

## ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу  
Четвериковой Анастасии Ивановны

«Модификация полимерных стоматологических пломбировочных композитов функциональными олигосилоксанами и олигофосфазенами», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и композитов».

Диссертационная работа Четвериковой А.И. посвящена разработке новых стоматологических композитов с улучшенными физико-химическими и механическими свойствами модификацией известных материалов различными функциональными олигосилоксанами, олигофосфазенами и олигосилоксанфосфазенами. Работа является продолжением многолетних фундаментальных исследований в области химии олигофосфазенов и олигосилоксанов, проводимых на кафедре химической технологии пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева. В то же время данная диссертация носит ярко выраженный прикладной характер.

Известно, что полиорганоксифосфазены являются эффективными добавками к стоматологическим композициям, улучшая их адгезию к стали и зубной ткани. Поэтому представленные в данной работе новые данные по синтезу и применению линейных алкоксидифосфазодифосфонилов, карбоксилсодержащих арилоксициклотрифосфазенов, а также смешанных олигосилсесквиоксанов и фосфазенсодержащих олигометакрилатсилсесквиоксанов в качестве модификаторов базовых стоматологических композиций являются весьма важными в практическом плане. В то же время, выявление влияния на эксплуатационные свойства композиций количества, природы, строения и структуры модификатора представляет значительный теоретический интерес.

В данной диссертации были разработаны и испытаны новые модифицированные органо-неорганические гибридные пломбировочные материалы.

Диссертационная работа изложена на 137 страницах, включает введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы, список литературы и 6 приложений. Она содержит 20 рисунков, 9 схем и 14 таблиц. Библиография представлена 99 ссылками.

Название работы полностью отражает содержание диссертации. Во введении обоснованы актуальность темы исследования, его новизна, а также теоретическая и практическая значимость.

Литературный обзор изложен на 50 страницах и состоит из семи разделов, в которых кратко рассмотрены классификация современных стоматологических материалов и предъявляемые к ним требования. Описаны используемые для получения этих материалов мономеры, олигомеры и модифицирующие добавки, проанализированы их преимущества и недостатки.

Представленные в литературном обзоре данные дают достаточно полное представление о проблеме, решению которой посвящена диссертация.

В обсуждении результатов автор приводит оригинальные данные по разработке модифицированных функциональными олигофосфазенами и олигосилоксанами композитов, исследованию их адгезионных и физико-механических характеристик.

Указанный раздел диссертации состоит из двух частей. Первая часть посвящена синтезу используемых для модификации разрабатываемых композиций функциональных линейных алкоксидифосфазодифосфонатов, карбоксилсодержащих арилоксициклотрифосфазенов, а также смешанных олигосилсесквиоксанов и олигометакрилатсилсесквиоксанов с фосфазеновыми фрагментами.

Во второй части рассмотрены результаты модификации полимерных композиций функциональными олигофосфазенами и олигосилоксанами. Было отмечено существенное улучшение эксплуатационных свойств базовой стоматологической композиции при введении в нее незначительных количеств функциональных олигосилоксанов, олигофосфазенов и

смешанных силоксанфосфазенов. Так, введение в базовую композицию от 10 до 15 масс.% органооксифосфозофосфонилатов приводило к повышению в 7 раз адгезии к тканям зуба и примерно в 10 раз к металлу, а пятикратное увеличение адгезионных показателей базовой композиции наблюдалось автором при ее модификации 7 масс.% карбоксилатсодержащих органооксициклотрифосфазенов.

При изучении механических свойств новых композиций автором было показано, что композиты, включающие 10 масс. % фенилметакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов, имеют на 10% большую прочность на сжатие и изгиб по сравнению с ныне используемыми метакрилатсодержащими олигосилсесквиоксанами.

В то же время было показано, что введение в базовую композицию 5-10 масс.% олигосилоксанфосфазенов незначительно повышает прочностные характеристики, слабо влияет на адгезию к тканям зуба и металлу, но в 2-3 раза понижает чувствительность к внешнему освещению. Это делает модифицированные композиции более удобными при их использовании.

Разработанные в рамках диссертации полимерные стоматологические материалы по основным показателям значительно превосходят требования ГОСТ Р 51202-98, находятся на уровне или превосходят соответствующие композиты зарубежных фирм (Degussa, Dentsply, Германия) и PANAVIA21 (KURARAY, Япония).

В экспериментальной части диссертант описывает методики получения исследуемых олигомеров и композиций, а так же используемые в работе методы исследования.

Выводы, сделанные по результатам работы, обоснованы, полностью соответствуют поставленным целям и задачам. Научные результаты диссертации были использованы при серийном выпуске модифицированных композиционных материалов «Дентлайт», «Компоцем» и «Компофикс», которые в настоящее время сертифицированы и серийно выпускаются на опытно-экспериментальном заводе ЗАО «ОЭЗ ВладМиВа» г. Белгород.

Надежность и достоверность результатов диссертационной работы Четвериковой Анастасии Ивановны не вызывают сомнений. Они подтверждены весомым экспериментальным объемом работы.

При этом по диссертации Четвериковой Анастасии Ивановны имеются следующие замечания:

1. В разделе «Механические характеристики модифицированных полимерных стоматологических композиций» графики прочности сжатия и микротвердости в зависимости от количества модификатора имеют экстремум, однако автор никак не поясняет подобный факт.

2. В разделе «Водопоглощение и водорастворимость» приведены зависимости, в соответствии с которыми водопоглощение композиций уменьшается с увеличением содержания в них модификаторов КФ и ЛФ с гидрофильными кислотными группами, которые должны были бы способствовать водопоглощению. Это явление диссертант также никак не комментирует.

3. В разделе «Чувствительность к внешнему освещению модифицированных композиций» автор делает вывод о том, что большое содержание циклофосфазеновых радикалов в модификаторе СФ-1 способствует понижению устойчивости к внешнему освещению, однако, модификатор КФ-2 также содержит циклофосфазеновые радикалы, но при этом устойчивость композиций на его основе к освещению ниже, чем у базовой. По-видимому, данная проблема требует дальнейшего углубленного изучения.

4. В работе отсутствуют исследования некоторых свойств полученных модифицированных композиций, а именно: эстетичности реставрации, полируемости, цветовой стабильности и рентгеноконтрастности.

5. В автореферате и диссертации замечены многочисленные досадные опечатки, синтаксические ошибки и неудачные выражения, которые затрудняют чтение работы. Так, например, на стр.3 автореферата читаем: «...жидкости, совместимую с базовой композицией». Там же, на стр.8 автор

использует термин «равномольная смесь» вместо общеупотребительного термина «эквимольная смесь», а на стр.12 первое предложение заканчивается словами «композитов марки» без указания этой самой марки. В последнем выводе на стр.15 автореферата читаем: «...материалы...выпускаются на опытно-экспериментальный заводе», вместо «выпускаются на опытно-экспериментальном заводе».

В экспериментальной части диссертации автор описывает синтез олигомеров в уникальном приборе – «трехгорлой колбе, состоящей из обратного холодильника и мешалки» (стр.104), отгоняет низкокипящие продукты на «роторно-вакуумном испарителе» и сушит вещество в «вакуумно-вытяжном шкафу» (стр.106) вместо того, чтобы синтезировать в «колбе с обратным холодильником и мешалкой», отгонять «в вакууме на роторно-пленочном испарителе» и сушить в «вакуумном сушильном шкафу». Наконец, на стр.107 диссертации автор рассчитывает величины химических сдвигов и константы спин-спинового взаимодействия «интеграционной подгонкой», хотя лучше было бы сказать: «методом итераций».

Не ясно, как автор регистрировала спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  на частотах 360 и 145 MHz, если указанный в экспериментальной части спектрометр Bruker СХР-200 работает на частотах 200 и 81 MHz, соответственно. Возможно, марка спектрометра указана неверно и это был, например, Bruker AM-360.


Однако указанные замечания не снижают ценности представленной соискателем работы и носят характер пожеланий.

Основные положения диссертационной работы опубликованы в печати. Автореферат отражает содержание диссертации.

Не вызывает сомнения, что диссертация Четвериковой А.И. по своей актуальности, научной новизне и практической значимости полученных результатов, а также по объему и уровню выполнения полностью соответствует требованиям ВАК РФ (п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней»), предъявляемым к кандидатским диссертациям и

паспорту заявленной специальности (пункт 2 формулы специальности, пункт 2 области исследования), а ее автор, безусловно, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06. – Технология и переработка полимеров и композитов.

Кандидат химических наук,  
начальник лаборатории  
ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС



Е.А. Монин

Подпись Е.А. Монины удостоверяю:  
ученый секретарь,  
кандидат химических наук



Г.Б.Сахаровская