

ОТЗЫВ

официального оппонента, главного научного сотрудника лаборатории твердофазных химических реакций Института синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова Российской академии наук, д.х.н. Зеленецкого Александра Николаевича на диссертационную работу

Нгуена Вана Туана

«СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ АМИНО- И МЕТАКРИЛАТСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГООРГАНОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 Высокомолекулярные соединения

Олигомерные органосилсесквиоксаны с различными функциональными группами в связанных с атомами кремния органических радикалах представляют значительный научный интерес и находят все возрастающее применение для модификации полимерных композиционных материалов, в частности, стоматологических.

Одним из такого типа олигомеров являются метакрилатсодержащие силсесквиоксаны, получаемые гидролитической или ацидогидролитической поликонденсацией γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана (А-174). Введение их в количестве 5–10 мас. % в базовые акрилатные связующие пломбировочные композиции существенно повышает физико-химические и механические характеристики образующихся при отверждении материалов.

Целью настоящей диссертации явился синтез новых силоксановых олигомеров с различными функциональными группами для использования в качестве модификаторов стоматологических пломбировочных композиций с улучшенными характеристиками.

Реализованный в результате исследований подход заключается во введении в состав метакрилоксипропилсилсесквиоксана гибких диорганосилоксановых развязок между силоксановыми полициклами и γ -аминопропильными группами. Первые должны были повышать гибкость матрицы, вторые – облегчать последующую фотополимеризацию, а оба эффекта вместе – повышать адгезионное взаимодействие с тканью зуба.

Вполне логично, что на первом этапе был предварительно исследован процесс ацидогидролитической сополиконденсации γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана (А-174) с рядом диорганодиалкоксисиланов. Полученные олигомеры исследованы методами ЯМР ^1H и ^{29}Si - спектроскопии и убедительно доказано строение их молекул, содержащих соединенными короткими (2–4 звена) диорганосилоксановыми фрагментами полициклические структуры с преимущественно тетрамерными силоксановыми циклами.

Единственное замечание по этому 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. %.

Основной трудностью синтеза аминосодержащих олигосилсесквиоксанов гидролитической поликонденсацией являлась растворимость гомоолигомеров в воде и нерастворимость в органических растворителях. Поэтому вполне логичным является выбор автором метода согидролиза 3-аминопропилтриэтоксисилана (АГМ-9) с γ -метакрилоксипропилтриметоксисиланом (А-174) и/или фенилтриметоксисиланом (ФТМС).

В ходе исследования этого процесса диссертант установил, что кроме основного продукта с силсесквиоксановыми циклами, образующимися из исходных функциональных силанов, в нем содержатся звенья с гидроксипропильными, карбоксильными, вторичными и третичными аминными, аммонийно-солевыми, а также остаточными силанольными группами.

Образование таких групп убедительно и квалифицированно доказано с помощью ЯМР-спектроскопии на ядрах водорода, углерода и кремния. 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».

Тем не менее факт протекания этого процесса в диссертации доказан убедительно на примере модельной реакции метилметакрилата с АГМ-9.

Еще одним замечанием по этому разделу диссертации является отсутствие рекомендаций о том, как можно направлять процессы образования указанных групп в сторону преимущественного содержания каких-либо из них.

Синтезированные диссертантом смешанные цикло-линейные разнофункциональные олигосилсесквиоксаны оказались эффективными модификаторами фотоотверждаемых стоматологических пломбировочных композиций.

К сожалению, автор не приводит результатов о влиянии олигопропильных групп на скорость фотоотверждения, о чем он предполагал при обосновании цели диссертации. В то же время представляется интересной показанная им возможность холодного отверждения эпоксидных смол аминосодержащими олигосилсесквиоксанами. Как известно, линейные олигосилоксаны с различными концевыми группами (эпоксидными, гидроксильными, аминными, карбоксильными) плохо совмещаются с обычными эпоксидными смолами, в отличие от олигосилсесквиоксанов. Если бы автор установил совместимость при отверждении эпоксидных смол с синтезированными им растворимыми в органических средах аминосодержащими силсесквиоксанами, то практическая значимость этого факта несомненно была бы более значимой.

В целом диссертация Нгуена Вана Туана – цельное логически завершенное исследование, в котором разработаны методы синтеза смешанных олигосилоксанов, содержащих соединенные линейными силоксановыми фрагментами полициклические структуры, а также олигосилсесквиоксаны с различными функциональными группами.

Достоверность основных положений и выводов диссертации убедительно подтверждена такими современными методами как ЯМР-

спектроскопия на ядрах водорода, углерода и кремния, лазерной масс-спектроскопией и гель-проникающей хроматографией.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.06 Высокомолекулярные соединения в части 1 «Синтез многофункциональных полимеров и композитов», а также в части 2 «Области исследований»: «Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров».

Диссертация соответствует требованиям пунктов 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (ред. от 29.05.2017), предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Официальный оппонент
Главный научный сотрудник
лаборатории твердофазных химических реакций
Института синтетических полимерных материалов
имени Н.С. Ениколопова
Российской академии наук,
доктор химических наук,
профессор

 Зеленецкий Александр Николаевич

Подпись Зеленецкого А.Н. заверяю
Зам. Директора ИСПМ РАН по научной работе
д.х.н.



Агина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН)

Почтовый адрес: 117393, Москва, ул. Профсоюзная, д. 70

Телефон: +7 (495) 332-58-39

E-mail: anzel@ispm.ru