелепроникающей хроматографии, определение бромного и кислотного чисел. Сопоставление экспериментальных результатов с расчетными данными позволило автору с

достаточной точностью охарактеризовать химический состав и структуру синтезированных олигомеров, выбрать оптимальные варианты их синтеза.

Вторая часть этой главы посвящена рецептурным вопросам, связанным с созданием модифицированных стоматологических ненаполненных и наполненных полимерных композитов. Представляют интерес данные о влиянии модификации базовой полимерной композиции (на основе смеси триэтиленгликольдиметакрилат (ТГМ-3) и бисфенолдиглицидилметакрилат (бис-ГМА)) синтезированными автором функциональными олигомерами. Исследовано влияние модифицирующих добавок функциональных олигосилоксанов, олигофосфазенов и смешанных силоксанфосфазенов на механические и физико-химические характеристики полимерных пломбировочных стоматологических композитов на основе базовой смеси олигометакрилатов. Установлена связь состава модифицированных композиций с их технологическими характеристиками: вязкостью, технологической усадкой при отверждении олигомеров и чувствительностью к фотоотверждению, и эксплуатационными характеристиками отвержденных модифицированных композитов: адгезионной прочностью, микротвердостью, прочностью при сжатии и изгибе, модулем упругости, коэффициентом термического расширения, водопоглощением, миграцией мономера в модельную среду (воду) и токсикологией.

Автором доказана высокая эффективность добавок органооксифосфазофосфониллов с 4-5, а также метакрилоксирадикалами карбоксилатсодержащих органооксицикло-трифосфазенов в повышении адгезионной прочности к тканям зуба и металлу. Использование модифицированных ими композитов возможно без применения адгезива. Использование добавок фенилметакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов, а также олигосилсесквиоксанов с органооксицикло-трифосфазеновыми группами в связанных с атомами кремния боковых радикалах позволило автору существенно повысить прочность композитов при сжатии и изгибе.

Эти исследования позволили автору выбрать составы модифицированных многофункциональными (гибридными) олигомерными добавками полимерных композиций и получить на их основе стоматологические материалы с высокими адгезионными и прочностными характеристиками, превышающими характеристики отечественных и зарубежных аналогов. В результате предложенная технология была реализована автором в промышленных условиях, что подтверждается соответствующими протоколами.

Далее описываются объекты и методы исследований, что несколько необычно, но, вероятно, может быть объяснено тем, что в этой «Экспериментальной части» приводятся уже оптимизированные автором технологические параметры синтеза модифицирующих функциональных олигомеров. Достаточно подробно описаны характеристики исходных соединений, методики получения (подготовки компонентов, синтеза и очистки продукта) всех исследованных функциональных олигомеров, использованных далее для модификации полимерных композитов. Обоснован выбор в качестве объекта модифицирования базовой стоматологической полимерной композиции и технологии совмещения компонентов. Достаточно подробно описаны методики, использованные для исследования химической структуры синтезированных автором функциональных полиорганоксифосфазенов и олигосилсесквиоксанов и физико-механических свойств модифицированных ими полимерных композитов.

В Приложении приведены протоколы испытаний нескольких промышленных стоматологических полимерных материалов различного назначения (фиксации протезов, пломбирования и реконструкции зубов), разработанных автором, подтверждающие пригодность их применения в стоматологии.

Следует отметить, что выбранные автором объекты и методики исследования достаточно полно характеризуют исследуемые полимерные системы и результаты являются достоверными. Рассматриваемая

диссертационная работа является законченной научной работой, в которой содержится решение задач в области технологии получения стоматологических полимерных композитов с заданными свойствами. В ней даются конкретные рекомендации по внедрению результатов исследований, защищенных патентом, что очень важно для технологической диссертационной работы. Участие автора подтверждено публикациями и протоколами.

Однако, по моему мнению, следует отметить некоторые недостатки изложения диссертации:

- изложение научной новизны требует более глубокого раскрытия научных достижений автора, было бы полезно более подробно описать механизмы влияния модифицирующих функциональных олигомеров, синтезированных автором, на свойства полимерных композитов;
- некоторые результаты требуют дополнительного объяснения, например, влияние природы функционального олигомера на адгезионную прочность и значительное падение микротвердости композитов при больших содержаниях функциональных олигомеров, в том числе вводимых для упрочнения олигосисесквиоксанов (СС-4 и СС-2);
- хотелось бы видеть больше информации о влиянии технологических параметров на структуру и свойства модифицированных полимерных композитов;
- первый вывод не конкретизирован.

Можно отметить некоторые неточности и опечатки в изложении материала (замечу, что в автореферате большинство этих опечаток исправлено). Так, например: на с.с. 18 и 19 вместо единиц вязкости Па·с написано МПа·с; на с. 20 в табл. 1 приведены отрицательные значения усадки, то есть вместо усадки наблюдается «расширение»; на с. 15 указано, что «соединение реставрационного материала с твердыми тканями обусловлено в первую очередь за счет механической задержки с участками пор и шероховатостью их поверхности», это не так; на с. 59 в схеме реакций (5)

некорректно ставить коэффициент «б» перед NOR; на с. 60 в табл. 3 в столбце «Кислотное число» отсутствует знаменатель, заявленный в сноске** («вычисленные значения»); на с. 91 заявлено, что большинство стоматологических композитов, являются «анизотропными материалами», но при использовании не волокнистых наполнителей причиной анизотропии является не состав, а условия формирования композита; на с. 98 в табл. 12 размерность модуля упругости не может быть МПа, нужно писать ГПа.

В тексте диссертации (особенно в разделе «Литературный обзор» встречаются «шероховатые» выражения такие, как: «анализируя данные, стало возможным...» (с. 20), «причинами усадки являются: микроподтекание, краевое окрашивание, вторичный кариес...» (с. 13), «для группирования наиболее идеализированных свойств композитов...» (24).

Однако указанные выше недостатки не являются, по моему мнению, принципиальными и подвергающими сомнению новизну, достоверность и практическое значение полученных автором результатов. Разработанные автором рецептуры модифицированных стоматологического композитов и технологические решения не только имеют большое практическое значение, но и успешно реализованы на производстве при участии автора на опытном экспериментальном заводе ЗАО «ВладМиВа» и защищены патентом.

Диссертация хорошо иллюстрирована и соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание степени кандидата технических наук. Работа прошла апробацию на научно-технической конференции с международным участием. Автореферат (в котором хотелось бы видеть больше рисунков) и публикации (4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК и 1 патент) достаточно полно раскрывают содержание диссертации.

Диссертация Четвериковой А. И. соответствует паспорту специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов:

по формуле специальности (п. 1, 2 и 3), так как в ней рассматриваются:

- Полимеры синтетические, включающие гетероцепные и элементосодержащие, полученные по цепным и ступенчатым реакциям поликонденсации, полиприсоединения, полимеризации (п. 1);
- Физико-химические основы технологии получения и переработки полимеров, композитов и изделий на их основе, включающие стадии синтеза связующих, смешение и гомогенизацию композиций, изготовление заготовок или изделий (п. 2);
- Исследование физико-химических свойств материалов на полимерной основе, молекулярно-массовых характеристик, коллоидных свойств системы полимер-наполнитель в зависимости от состава композиций и их структуры (п. 3).

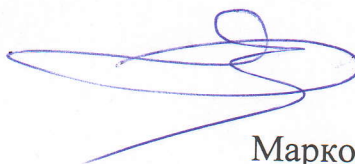
по области исследований (п.п. 1 и 2), так как в ней исследуются:

- Полимеры синтетические, получение исходных веществ и их анализ, разработка рецептуры, процессы синтеза (п. 1);
- Полимерные материалы и изделия, получение композиций, прогнозирование свойств, фазовые взаимодействия, исследования в направлении прогнозирования состав-свойства (п. 2).

Таким образом, несмотря на указанные замечания, диссертационная работа Четверикова А. И. соответствует требованиям к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842), так как она является научной квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны и внедрены новые научно обоснованные технологические разработки по реализации технологических процессов синтеза функциональных олигомеров и получения медицинских стоматологических композитов. Автором решены научные и практические задачи, имеющие значение для развития полимерного материаловедения, имеющие большое значение улучшения здоровья и качества жизни людей. Поэтому

автор рассмотренной диссертации Четверикова Анастасия Ивановна заслуживает присвоения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

Официальный оппонент,
Доктор технических наук, профессор
кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных
композитов ФГБОУ ВО «Московский технологический университет»
(Институт тонких химических технологий)



Марков А.В.

Марков Анатолий Викторович
119571, Москва, пр. Вернадского, 86
тел. 8(495)246-0555 (доб.441),
e-mail: markov@mirea.ru

Подпись профессора Маркова А.В. заверяю

Начальник
Управления кадров

