

«УТВЕРЖДАЮ»

ВРИО директора института  
нефтехимического синтеза  
имени А.В. Топчиева РАН,  
д.х.н., профессор РАН

А.Л. Максимов

2017 г.



## ОТЗЫВ

ведущей организации

на диссертацию 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.

Полисилоксаны приобретают все возрастающее значение в различных областях химической технологии в связи с наличием у них ценного комплекса свойств, таких как термо- и морозостойкость, повышенные диэлектрические характеристики, хорошая совместимость с биологическими тканями и др.

Особый интерес представляют функциональные олигомерные силоксаны, которые находят применение как для синтеза новых полимеров, так и для модификации существующих. Среди наиболее эффективных олигомерных силоксановых модификаторов оказались метакрилатсодержащие силсесквиоксаны, синтезируемые гидролитической поликонденсацией  $\gamma$ -метакрилоксипропилтриметоксисилана (А-174). Введение до 10 масс. % этих олигомеров в полимерные пломбирочные



стоматологические композиции значительно улучшает механические и физико-химические характеристики указанных композиций.

Следует признать оригинальным решение автора диссертации синтезировать олигометакрилатсилсесквиоксаны (ОМССО) в среде исходных для получения композиций бисметакриловых эфиров по двум причинам: это, во-первых, исключение трудоемкой стадии гидролитической поликонденсации А-174, а, во-вторых, исключение стадии совмещения высоковязкого модификатора ОМССО с исходными бис-метакрилатами с трудноконтролируемой однородностью распределения компонентов.

Вполне обоснованным представляется первый раздел диссертации по влиянию добавок ОМССО и смеси бис-метакрилатов как удлинителей цепи на процесс полимеризации модельного метилметакрилата.

Основной результат этой части диссертации – установление граничных условий образования геля (0,5–0,15 масс.% сшивающих агентов), повышение на 20–40°C температуры текучести предгелевого ПММА и наличие, в отличие от чистого ПММА, четко выраженного эластического состояния в интервале температур 140–180°C. Установление факта существенного влияния малых добавок полифункциональных олигоакрилатов на свойства полиметилметакрилата позволило автору перейти к основной части исследования – синтезу ОМССО в среде метакриловых мономеров – метилметакрилата, как модельного мономера, и в базовой смеси бис-метакрилатов, используемой в производстве композиций.

На основании результатов исследования ацидолиза А-174 в среде метакрилатов диссертант выявил последовательное изменение характера ЯМР  $^{29}\text{Si}$  спектров по мере повышения концентрации силана и увеличения продолжительности процесса. В частности, установлено полное исчерпание силанольных групп и формирование сложной смеси силоксановых олигомеров, состав которых убедительно доказан методом MALDI-TOF масс-спектрометрии. Несмотря на сложный характер масс-спектров, в случае синтеза, как в метилметакрилате, так и в смеси бис-метакрилатов,



образуются близкие по строению олигомеры циклической, цикло-линейной, полициклической и полиэдрической структуры. Примечательно, что индивидуальные силсесквиоксанные соединения  $T_3-T_{12}$  в продуктах ацидолиза обнаруживаются в незначительных количествах, хотя предшествующие им соединения с недоциклизованными звеньями проявляются на MALDI-спектрах довольно отчетливо.

Значительные сложности пришлось преодолеть диссертанту при анализе состава продуктов совместного ацидолиза А-174 и фенилтриметоксисилана. Оказалось, что положения сигналов атомов кремния, связанных с пропильными и фенильными радикалами, на ЯМР  $^{29}\text{Si}$  спектрах олигомеров существенно различаются. Это вкупе с данными лазерной масс-спектрометрии позволило предложить вполне достоверные брутто-формулы соединений, образующих олигомерные смеси (табл. 13–15 и 17).

По этому разделу диссертации, несмотря на общий положительный результат, можно указать на отсутствие данных по влиянию количества уксусной кислоты на процесс ацидолиза: ссылка на установленное ранее оптимальное соотношение кислота : силаны 2:1 относилась к блочному процессу, в котором не было разбавителя – метакрилового мономера.

Вероятно, при большем избытке уксусной кислоты завершенность процесса могла бы быть существенно выше. Не находит также объяснения факт достижения максимальной степени завершенности реакции ацидолиза при различной концентрации силана – при 80% MMA и при 90%-ной в смеси бис-метакрилатов.

Вполне обоснованным представляется выбор автором для модификации базовой стоматологической композиции, выпускаемой в настоящее время, именно продуктов сополиконденсации  $\gamma$ -метакрилоксипропил- и фенилтриметоксисиланов, так как реализация всех метакриловых групп в гомоолигомере при образовании сетчатой структуры в процессе отверждения невозможна, да в этом и нет необходимости.



Для модификации были использованы концентрированные растворы (~70%) ОМССО в смеси бис-метакрилатов, которые вводили в основную массу этих сомономеров в количестве до 10 масс. %.

Как видно из приведенных табл. 19, 20 и на рис. 29 данных, введение 3 мас. % концентратов ОМССО, что в пересчете на чистый олигосилоксан соответствует содержанию последнего в композите около 2 масс. %, приводит к увеличению прочности на сжатие ненаполненных композиций до 40%, а микротвердости на 30–35%. При наполнении эти показатели также растут (табл. 21) в сравнении с композитами, модифицированными ОМССО, синтезированными гидролитической поликонденсацией.

Однако главным преимуществом отвержденных модифицированных композиций является их улучшенная водостойкость, характеризуемая пониженными значениями водопоглощения (~ в 2 раза) и водорастворимости (в 2–3 раза).

Можно согласиться с предположением автора на стр. 99 диссертации в том, что достигнутое улучшение всех основных характеристик отвержденных композиций при значительно меньшем содержании модификатора (2–3 масс. % вместо 5–7 масс. % в случае отдельно синтезированного ОМССО обусловлено более дисперсным распределением в среде бис-метакрилатов олигосилсесквиоксана, задаваемым уже при синтезе. Это заключение представляется логически обоснованным, хотя и требует дополнительного подтверждения.

В качестве замечания необходимо указать на ошибочное написание предполагаемых брутто-формул олигомеров в таблицах 13–15 и 17 в виде дикатионов с  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}_2^+$ : очевидно к массе предполагаемого соединения могут быть присоединены два атома водорода в высокотемпературном поле факела при ионизации, или, что предпочтительнее, эта разница в 1–2 а.е.м. обусловлена включением в структуру 1–2 изотопов элементов, атомная масса которых больше на единицу.



В целом диссертация Ле Фу Шоана является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная научная задача – разработан новый метод синтеза метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов ацидолизом  $\gamma$ -метакрилоксипропилтриметоксисилана и его смесей с фенилтриметоксисиланом в среде метакриловых мономеров, с использованием ЯМР-спектроскопии и лазерной масс-спектрометрии установлен состав и строение этих олигомеров, выявлена их высокая эффективность как модификаторов полимерных стоматологических пломбирочных композиций с улучшенными механическими и физико-химическими характеристиками.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения» в части синтеза многофункциональных полимеров и композитов, а также в части 2 области исследования «Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров».

Диссертация оформлена согласно требованиям, содержание автореферата и опубликованные труды отражают основные результаты и выводы. Ее результаты можно рекомендовать для практического использования в ГНЦ ГНИИХТЭОС, ИНЭОС РАН, ВИАМ и ЗАО «ВладМиВа», г. Белгород.

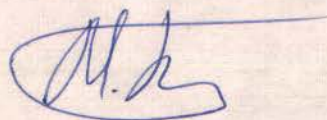
Рецензируемая диссертация соответствует требованиям пунктов 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 29.05.2017 № 650), предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор диссертации, Ле Фу Шоан, безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Отзыв подготовлен доктором химических наук Бермешевым Максимом Владимировичем.



Отзыв рассмотрен и одобрен на коллоквиуме лаборатории кремнийорганических и углеводородных циклических соединений ФГБУН Института нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук, протокол №05 от 01.08.2017.

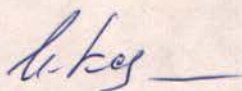
Доктор химических наук, заведующий лабораторией кремнийорганических и углеводородных циклических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН



Бермешев М.В.

Подпись доктора химических наук, заведующего лабораторией Максима Владимировича Бермешева удостоверяю,

ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН,



И.С.Калашникова

Адрес: 119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 29, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН.

Тел.: 8(495)647-59-27 доб. 3-01.

e-mail: bmv@ips.ac.ru