

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА
РХТУ.05.04 им. Д.И. Менделеева
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета
от 18 октября 2021 г. № 5

О присуждении ученой степени кандидата химических наук Нгуену Вану Туану, представившему диссертационную работу на тему «Синтез и превращения amino- и метакрилатсодержащих олигоорганосилсесквиоксанов» по научной специальности 02.00.06 Высокомолекулярные соединения.

Диссертация принята к защите 14 сентября 2021 г., протокол № 2 диссертационным советом Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 19 человек приказом ректора Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева № 18 ОД от «27» февраля 2020 г.

Соискатель Нгуен Ван Туан 1985 года рождения, в 2013 году окончил магистратуру во Вьетнамском государственном техническом университете имени Ле Куй Дона, диплом серия А номер 122809.

С 2017 по 2021 год являлся аспирантом в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Диссертация выполнена на кафедре химической технологии пластических масс Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Научный руководитель кандидат химических наук Бредов Николай Сергеевич доцент кафедры химической технологии пластических масс Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Научный консультант доктор химических наук, профессор Киреев Вячеслав Васильевич профессор кафедры химической технологии пластических масс Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор Зеленецкий Александр Николаевич, главный научный сотрудник лаборатории твердофазных химических реакций Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова» Российской академии наук.

Доктор химических наук Лахтин Валентин Георгиевич, начальник лаборатории Государственного научного центра РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений».

Кандидат химических наук Сапожников Дмитрий Александрович, старший научный сотрудник лаборатории высокомолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова» Российской академии наук.

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в 8 научных работах, опубликованных соискателем, в том числе в 3 публикациях в изданиях, индексируемых в международных базах данных Scopus и WoS. Общий объём публикаций составляет 25 страниц. Все публикации выполнены в соавторстве, личный вклад соискателя (от 50 до 90 %) состоит в анализе литературы, получении и анализе экспериментальных данных, обработке результатов, написании работы. Соискателем опубликовано 5 работ в материалах международных и российских конференций. Монографий, депонированных рукописей не имеет. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Bredov N.S., Bykovskaya A.A., Nguyen V.T., Kireev V.V., Tupikov A.S., Sokol'skaya I.B., Posokhova V.F., Chuev V.P. Oligomeric Silsesquioxane-Siloxane Modifiers for Polymer Dental Compounds // Polymer Science. Ser. B. 2020, V. 62, № 3. P. 182–189 (Scopus, WoS).

2. Bredov N.S., Nguyen V.T., Zaitseva D.S., Kireev V.V., Gorlov M.V., Sokol'skaya I.B., Polyakov V.A. Oligomeric Silsesquioxanes Bearing 3-Aminopropyl Groups // Polymer Science. Ser. B. 2021, V. 63, № 4. P. 350–357 (Scopus, WoS).

3. Bredov N.S., Nguyen V.T., Zaitseva D.S., Kireev V.V., Gorlov M.V., Sokol'skaya I.B., Polyakov V.A. Structure of the Products of Hydrolytic

Copolycondensation of 3-Aminopropyltriethoxysilane and 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane: NMR Study // Polymer Science. Ser. B. 2021, V. 63, № 4. P. 341–349 (Scopus, WoS).

На автореферат поступило 2 отзыва, все положительные.

В отзывах указано, что представленная работа имеет высокий теоретический и экспериментальный уровень, а также большое научное и практическое значение, по своей новизне и актуальности соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» и специальности 02.00.06 Высокомолекулярные соединения.

В отзыве кандидата химических наук, научного сотрудника Лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова» Российской академии наук в качестве замечания отмечено, что в автореферате по тексту встречаются неточности: в частности, на странице 6 в первом абзаце результатов и их обсуждения лишнее слово «последний», на странице 11 автор ссылается на схему 5, вместо схемы 3; из автореферата не ясно, имеются ли заявки на патенты по предложенным автором полимерным материалам и пломбирочным композициям.

Отзыв кандидата технических наук, ведущего научного сотрудника Государственного научного центра РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» Алексеевой Елены Ильиничны замечаний не содержит.

Выбор официальных оппонентов обоснован областью их научных интересов и наличием большого числа публикаций в ведущих рецензируемых изданиях в области высокомолекулярных соединений по тематике диссертационной работы, что позволяет им определить научную и практическую значимость представленной диссертации. Все отзывы оппонентов положительные. В отзывах указывается, что диссертация имеет высокий теоретический и экспериментальный уровень, а также большое научное и практическое значение, по своей новизне и актуальности соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» и специальности 02.00.06 Высокомолекулярные соединения.

В отзыве доктора химических наук, профессора, заведующего лабораторией твердофазных химических реакций Федерального

государственного бюджетного учреждения науки «Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова» Российской академии наук Зеленецкого Александра Николаевича в качестве замечаний отмечено, что единственное замечание по первому разделу касается точности приведенных в тексте диссертации и автореферате цифр содержания ди- и три-силоксановых фрагментов в структуре синтезированных олигомеров: эти результаты получены на основании анализа протонных и кремниевых ЯМР спектров, данный метод вряд ли позволяет получить цифры с точностью до 1 мол. %; особое внимание заслуживает установление факта протекания реакции аминогрупп с двойной связью метакрилового радикала, которая автором почему-то не совсем точно названа реакцией Михаэля: все следует называть превращением типа «реакции Михаэля»; отсутствуют рекомендации о том, как можно направлять процессы образования указанных групп в сторону преимущественного содержания каких-либо из них; автор не приводит результатов о влиянии олигопропильных групп на скорость фотоотверждения, о чем он предполагал при обосновании цели диссертации; если бы автор установил совместимость при отверждении эпоксидных смол с синтезированными им растворимыми в органических средах аминоксодержащими силсесквиоксанами, то практическая значимость этого факта несомненна была бы более значимой.

В отзыве доктора химических наук, начальника лаборатории Государственного научного центра РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» Лахтина Валентина Георгиевича в качестве замечания отмечено, что хотелось бы видеть также результаты физико-механических свойств композиций, модифицированных продуктами совместной поликонденсации 3-аминопропилтриэтоксисилана и 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана.

В отзыве кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории высокомолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова» Российской академии наук Сапожникова Дмитрия Александровича в качестве замечаний отмечено, что в литературном обзоре диссертации: на странице 13 диссертант указал, что «По сравнению со стадией гидролиза процесс конденсации протекает очень медленно [24].», но на странице 15 диссертант описывает следующее: «Энергетический барьер для первой стадии (уравнение 9), как было предсказано, является самым высоким, а также

оказывается выше, чем барьеры для последующих стадий конденсации [45]...». Не выглядят ли данные утверждения противоречивыми и как это можно объяснить? На стр. 15 автор пишет: «Kudo и Gordon [44] провели теоретическое исследование механизма гидролиза трихлорсилана (HSiCl_3) с образованием тригидроксисилана (HSi(OH)_3) (уравнение 9)». Однако в уравнении 9 указана схема получения дихлорсиланола. Стр. 21: «Реакцией гидросилилирования может быть получены различные октасилсесквиоксаны $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ с содержанием от одной до восьми модифицированных групп [68]». Данное предложение не согласовано. В экспериментальной части: в описании ЯМР ^1H спектра автор указывает на синглеты протонов «1,75 (с, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$); 3,65 (с, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$)», что, исходя из обозначенных протонов сомнительно; есть некоторые неточности в согласовании текста: на ст. 49, 51 и 52 автор пишет: «получая белого порошка». «получая прозрачного жидкого масла», «содержит 0,01 моль группа $\sim\text{NH}_2$ »; в результатах и обсуждении диссертации: в тексте на стр. 61 автор пишет: «Кривые ГПХ силсесквиоксан-силоксановых олигомеров имеют унимодальный характер», однако не приводится ни одной кривой ГПХ, подтверждающей это утверждение; в тексте на стр. 62, а также в таблице 1 (стр. 56) диссертант представляет лишь полученные значения среднечисловой и среднемассовой молекулярных масс полученных олигомеров, но никак не обсуждает характер их изменения в зависимости от стехиометрического соотношения реагентов в реакционной смеси и природы исходных силанов; в тексте на стр. 62, а также в таблице 1 (стр. 56) диссертант представляет лишь полученные значения среднечисловой и среднемассовой молекулярных масс полученных олигомеров, но никак не обсуждает характер их изменения в зависимости от стехиометрического соотношения реагентов в реакционной смеси и природы исходных силанов; стр. 65 при описании углеродного ЯМР-спектра (рисунок 9) автор пишет: «а также слабоинтенсивные сигналы протонов»; стр. 71, рисунок 14: «после промывки гидроксидом калия»; стр. 72: «после обработки щелочным раствором происходило бы исчезновение сигнала метиленовых протонов с δH 3,2 м.д. (предполагаемого в), а интегральная интенсивность сигнала δH 3,2 м.д. (з) становилась бы равной», в первом случае речь идет о протонах при 2,9 м.д.; стр. 77: «ПОССО с фенильными заместителями у атома кремния (ПФССО) характеризуются высокой термостойкостью, растворимостью в широком спектре органических растворителей и хорошие электроизоляционные свойства», предложение не

согласовано; стр. 80: «от моли силанов»; вопрос к результатам, представленным на стр. 90: насколько технологично использование смеси ПАПФССО и ЭД-20, если гелеобразование происходит уже на стадии смешения компонентов? Стр. 91-92: в разделе 3.6 автор описывает результаты работ, которые ранее были представлены в литературном обзоре [72 - 102], а также рассматриваются новые публикации [159-166], которые, как мне кажется, было бы корректнее отразить в литературном обзоре; стр. 95: в нижнем абзаце дважды пишется «по уравнения»; стр. 99: «Вышеизложенное позволяет прийти к заключению об участии двойной связи метакриловой группы с аминопропильной группой по уравнения 63», предложение не согласованно; стр. 107: «Сигналы протонов побочных продуктов присутствуют в области 2,80 м.д. (-СН-, и); 3,22 м.д. (-СН₂-, ж); 1,13 м.д. (-СН₃, к) совпадают с местом (н); 4,07 м.д. (-СН₂-, м); 2,56 м.д. (-СН₂, з) совпадают с местом (д) (рисунок 31)», словосочетание «совпадают с местом» некорректное; стр. 110: «мы также будем наблюдать спектральную передачу сигналов», неудачное выражение; стр. 113, таблица 11: вместо ароматический автор пишет: «С–Н, ароматный» и «С=С, ароматный»; стр. 119: на ЯМР-спектре, представленном на рисунке 38, в формулах полученных соединений буквой Г обозначены протоны фрагмента малеиновой кислоты и протоны пропильной группы, кроме того буквой А обозначены неравнозначные протоны фенильного кольца; стр. 120-121: «а также сигналы углерода малеиновой кислоты группы», лишнее слово; стр. 129: «является одним из основных недавних исследовательские тенденции», несогласованные окончания слов; выводы: стр. 137, вывод 6: словосочетание «более чем в 1.25 - 1.75» лучше было заменить на конкретный диапазон увеличения механической прочности.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

синтезированы метакрилатсодержащие силсесквиоксан-силоксановые олигомеры с $M_w = (2-20) \times 10^3$ совместной ацидогидролитической поликонденсацией 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана с метилфенилдиметоксисиланом, диметилдиметоксисиланом и диметилдиэтоксисиланом;

найденны оптимальные условия синтеза растворимых в органических растворителях аминоксодержащих олигосилсесквиоксанов гидролитической (со)поликонденсацией алкоксисиланов в среде этанола;

установлено протекание побочной реакции аминогрупп с метакриловыми

(реакция Михаэля) в условиях гидролитической сополиконденсации 3-аминопропилтриэтоксисилана и 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана; это превращение подтверждено модельной реакцией аминопропилсилана с метилметакрилатом;

синтезированы новые олигосилсесквиоксаны с карбоксильными и метакриловыми группами гидролитической сополиконденсацией мономалеамидного производного 3-аминопропилтриэтоксисилана с 3-метакрилоксипропилтриметоксисилоном;

показана высокая эффективность метакрилатсодержащих силсесквиоксан-силоксановых олигомеров в качестве модификаторов стоматологических пломбирочных композиций.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

расширены существующие представления о механизме реакции Михаэля, распространив их на взаимодействие аминопропильных и метакрилоксипропильных групп, связанных с атомами кремния;

применительно к проблематике диссертации результативно использован метод получения карбоксилсодержащих (мономалеамидных) силсесквиоксанов и их соолигомеров с использованием продукта взаимодействия 3-аминопропилтриэтоксисилана с малеиновым ангидридом и проведением дальнейшей (со)поликонденсации с другими алкоксисиланами.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что синтезированные метакрилатсодержащие силсесквиоксан-силоксановые олигомеры **рекомендованы** к использованию в качестве эффективных модификаторов физико-механических свойств стоматологических полимерных композиций. Силсесквиоксановые олигомеры с аминопропильными и фенильными заместителями **использованы** в качестве отвердителей-модификаторов эпоксидных олигомеров.

Оценка достоверности результатов исследования **выявила:**

результаты получены на сертифицированном и аттестованном оборудовании с применением апробированных методов исследования по положениям, соответствующим ГОСТ; достоверность полученных результатов работы обеспечивается большим объемом опытных данных, использованием современных методик эксперимента; обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждена воспроизводимостью результатов;

использованы современные методы для определения строения и состава синтезируемых мономеров, олигомеров и полимеров: ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{31}P ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, MALDI-TOF масс-спектрометрия, гель-проникающая хроматография. Исследование физико-механических свойств отвержденных полимерных композиций стоматологического назначения проведено в соответствии с ГОСТ Р 31574-2012.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в постановке основных задач исследования, проведении экспериментов, организации и проведении испытаний, обработке и интерпретации полученных данных, а также в подготовке публикаций по выполненной работе.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, непротиворечивой методологической платформы, концептуальности и взаимосвязи выводов. По своему содержанию диссертация отвечает 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».

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой решена актуальная задача исследования синтеза и свойств новых олигомерных силсесвиоксанов, содержащих метакриловые, аминопропильные и карбоксильные функциональные группы, а также диорганосилоксановые фрагменты, и возможности использования указанных олигомеров для модификации полимерных композиционных материалов стоматологического назначения.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

На заседании диссертационного совета РХТУ.05.04 им. Д.И. Менделеева 18.10.2021 г. принято решение о присуждении ученой степени кандидата химических наук Нгуену Вану Туану по специальности 02.00.06 Высокомолекулярные соединения.

Присутствовало на заседании 17 членов совета, в том числе в режиме видеоконференции 6.

Докторов наук по профилю рассматриваемой диссертации 5.

Результаты голосования по вопросу присуждения ученой степени:

Результаты тайного голосования:

«за» 11 (одиннадцать),

«против» нет,

«воздержались» нет.

Проголосовало 6 членов диссертационного совета, присутствовавшие на заседании в режиме видеоконференции:

«за» 6 (шесть),

«против» нет,

«воздержались» нет.

Итоги голосования:

«за» 17 (семнадцать),

«против» нет,

«воздержались» нет.

Председатель диссертационного совета



д.х.н. Филатов С.Н.

Ученый секретарь диссертационного совета



к.х.н. Биличенко Ю.В.

Дата «18» октября 2021 г.

