

## ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу Ву Суан Шона «Метакриловые производные олигофосфазенов и их использование для модификации полимерных композиционных материалов», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

Диссертационная работа Ву Суан Шона посвящена разработке нового метода синтеза фосфазен-метакрилатных олигомеров (ФМО) взаимодействием фосфазен-эпоксидных олигомеров (ФЭО) с метакриловой кислотой, установлению состава и строения входящих в состав ФМО соединений и выявлению возможностей использования полученных олигомеров для улучшения механических и физико-химических характеристик модифицированных ими полимерных композиционных материалов стоматологического назначения. Наиболее распространенным базовым связующим для таких композиционных материалов является смесь 4,4'-бис-(метакрилокси-2-гидроксипропоксидифенил)-2,2-пропана (бис-ГМА) и триэтиленгликольдиметакрилата (ТГМ-3). Для улучшения физико-механических свойств композиций на основе указанного связующего применяют различные модифицирующие добавки, в большинстве случаев функциональные кремнийорганические олигомеры. Так при введении в базовое бисметакрилатное связующее до 15 мас.% метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов существенно повышаются механические характеристики отвержденных композиций, однако не достигается требуемая величина адгезии к тканям зуба и металлам. Замена кремнийорганических олигомеров на метакрилатсодержащие олигофосфазены представляется перспективным для модификации связующего бис-ГМА+ТГМ-3.

В связи с этим, представленная к защите работа Ву Суан Шона «Метакриловые производные олигофосфазенов и их использование для

модификации полимерных композиционных материалов», является **актуальной**. Кроме того, данная диссертация - логическое продолжение работ, проводимых в РХТУ им. Д.И. Менделеева на кафедре химической технологии пластических масс.

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в следующем:

- найдено, что оптимальным соотношением эпоксиэффазен : метакриловая кислота (МАК) является 30%-ный мольный избыток последней по отношению к эпоксидным группам;
- получен и охарактеризован ряд фосфазен-метакрилатных олигомеров с различным содержанием фосфора;
- показана возможность использования минимальных количеств фосфазен-метакрилатных олигомеров (~ 1 масс. %) в качестве сшивающих агентов при сополимеризации с метилметакрилатом;
- выявлено, что использование 5-10 масс. % ФМО в качестве модификатора базовой пломбирочной композиции, позволяет в 3-4 раза повысить ее адгезию к тканям зуба и металлам при практически полном сохранении других необходимых характеристик модифицированных композиционных материалов.

**Практическая значимость работы** заключается в том, что продемонстрированное значительное повышение адгезии полимерных композиционных материалов к ткани зуба и металлу при введении ФМО, что расширяет известное теоретическое положение о связи адгезии с наличием в адгезиве фосфорсодержащих компонентов, в том числе фосфазеновых. Синтезированные ФМО были испытаны в АО ОЭЗ «ВладМиВа» (г. Белгород) в качестве модификаторов пломбирочных стоматологических полимерных композиционных материалов и показали положительные результаты.

Диссертация Ву Суана Шона состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения с выводами, списка сокращений и условных обозначений, а также списка использованных источников. Общий объем диссертации составляет 104 страниц и содержит 34 рисунка и 10 таблиц.

**Во введении** диссертант четко сформулировал цели и задачи научной работы, ее актуальность, определил ее основные направления, научную новизну, практическую значимость и положения, выносимые на защиту.

**Литературный обзор** состоит из 4 основных разделов. В них автор рассматривает классификацию фосфазенов, функционализацию фосфазенов, состав стоматологических композиций, отверждение эпоксидных смол и полимеризацию метакрилатов. Текст литобзора содержит достаточное число ссылок на научные работы. Около четверти использованной литературы относится к работам, опубликованным за последние 10 лет.

**Обсуждение результатов** состоит из 4 подразделов. В них изложено основное содержание диссертации и автором последовательно достигнуты поставленные цели.

Первый подраздел (2.1) посвящен одностадийному синтезу исходных фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров при повышенной температуре и изучению некоторых физико-механических свойств композиций на их основе. Диссертант удачно использует опыт, ранее накопленный на кафедре пластмасс РХТУ. Показано, что повышение температуры реакции с 60 до 80 °С приводит к снижению содержания тетрафункционального эпоксифосфазена и повышению пентаэпоксидного фосфазена и продукта присоединения к одной из его эпоксидных групп глицилоксиарилокси-радикала. Кроме того, в составе образующихся олигомеров появляются соединения, молекулы которых построены из соединенных одним или двумя оксиариленокси-радикалами. Такие соединения судя по MALDI-TOF масс-спектрам практически отсутствуют в олигомерной смеси, полученной при более низкой температуре. Также показано, что из-за стерических затруднений полное замещение хлора в таких бициклических соединениях не происходит и они содержат в своем составе от 3 до 5 незамещенных атомов хлора в расчете на оба трифосфазеновых цикла.

В втором подразделе (2.2) автором проделана экспериментальная работа по повышению степени замещения атомов хлора в фосфазеновых циклах исходных

фосфазен-эпоксидных олигомеров. Для этого вместо гексахлорциклотрифосфазена был использован 2,2-спироциклодиоксифенилентетрахлорциклотрифосфазен. В результате показано, что в конечном продукте присутствуют олигомеры с разной степенью замещения фосфазенового кольца, а также с более длинными заместителями, образовавшимися при взаимодействии эпоксидных групп с промежуточными моноглицидилоксипроизводными дифенола. В данном подразделе также были изучены реологические характеристики полученного фосфазен-эпоксидного олигомера со спироциклами и его смесей с эпоксидиановой смолой ЭД-20 и некоторые характеристики отвержденных композиций.

В третьем подразделе (2.3) изложены процессы получения фосфазенсодержащих метакриловых олигомеров (ФМО) с повышенной степенью замещения атомов хлора в фосфазеновых циклах и с уменьшенным содержанием побочных соединений в составе конечных продуктов, оценка их способности к самопроизвольной полимеризации при хранении и изучение процесса сополимеризации полученных ФМО с метилметакрилатом. Автором показано, что для получения ФМО, предназначенных для модификации композиционных материалов стоматологического назначения, указанные олигомеры должны быть синтезированы путем взаимодействия метакриловой кислоты с олигоэпоксифосфазенами, полученных двустадийным методом через промежуточный продукт гидроксиарилоксициклохлорфосфазена.

Применение полученных олигомеров рассмотрено в подразделе 2.4. Приведенные в таблицах 9, 10 данные по адгезии к тканям зуба, водопоглощению, водорастворимости, микротвердости и разрушающему напряжению при сжатии наполненных композиций полностью подтверждают положительное влияние модифицирующих добавок на пломбирочные стоматологические материалы.

Адгезия наполненных композиций по сравнению с ненаполненными несколько понижается, но все равно оказывается выше значений, требуемых стандартами (ГОСТ 31574-2012) при содержании модификаторов в количестве 10-15%.

Особо хочется подчеркнуть, что с помощью ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ -спектроскопии, а также MALDI-TOF масс-спектрометрии убедительно доказано строение и состав полученных соединений.

В целом раздел «Обсуждение результатов» профессионально используются современные методы анализа, автор отлично владеет графическими программами. Приведенные в обсуждении данные отражают большой объем проделанной работы. Процесс поиска оптимальных решений изложен четко, поэтому можно без труда проследить, каким образом выстраивается концепция получения заданного результата.

**Экспериментальная часть** написана в традиционной форме и не вызывает сомнений в тщательности проведенной работы. Приведены описания используемых компонентов со всеми данными, отражающими их характеристики. Как уже указано выше, автор прекрасно владеет спектральными методами анализа, методами изучения физико-механических характеристик, что также отражено в экспериментальной части.

В **Заключении** сформулированы выводы, которые соответствуют полученным результатам.

По работе можно сделать следующие замечания:

1. Некоторые сокращения затрудняют восприятие. В тексте присутствуют опечатки, стилистические ошибки и неудачные выражения. Например, в названии подраздела 1.2 вместо «Функционализация циклофосфазенов» написано «Функционирование циклофосфазенов». В списке использованных источников у 62 ссылки не указан год выпуска публикации.
2. Хотелось бы видеть краткие общие выводы в конце каждого подраздела «Обсуждения результатов».
3. В подразделе 2.2 не указан состав полученных смесей СФЭО, по аналогии как это сделано в таблице 2 подраздела 2.1 для ФЭО.

4. В подразделе 3.2.2 «Экспериментальной части» не указаны массы реагентов, использованных для синтеза фосфазен-эпоксидных олигомеров со спироциклами.
5. Из текста диссертации не ясно как автор определил, что оптимальным соотношением эпоксифосфазен : метакриловая кислота (МАК) является 30%-ный мольный избыток последней по отношению к эпоксидным группам.

Необходимо подчеркнуть, все указанные замечания носят дискуссионный или редакционный характер и не снижают положительной оценки работы.

Основные результаты диссертации отражены в 3 научных работах, опубликованных в изданиях, индексируемых в Scopus, Web of Science и ВАК и 5 докладах на всероссийских или международных конференциях. Также получен 1 патент. Автореферат и опубликованные работы отражают основное содержание диссертации.

Научная обоснованность и достоверность результатов, полученных автором, обеспечивается использованием комплекса современных физико-химических методов исследования.

Научные результаты работы могут быть использованы в научно-исследовательских институтах и вузах России, а также в реальном производстве (АО «ОЭЗ «ВладМиВа», г. Белгород и др.).

Диссертационная работа Ву Суана Шона «Метакриловые производные олигофосфазенов и их использование для модификации полимерных композиционных материалов» по научной новизне, актуальности, обоснованности научных результатов, формулировок целей полностью соответствует паспорту специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов, в частях «химико-физические методы модификации синтетических полимеров; испытание и определение физико-механических характеристик синтетических полимерных материалов».

Работа является законченным научным исследованием и по своему содержанию отвечает всем требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (Приказ от 17 сентября 2021 года, № 1523), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Ву Суан Шон – заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

Менеджер по разработкам и исследованиям

ООО «Уралхим Инновация»,

кандидат химических наук



**Солодухин А.Н.**

17.06.2022

121205, г. Москва, территория инновационного центра «Сколково», ул. Нобеля, д.1, этаж 2, пом. III, комн. 29.

E-mail: a.solodukhin@uralchem-innovation.com.

Телефон: +7-495-721-89-89 (доб. 11367).

Подпись Солодухина А.Н. заверяю

Генеральный директор

ООО «Уралхим Инновация»



**Ненахова А.А.**