

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Ву Суан Шон

**МЕТАКРИЛОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ
ОЛИГОФОСФАЗЕНОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ
МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
к.х.н., доцент Сиротин И. С.

Москва – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ОБЗОР НАУЧНОЙ И ПАТЕНТНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	8
1.1 Классификация фосфазенов.....	8
1.1.1 Монофосфазены.....	8
1.1.2 Полифосфазены.....	10
1.1.3 Циклофосфазены.....	12
1.2 Функционирование циклофосфазенов.....	13
1.2.1 Гидроксирование циклофосфазенов.....	15
1.2.2 Эпоксидирование циклофосфазенов.....	18
1.2.3 Получение метакрилат-фосфазеновых олигомеров	31
1.3 Состав стоматологических композиций	39
1.3.1 Акриловые и метакриловые мономеры и олигомеры	39
1.3.2 Активаторы распада инициаторов	40
1.3.3 Поглотители ультрафиолета и фотоинициаторы	41
1.3.4 Ингибиторы полимеризации.....	44
1.4 Отверждение эпоксидных смол и полимеризация метакрилатов	45
1.4.1 Методы отверждения и некоторые свойства отвержденных эпоксидных смол.....	45
1.4.2 Полимеризация метилметакрилата	46
1.4.2 Особенности в отверждении стоматологических композиций.....	48
2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	51
2.1 Синтез исходных фосфазен-эпоксидных олигомеров (ФЭО).....	51
2.2 Фосфазен-эпоксидные олигомеры со спироциклами (СФЭО)	61
2.3 Синтез фосфазенсодержащих метакриловых олигомеров (ФМО)	68

2.4 Применение фосфазен-метакрилатных олигомеров для модификации стоматологических композиционных материалов	80
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	87
3.1 Характеристика исходных соединений	87
3.2 Методики синтеза	88
3.3 Методы анализа.....	90
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	92
ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	94
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	95

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) находят все возрастающие применение в различных областях современной техники - от машиностроения до медицины. Широкий спектр областей их использования требует усовершенствования существующих и разработки новых ПКМ с необходимыми свойствами: высокопрочных, негорючих, радиопрозрачных, пригодных для использования в изделиях медицинской техники, в авиастроении и для других целей.

Одним из перспективных связующих для ПКМ являются фосфазенсодержащие олигомеры, например, полученные в последние годы гидроксиарилоксициклофосфазены и их эпоксидные производные, которые отличаются повышенными термостойкостью и огнестойкостью, способностью к переработке существующими методами. Так разработанные на кафедре химической технологии пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева эпоксифосфазеновые олигомеры успешно использованы в качестве модификаторов промышленных эпоксидных смол, изделия из которых обладают повышенной огнестойкостью, а в ряде случаев полной негорючестью.

Также в качестве связующих для ПКМ часто используют метакриловые мономеры, в том числе фосфазенсодержащие. Последние были синтезированы взаимодействием гидроксиарилоксифосфазенов с метакрилоилхлоридом, однако этот метод неудобен в связи с гидролитической неустойчивостью и дороговизной последнего.

В связи с ранее выявившейся перспективностью использования фосфазен-метакрилатных олигомеров (ФМО) для модификации применяемых в стоматологии бисакрилатных связующих, представлялось целесообразным найти другие более совершенные и экономически приемлимые методы синтеза ФМО.

Цель работы

Целью настоящей диссертации явилась разработка нового метода синтеза ФМО взаимодействием фосфазен-эпоксидных олигомеров (ФЭО) с метакриловой кислотой, установление состава и строения входящих в состав ФМО соединений и выявление возможностей использования полученных олигомеров для улучшения механических и физико-химических характеристик модифицированных ими полимерных композиционных материалов стоматологического назначения.

Задачи работы

Для достижения указанной цели было необходимо решить следующие задачи:

Синтезировать исходные ФЭО и следовательно ФМО с различным содержанием фосфора;

Идентифицировать промежуточные и конечные продукты с помощью масс-спектрометрии MALDI-TOF, ЯМР-спектров и определения эпоксидных чисел т.д.

Исследовать физико-механические свойства композиционных материалов стоматологического назначения при использовании ФМО в качестве модификаторов базового связующего.

Научная новизна

1. Найдено, что оптимальным соотношением эпоксифосфазен : метакриловая кислота (МАК) является 30%-ый мольный избыток последней по отношению к эпоксидным группам.

2. Получен и с использованием ЯМР-спектроскопии и MALDI-TOF спектрометрии охарактеризован ряд ФМО с различным содержанием фосфора.

3. Оценена способность ФМО к самопроизвольной полимеризации при хранении и установлена стабильность указанных олигомеров в обычных условиях в течение более 8 недель, при 0,5% содержании ингибитора (гидрохинона).

4. Показана возможность применения минимальных количеств ФМО (~ 1 масс. %) в качестве сшивающих агентов при сополимеризации с метилметакрилатом.

5. 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.

Теоретическая и практическая значимость результатов

Установленный факт значительного повышения адгезии ПКМ к ткани зуба и металлу при введении ФМО в полимерные композиции 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 ПКМ, показали положительные результаты и могут быть рекомендованы для практического использования.

Методология и методы исследования

В настоящей работе синтезируемые фосфазеновые мономеры, олигомеры были идентифицированы с помощью ^{31}P и ^1H -ЯМР спектроскопии, а их состав подтвержден MALDI-TOF и химическими методами.

Физико-механические свойства мономеров, олигомеров и отвержденных композиционных материалов были изучены с помощью современных измерительных приборов, в соответствии ГОСТ 25271-93, ГОСТ 4648-2014, ГОСТ 31574-2012 и ГОСТ Р 56924-2016 (ИСО 4049:2009).

Положения, выносимые на защиту

- Синтез исходных фосфазен-эпоксидных олигомеров с уменьшенным содержанием в их молекулах атомов хлора;
- Синтез фосфазен-эпоксидных олигомеров со спироциклами и изучение их строения;
- Синтез фосфазен-метакрилатных олигомеров; оценка их способности к самопроизвольной полимеризации;
- Использование фосфазен-метакрилатных олигомеров в качестве сшивающих агентов при сополимеризации с метилметакрилатом.
- Применение фосфазен-метакрилатных олигомеров для модификации стоматологических композиционных материалов.

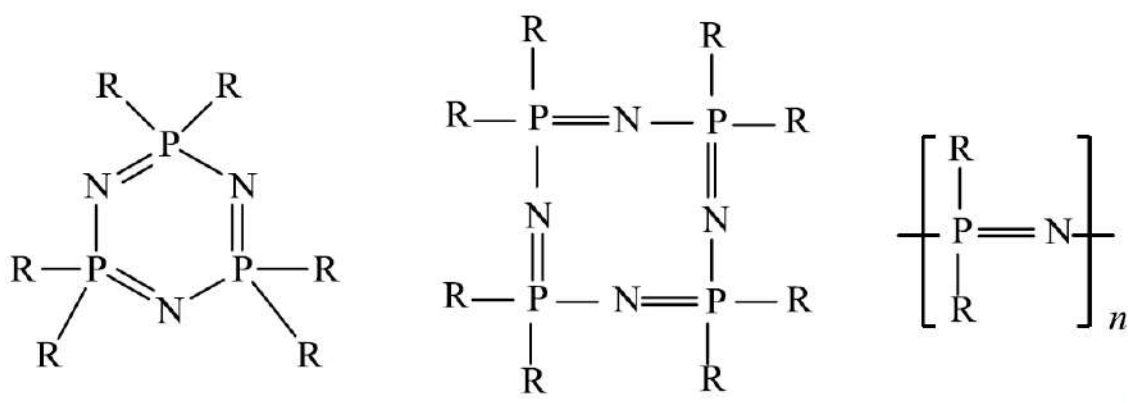
Степень достоверности и апробация результатов

По материалам диссертации опубликовано 9 научных работ, в том числе 1 российский патент RU 2743697C1 (опубл. 2021), 3 статьи в высокорейтинговых научных журналах и 5 тезисов, докладов в сборниках научных конференций: I Коршаковской Всероссийской с международным участием конференции (ИНЭОС, Москва, Россия, 2019); XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019» (Москва, Россия, 2019); XXVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», секция «Химия», подсекция «Химическая технология и новые материалы» (Москва, Россия, 2020); XXVIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021», секция «Химия», подсекция «Химическая технология и новые материалы» (Москва, Россия, 2021); LVI-LVII международной научно-практической конференции «Химия, физика, биология, математика: теоретические и прикладные исследования» (Интернаука, Москва, Россия, 2022).

1 ОБЗОР НАУЧНОЙ И ПАТЕНТНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Классификация фосфазенов

Фосфазены представляют собой соединения, содержащие в молекулярном скелете повторяющиеся атомы фосфора и азота с двойной связью и имеющие общую формулу $(-P=N-)_n$. Низкомолекулярные циклические производные имеют значение n от 3 до десятков, в то время как у высокомолекулярных полимеров этот показатель может быть более тысячи [1]. Структурные формулы некоторых таких соединений имеют вид:



R - органический радикал или галоген

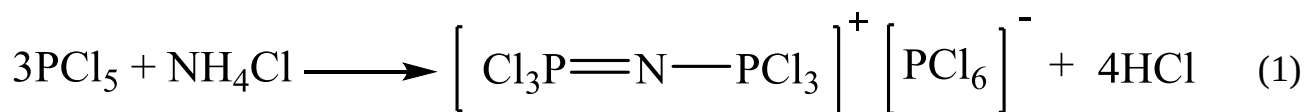
Рисунок 1 – Общие структурные формулы фосфазенов

Таким образом, фосфазены разделяются на три важные группы: монофосфазены, полифосфазены и циклофосфазены.

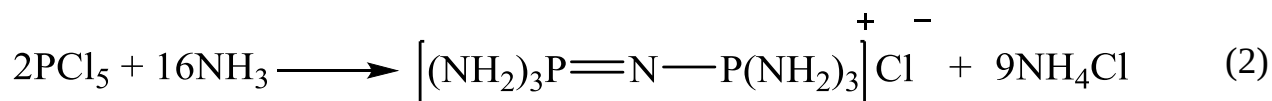
1.1.1 Монофосфазены

Монофосфазены, второе их название - фосфинимины, имеют структуру $RN=PR_3$. Их характерные свойства близки к свойствам цикло- и полифосфазенов [1]. Существует ряд методов синтеза получения монофосфазенов. Реакция взаимодействия хлоридов фосфора (V) и аммония приводит к образованию не только циклических соединений, а также образуются и линейные монофосфазены (схема

1) В качестве растворителя применяют смесь симм-тетрахлорэтана и нитробензола [2].



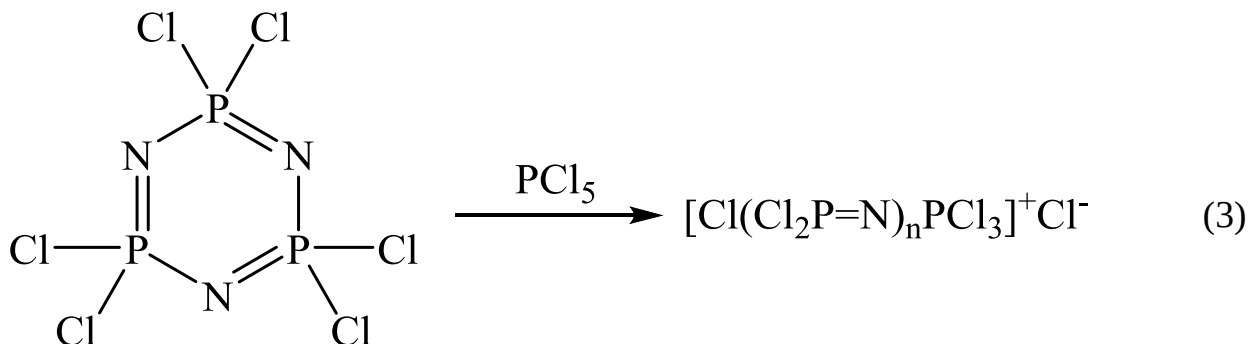
Довольно часто для синтеза монофосфазенов вместо хлорида аммония используют аммиак. В ходе реакции аммиака с хлоридом фосфора (V) образуются линейный аминфосфазен (схема 2) [1]. Одним из продуктов, выделяемых реакцией пентахлорида фосфора с аммиаком, является хлорид тетрааминофосфония. Этот продукт можно конденсировать с пентахлоридом фосфора с получением разветвленной хлорфосфазеновой соли.



Модификация реакции пентахлорида фосфора с хлоридом аммония происходит при наличии галогенидов металлов, таких как SbCl_3 , SbCl_5 , AlCl_3 , AlBr_3 и другие. В результате, получают линейные фосфазены, концевые группы которых заблокированы металлогалогенидным компонентом. Например, при взаимодействии треххлористой сурьмы, пятихлористого фосфора и хлористого аммония образуются соединения состава $(\text{N}=\text{PCl}_2)_n\text{SbCl}_3$ [1].

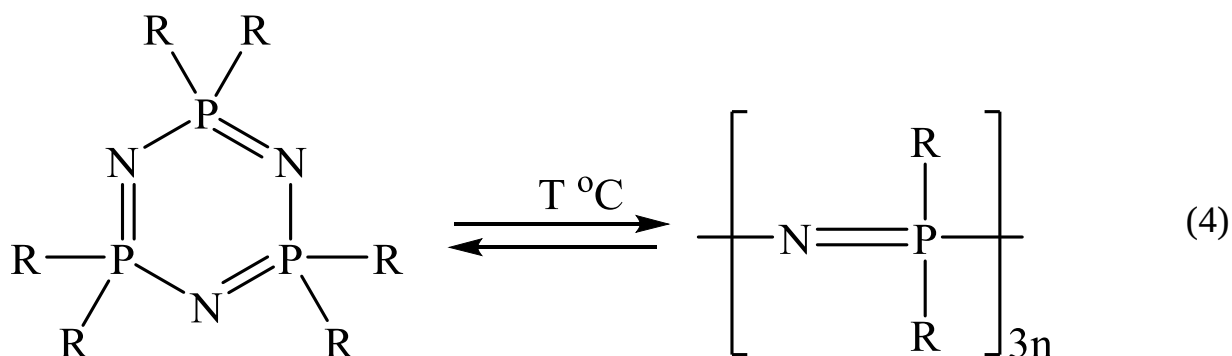
Линейные монофосфазены можно получить путем обработки циклофосфазенов неорганическими галогенидами. Пентахлорид фосфора реагирует с гексахлорциклотрифосфазеном или октахлорциклотетрафосфазеном с образованием линейных фосфазенов (схема 3). Соединение $[\text{Cl}(\text{Cl}_2\text{P}=\text{N})_3\text{PCl}_3]^+\text{Cl}^-$ может быть получено путем нагревания $(\text{NPCl}_2)_3$ с PCl_5 в молярном соотношении приблизительно от 1,0 до 1,9 при 250°C в течение 11 часов. Желтый продукт нерастворим в бензоле и гексане, плавится при $95\div 96^\circ\text{C}$. Другое желтое твердое соединение $[\text{Cl}(\text{Cl}_2\text{P}=\text{N})_4\text{PCl}_3]^+\text{Cl}^-$ получают после 100 часов реакции. Когда отношение

(NPCl_2)₃ к PCl_5 составляет 5:1, образуются маслянистые высшие линейные полимеры, которые полимеризуются в высшие полимеры при нагревании выше 300°C [1].



1.1.2 Полифосфазены

Некоторые циклофосфазены полимеризуются в линейные или макроциклические полимеры при повышенных температурах. Общая схема реакции этого превращения иллюстрируется схемой 4. Полимеризация этого типа известна, когда R представляет собой F, Cl, Br или NCS и, в некоторых случаях, когда R представляет собой органическую группу. Полимеризация циклических тримеров, тетрамеров, пентамеров и высших циклических соединений протекает в расплаве, в растворе и в твердом состоянии. Скорость полимеризации можно ускорить с помощью катализаторов, также высокоэнергетическое излучение индуцирует полимеризацию циклофосфазенов в кристаллическом состоянии [1].

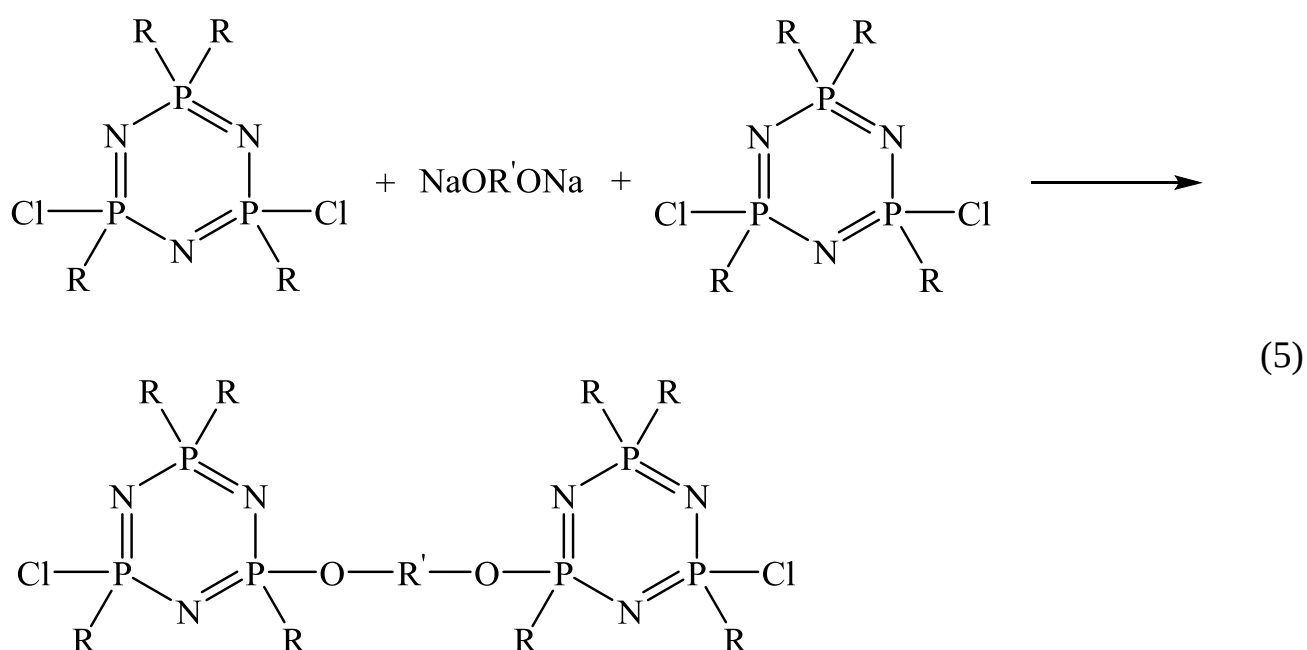


Полимеры, образующиеся в результате этих и других реакций, могут деполимеризоваться в циклические олигомеры при повышенных температурах. Например, хотя гексахлорциклотрифосфазен $(\text{NPCl}_2)_3$ полимеризуется при 250°C с образованием прозрачного эластичного полимера, нагревание полимера до 350°C вызывает деполимеризацию с образованием циклического тримера, тетрамера и других циклических олигомеров [1].

Различают три типа полимеров на основе фосфазеновых структур. Это полимеры линейного типа, циклолинейные полимеры и сшитые цикломатричные полимеры.

Линейные полимеры получают путем термической или каталитической полимеризации циклических олигомеров с последующим, во многих случаях, замещением галогенных лигандов органическими группами. Существуют две модификации линейной структуры. Первая предполагает наличие ветвей, а вторая - наличие поперечных связей между цепями. В одной и той же структуре могут присутствовать как ответвления, так и поперечные связи [1].

Циклолинейные полимеры получают соединением циклических олигомерных кольцевых систем с помощью бифункциональных реагентов. Простейший способ получения полимеров этого типа заключается во взаимодействии негеминального дихлортетраakis(органо)циклотрифосфазена с динатриевой солью диола или с диамином (схема 5).



Реакции гексахлорциклотрифосфазена или октахлорциклотетрафосфазена с диолами или диаминами приводят к образованию трехмерных жестких сшитых сетей, которые имеют идеализированную общую структуру, показанную на рисунке 2. Степень сшивания снижается, если часть атомов галогена ранее была заменена нереакционноспособными лигандами. Родственные полимеры могут быть получены реакциями присоединения фосфазенов, содержащих ненасыщенные органические группы, или термической перегруппировкой некоторых спирофосфазенов [1].

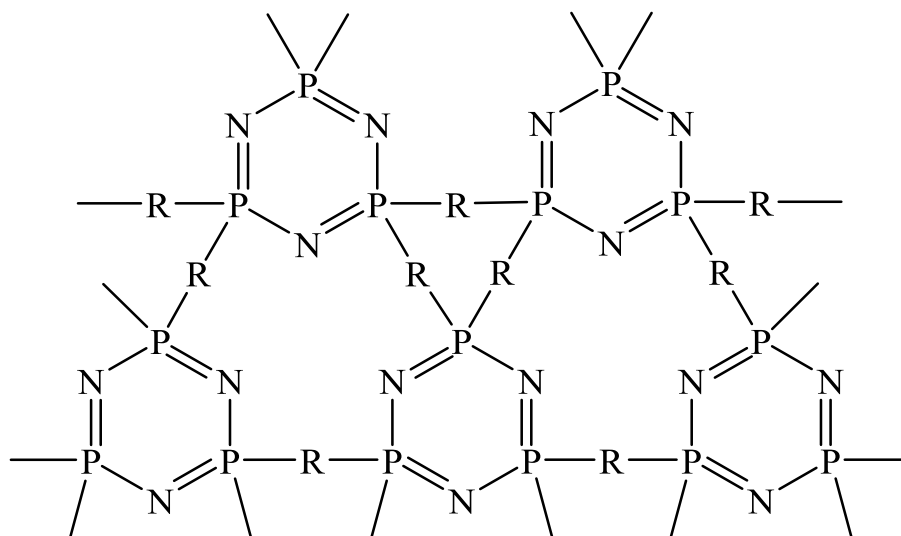
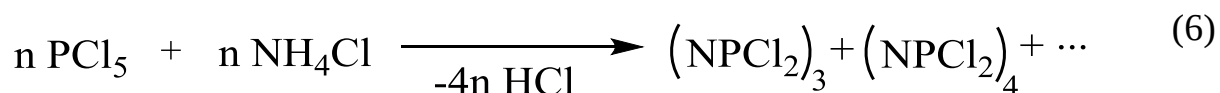


Рисунок 2 – Структура сшитого цикломатричного полимера

1.1.3 Циклофосфазены

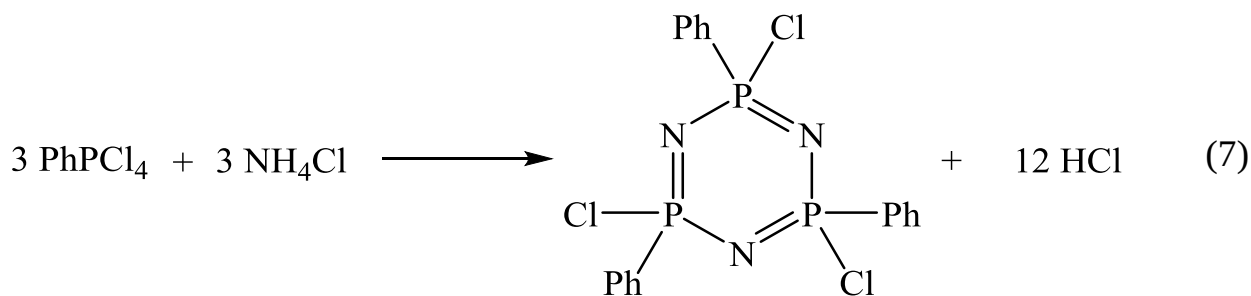
Циклохлорфосфазены представляют наибольший интерес среди других подклассов фосфазенов, так как они выступают в роли исходных соединений для синтеза органоциклофосфазенов и полифосфазенов. Циклический синтез хлорфосфазенов может осуществляться несколькими способами. Наиболее распространенным из них является синтез совместного получения гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) и октахлорциклотрифосфазена (ОХФ) реакцией между хлоридами фосфора (V) и аммония (схема 6) [1].



Описанный выше способ получения циклических фосфазенов является дешевым и удобным, он лежит в основе промышленного синтеза получения циклофосфазенов [1].

Аналогичная реакция используется для получения бромфосфазенов. Низшие бромциклофосфазены представляют собой стабильные белые кристаллические вещества. Они более чувствительны к атмосферной влаге, чем хлорпроизводные. Смешанные хлор-бром-циклофосфазены получают с использованием соответствующей смеси галогенида фосфора и галогенида аммония. Реакцию проводят при температуре 110 °С в среде симм-тетрахлорэтана [1].

Аналогичными методами синтезируются органоциклофосфазены. Например, 1,3,5-трифенил-1,3,5-трихлорциклотрифосфазен получают из фенилтетрахлорфосфорана и хлорида аммония (схема 7).



1.2 Функционирование циклофосфазенов

Введение химических функциональных групп как в мономеры, олигомеры, так и в готовые полимерные материалы для синтеза новых макромолекул, обладающих различными физическими и химическими свойствами, является процессом первостепенной важности в химии полимерных материалов [3]. В случае полифосфазенов химическая модификация для получения новых макромолекул фосфазена очень привлекательна. Однако, синтетический метод, используемый для получения этих полимеров (основанный на нуклеофильном замещении реакционноспособных хлоров в хлорфосфазене $[(\text{NPCl}_2)]_n$ подходящим заместителем), хотя и очень гибкий и позволяющий синтез большого числа различных макромо-

лекул, не очень эффективен при использовании в процессе групп низкой основности и высоких стерических затруднений.

Получение функционализированных полифосфазенов, содержащих свободные «X» функциональные группы, в принципе может быть достигнуто следующими способами (рисунок 3):

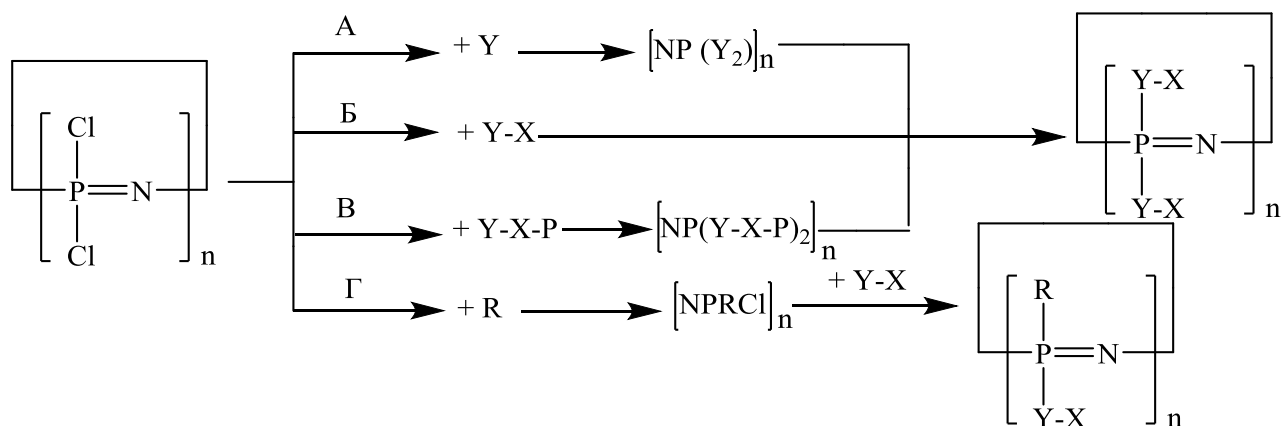


Рисунок 3 – Схема получения функционализированных полифосфазенов

– методом А, где циклофосфазены $[\text{NP}(\text{YX})]_n$ получают путем реакции $[\text{NPCl}_2]_n$ и нуклеофила «Y» с получением промежуточного соединения $[\text{NP}(\text{Y})_2]_n$ и последующим введением функций «X» в боковой заместитель «Y» с использованием удобных химических способов. Данный метод в практике широко применяется, так как сами промежуточные соединения $[\text{NP}(\text{Y})_2]_n$ иногда могут применяться в качестве конечных продуктов.

– прямым нуклеофильным замещением реакционноспособных атомов хлора в $[\text{NPCl}_2]_n$ би- или многофункциональными реагентами «Y-X», которые имеют только группу «Y», способную реагировать с $[\text{NPCl}_2]_n$, другая функция «X» остается неизменной в ходе этого процесса (метод Б).

– реакцией дихлорфосфазенов с нуклеофильным реагентом «Y-X-P» (в которой вторая нуклеофильная функциональность «X» маскируется подходящей защитной группой «P») с получением полимера $[\text{NP}(\text{Y-X-P})_2]_n$, с последующей реакцией снятия защиты с $[\text{NP}(\text{Y-X})_2]_n$ (метод В).

– методом «Г», по которому сначала производится неполное замещение атомов хлора мономером R в молекуле фосфазена, далее остаточные атомы галогена

замещаются полифункциональным заместителем Y-X. Функциональные группы X и Y обе способны заместить атомы хлора, однако, предпочтительной является реакция по Y. С помощью этого метода чаще всего получают смеси веществ с различными функциональностями, а также частично сшитые продукты реакции.

Олигомерные фосфазены представляют все возрастающий интерес в связи с тем, что при модификации ими полимеров и композиционных материалов, удается получить изделия, характеризующиеся повышенными термо- и огнестойкостью [4-8]. Для этих целей в основном применяют олигофосфазены с органическими радикалами при атоме фосфора. Органические радикалы, как правило, содержат следующие функциональные группы – гидроксильные [9-12], альдегидные [13, 14], карбоксильные, аминные [15-18, 25], эпоксидные [19-24], эвгенольные [21, 23, 26], сульфированные [27, 28] и другие.

1.2.1 Гидроксилирование циклофосфазенов

Органоциклофосфазены, имеющие в своей структуре гидроксильные группы, являются ключевыми промежуточными соединениями, поскольку позволяют получать большое количество соединений и материалов с улучшенными характеристиками, которые имеют применение во многих областях промышленности [29, 30]. Исходя из выше сказанного, синтез органофосфазенов является актуальной задачей в настоящее время.

Впервые в 1969 году был получен гексакис(4-гидроксифенокси)-циклотрифосфазен, синтез которого осуществлялся в несколько стадий. На первом этапе осуществлялось взаимодействие гексахлорциклотрифосфазена и метоксифенола, затем метокси-группу в составе молекулы гексакис(4-метоксифенокси)циклотрифосфазена переводили в гидроксильную путем обработки водной смесью HBr и уксусной кислоты [31]. Также был предложен другой способ получения выше описанного соединения. Медици и сотр. осуществили взаимодействие -OCH₃ группы с BBr₃, а затем произвели гидролиз образовавшегося борного соединения [3]. К тому же, для защиты гидроксила фенола, они

предложили использовать бензилокси группу взамен метокси группы, которую удаляют гидрированием на палладиевом катализаторе (рисунок 4).

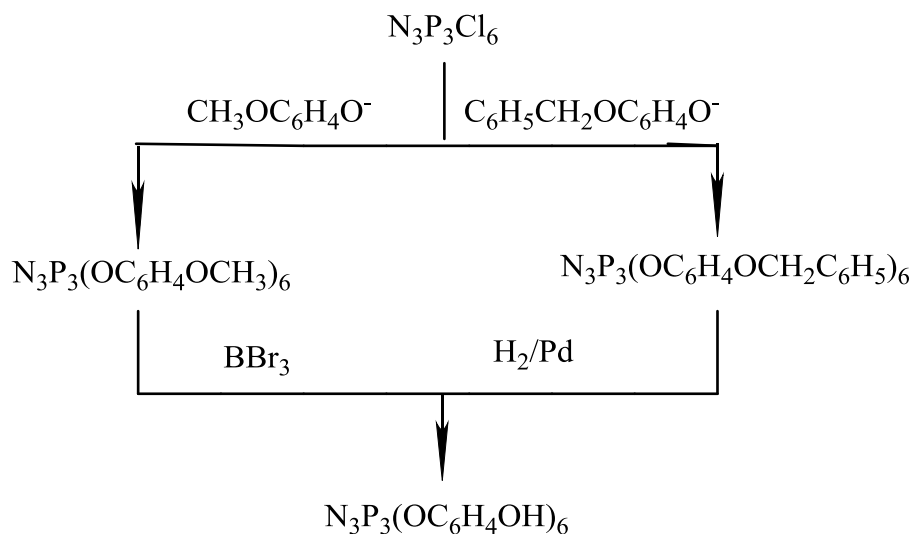
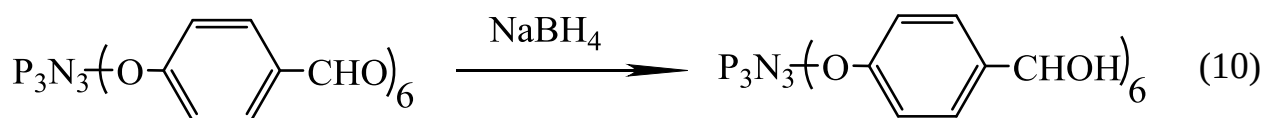
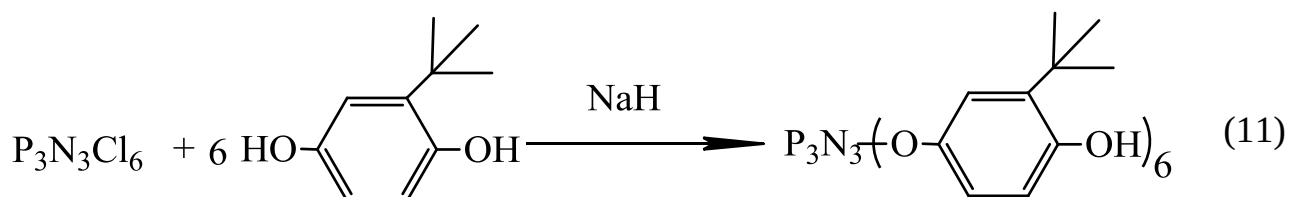


Рисунок 4 – Схема синтеза гексакис(4-гидроксифенокси)-циклотрифосфазен разными методами

Помимо выше описанных методов [3, 32-34] известны и другие методы получения фосфазенов с гидроксильными группами. Так применяется тетрагидропиранильная защитная группа. Восстановлением альдегидных групп можно получать метилольные группы арилоксифосфазенов, как например в гекса(п-формилфенокси) циклотрифосфазене [35-37] (схема 10).

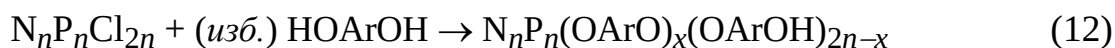


Гексазамещенное производное циклофосфазена с гидроксильными группами можно получить в ходе реакции нуклеофильного замещения атомов хлора в ГХФ, в качестве нуклеофильного агента применяется бифункциональное соединение, которое, имея дополнительный объем радикала, взаимодействует с молекулой ГХФ только по одной группе [38] (схема 11).



В работе [39] осуществлялся синтез получения гидроксиарилоксициклофосфазен (ГАРФ) путем взаимодействия ГХФ с дифенилолпропаном (ДФП) двумя способами (схема 12):

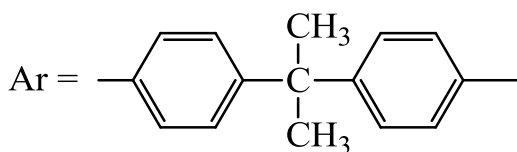
1) в расплаве исходных веществ при температуре 170°C, в качестве акцептора HCl применяли K₂CO₃



где, $n = 3$ или

$$n = 3 \div 8;$$

$$x = 0 \div 5;$$



2) в среде растворителя –хлорбензола, при температуре кипения последнего. В качестве акцептора HCl применяли K₂CO₃.

Данные методы имеют ряд недостатков, а именно: При ведении синтеза в расплаве наблюдалось термическое разложение ДФП, а также его побочные превращения. При ведении процесса в среде растворителя – хлорбензола не удалось осуществить полное замещение атомов хлора даже при длительном ведении процесса в течение 24 часов при температуре кипения растворителя.

В результате, гексазамещённый ГАрФ был получен только в расплаве исходных веществ в присутствии K₂CO₃. Но из-за высокой температуры, в процессе синтеза сопровождается большая степень разложения ДФП, что уменьшает выход и чистоту основного продукта.

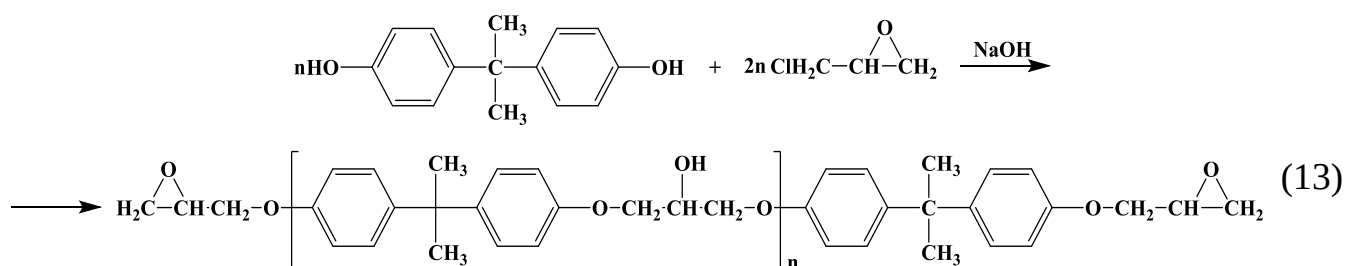
В работе [40] более чистый гексазамещенный ГАРФ с большим выходом был получен взаимодействием циклотрифосфазена с избытком бисфенола А в ацетонитриле при температуре кипения растворителя в течении 12 часов, карбонат калия применяли в качестве акцептора образованной в реакции соляной кислоты. Реакцию провели в среде инертного газового азота при постоянном перемешивании. Одним недостатком по данному способу является то, что в промежуточной промывке было использовано легковоспламеняемое вещество диэтиловый эфир,

который при использовании вместе с соляной кислотой может оказывать вредное влияние на исполнителей или работников.

1.2.2 Эпоксидирование циклофосфазенов

Большинство промышленно выпускаемых эпоксидных смол (ЭС) представляют собой смесь макромономеров (олигомеров с высокой молекулярной массой от сотен до нескольких тысяч), которые могут содержать в своем составе алифатические ароматические или гетероциклические структурные элементы и две или больше структурных групп. Эпоксидные смолы в подавляющем большинстве случаев получают путем взаимодействия протонодонорных соединений, в частности многоатомных спиртов, карбоновых кислот, аминов, и др. [41, 43].

Базовые эпоксидные смолы представляют собой продукты конденсации эпихлоргидрина и бисфенола А в присутствии гидроксидов щелочных металлов (схема 13). Изменяя соотношение этих двух компонентов и условия проведения процесса можно получить диановые смолы с разной молекулярной массой и с различным значением эпоксидного числа.



Полимеры на основе базовых смол обладают средними физико-механическими показателями и наиболее широко используются в промышленности. Диановые эпоксидные смолы являются очень востребованным промышленным материалом и основой для создания ряда производственных продуктов, таких как клеи, лаки и эмали. Также большая доля произведенной эпоксидной смолы поступает на изготовление композиционных материалов. Часто ЭС входят в со-

став порошковых красок и герметиков. Наибольшим спросом на сегодняшний день пользуются эпоксидные смолы на основе бисфенола А, что может быть объяснено простотой технологии и хорошими характеристиками ЭС. По данным анализа рынка диановые смолы составляют 90% от мирового производственного объема ЭС [42, 43, 49].

Применение специальных эпоксидных смол связано с высокими требованиями к физико-механическим и эксплуатационным характеристикам клеевых соединений, которые трудно достичь при использовании диановых эпоксидных смол [44].

Среди специальных эпоксидных смол можно выделить несколько наиболее важных групп. Сюда относят эпоксидные смолы на основе ди- и полифенолов, амино-эпоксидные, циклоалифатические, эпокси-олигоуретановые и галогенсо-держающие смолы.

1.2.2.1 Органические эпоксидные смолы и их способы получения

а) Эпокси-феноловые смолы

К эпоксидным смолам на основе ди- и полифенолов относятся глицидиловые эфиры резорцина, бисфенола F, а также эпоксиноволачные смолы (рисунок 5). Смолы этой группы, подобно диановым смолам можно отверждать всеми видами отвердителей. Наиболее реакционноспособной является резорциновая эпоксидная смола, так как отвержение аминами данной смолы имеет высокую скорость. Резорциновые ЭС характеризуются низкой вязкостью. Было установлено, что диглицидиловые эфиры бисфенолов А и F обладают равной активностью. Благодаря своей низкой вязкости, которая меньше в 3-5 раз, чем у диановых смол, смолы на основе бисфенола F нашли применение в качестве активных разбавителей для различных ЭС. К тому же, добавление смолы на основе бисфенола F предотвращает кристаллизацию при длительном сроке хранения при низкой температуре. Однако, теплостойкость отвержденной композиции будет иметь более низкие

показатели [44, 50]. Остальные олигомеры этой группы менее активны, что приводит к необходимости использовать жесткие режимы отверждения, чтобы получить изделия с заданными свойствами [43, 51, 52].

Эпоксисоволачные смолы применяют для придания прочности, химической стойкости, а также для стабильности электротехнических показателей. Зарубежным аналогом эпоксисоволачных смол является марка N-438. Глицидиловые эфиры трифенола и тетрафенола применяют для тех же целей, что и эпоксисоволачные смолы. Исходные полифенолы получают реакцией конденсации акролеина и глиоксаля [44].

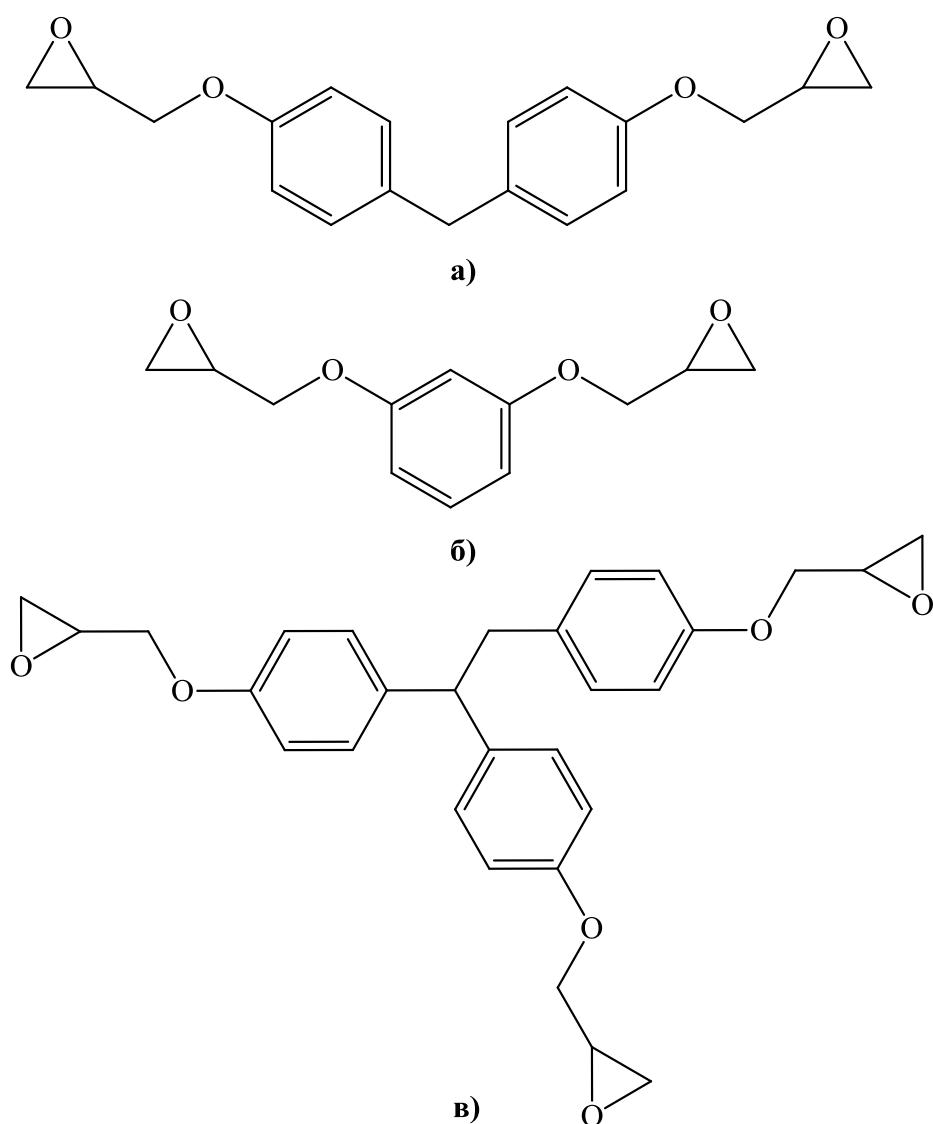


Рисунок 5 – Структуры эпоксидных смол на основе фенолов:

а) диглицидиловый эфир бисфенола F, б) диглицидиловый эфир резорцина, в)
эпокситрифенольная смола

б) Амино-эпоксидные смолы

Амино-эпоксидные смолы (азотсодержащие эпоксидные смолы) представляют собой класс глицидилпроизводных ароматических ди- и моноаминов (рисунок 6), гетероциклических амидов (этиленмочевины и др.) [43].

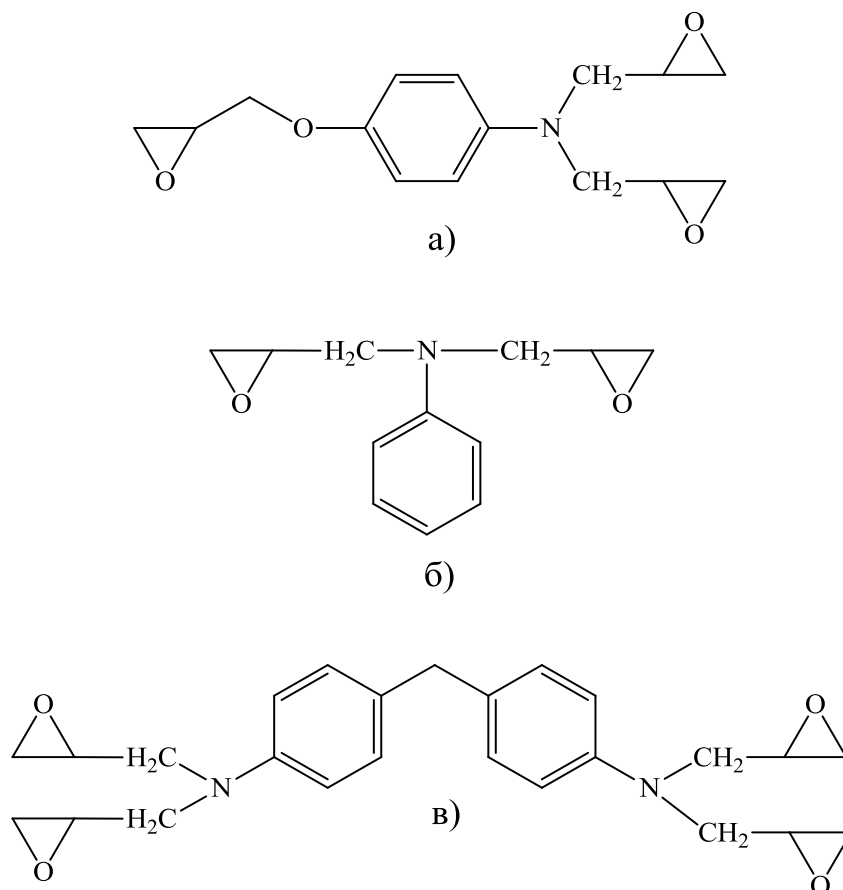


Рисунок 6 – Структурные формулы amino-эпоксидных смол: а) N,N-диглицидиланилин, б) глицидиловый эфир 4-(диглицидиламино)-фенола, в) N,N,N',N'-тетраглицидил 4,4'-диаминодифенилметан

Амино-эпоксидные смолы чаще представляют собой высокофункциональные соединения с невысокой вязкостью. Этот класс эпоксидных смол мог бы конкурировать с диановыми эпоксидными смолами на многих направлениях производства полимерных материалов. Однако, применение amino-эпоксидных смол ограничено в силу некоторых факторов. В промышленности, полученные amino-эпоксидные смолы имеют в своем составе всего лишь 75-80 % основного вещества. Состав олигомерной части таких смол до конца не изучен, а молекулярно-

массовое распределение азотсодержащих ЭС может варьироваться в достаточно широких пределах. Поэтому данный вид ЭС нестабилен, по сравнению с другими видами. Следствием переменного состава является их непостоянные физико-химические показатели и меньший срок хранения [43, 53].

Наибольшее распространение получили композиции на основе аминосодержащих ЭС и кислотных отвердителей различного типа. Реакция отверждения проходит при умеренной температуре, но для увеличения механических характеристик и теплостойкости. При использовании аминных и амидных отвердителей наблюдается резкое падение механико-прочностных свойств. Такие комплексные отвердители, как трифторид бора и "ониевые" отвердители также плохо полимеризуют amino-эпоксидные смолы. Такие показатели как влагостойкость, устойчивость к тепловому старению, а также диэлектрические свойства у ПКМ на основе азотсодержащих ЭС проигрывают другим видам. Данную проблему можно успешно решить, применяя в составе композиций сразу несколько видов ЭС. В таком случае можно получить материалы с высокой теплостойкостью, физико-механическими и адгезионными свойствами [43, 45, 46, 54].

в) Эпокси-циклоалифатические смолы

При отверждении циклоалифатических эпоксидных смол - алициклических, или алифатических-алициклических ди- и полиэпоксидов часто удается получить жесткие эпокси-полимеры с достаточно высокой деформационной теплостойкостью. Из-за наличия циклической структуры в молекуле, для данного класса характерна большая жесткость цепи и, как следствие, высокая деформационная теплостойкость (рисунок 7).

Особенностью циклоалифатических смол можно назвать и их путь синтеза. Они не являются продуктом конденсации эпихлоргидрина и протонодонорного соединения, как диановые смолы. Циклоалифатические смолы получают окислением соответствующих алициклических диолефинов [47] (схема 14).

Реакционная способность циклоалифатических эпоксидных смол принципиально отличается от этого показателя диановых, фенольных, или аминоэпоксидных смол. Как и описанные выше амино-эпоксидные смолы, они не отверждаются

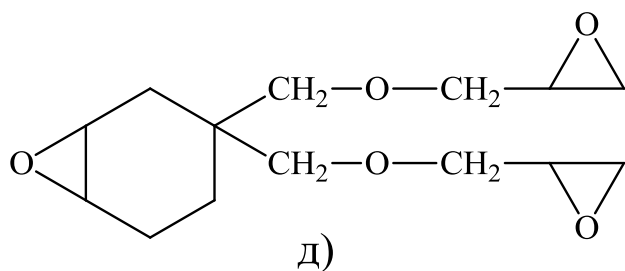
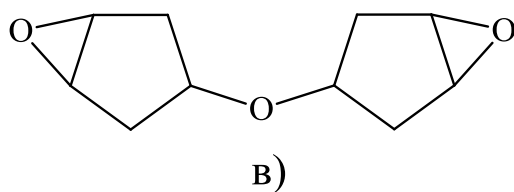
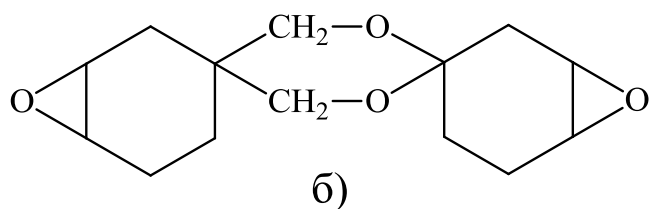
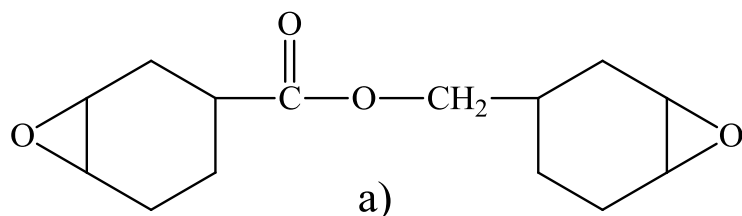
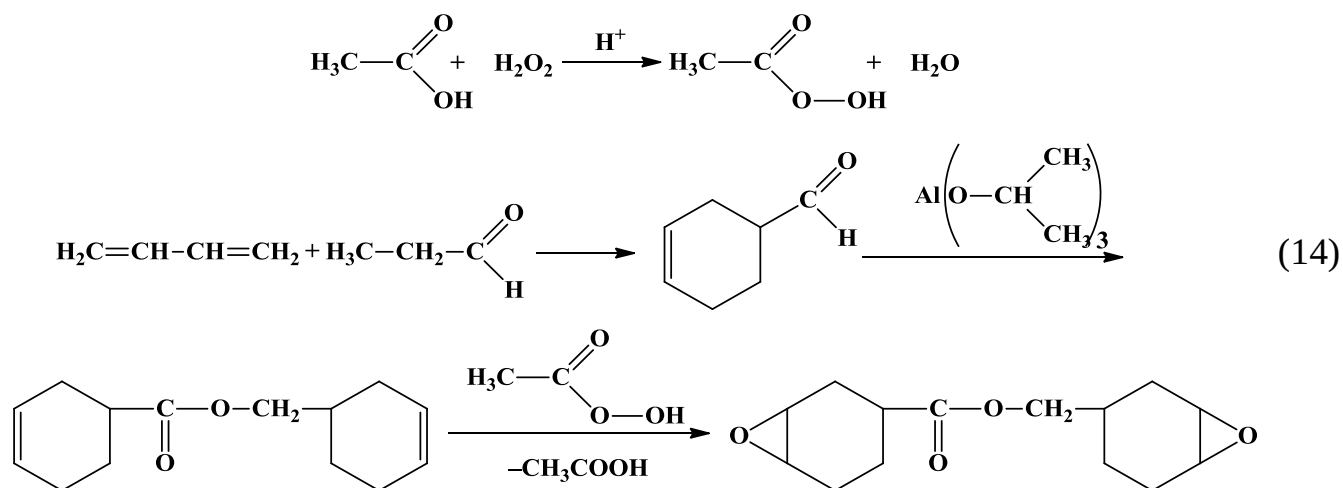


Рисунок 7 – Структурные формулы циклоалифатических эпоксидных смол: а) 3,4-эпоксициклогексил-метил-(3',4'-эпоксициклогексил)-карбоксилат;
 б) 3,4-эпоксициклогексил-спиро(3',4'-эпоксициклогексил)-диоксан-1,3;
 в) диокись дициклопентенилового эфира;
 д) диглицидиловый эфир 1,1-бис(диоксиметил)-3,4-эпоксициклогексана



аминными отвердителями, но при этом прекрасно отверждаются ангидридами различных кислот, поликарбоновыми кислотами, феноло-формальдегидные смолами. Но для получения высоких физико-механических характеристик и диэлектрических показателей необходим жесткий режим постотверждения, включающий в себя выдерживание в течение 10÷12 часов при температуре до 200°C [55].

Также стоит отметить, что данный класс эпоксидных смол обладает хорошими оптическими свойствами, что открывает возможность для получения композиций, сохраняющих превосходные оптические показатели [56].

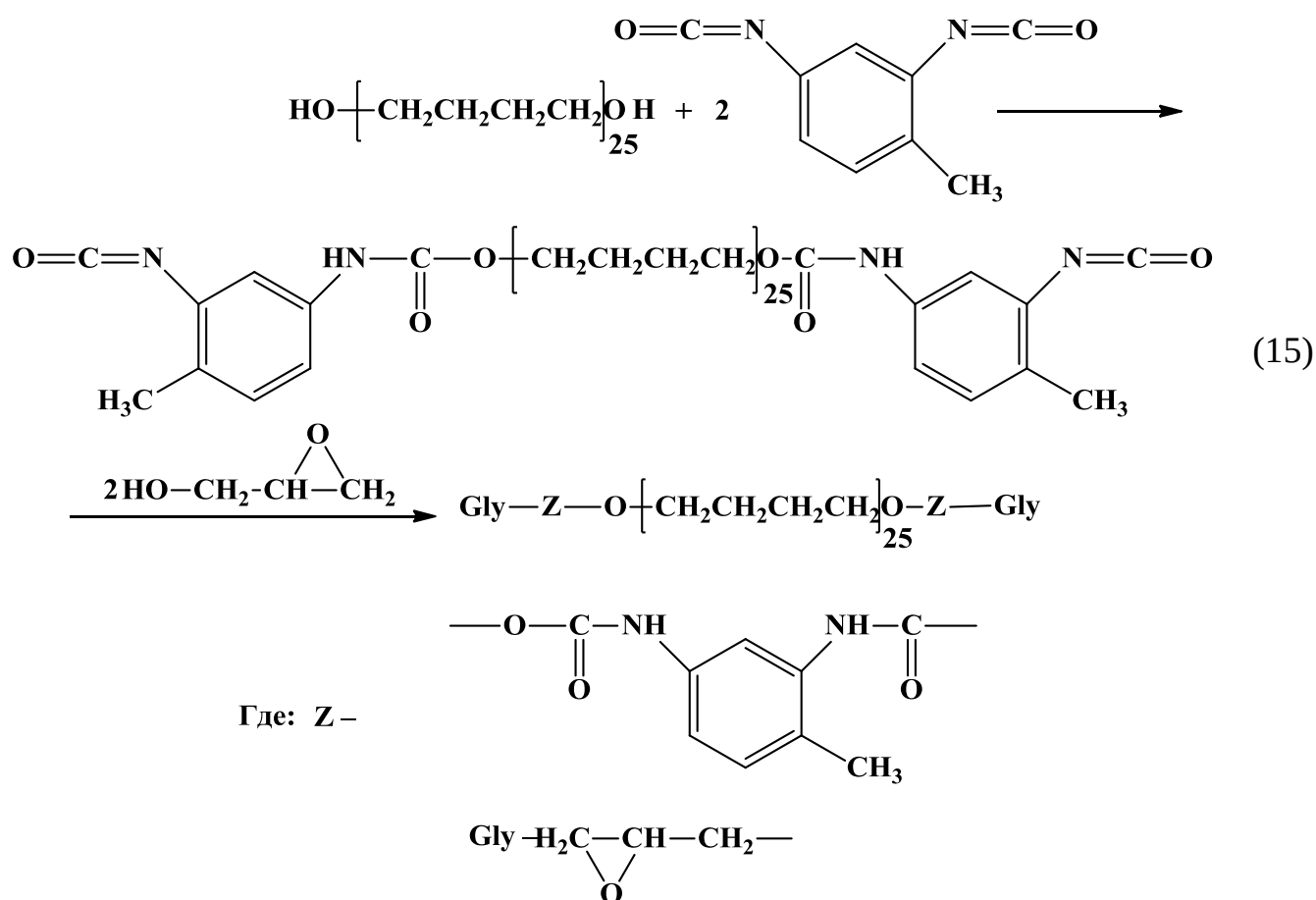
г) Эпокси-олигоуретановые и галогенсодержащие эпоксидные смолы

Эпокси-олигоуретановые и галогенсодержащие смолы широко применяются в промышленном производстве. Они отличаются между собой рядом свойств и реакционной способностью. В основном, олигоуретанэпоксиды применяются для изготовления эпоксидных резин, а галогенсодержащие эпоксидные смолы нашли применение в качестве антипиренов.

Эпокси-олигоуретановые смолы получают в ходе реакции взаимодействия олигомерных диолов с избытком диизоцианата. Полученные олигомерные ди- или полиизоцианаты эпоксидируют глицидолом [48] (схема 15).

Уретановые группировки олигоуретанэпоксидных смол позволяют им быстро отверждаться ангидридными и аминными отвердителями. Реакции оксиалкилирования аминов и ацилирование эпоксидной группы катализируются уретановыми группировками, которые проявляют слабую О-нуклеофильность. Но эта особенность олигоуретанэпоксидов затрудняет их отверждение в присутствии катализаторов. Однако, отвердить олигоуретанэпоксиды можно, используя комплексы трифторида бора и соли третичных аминов, которые являются термоактивируемыми катализаторами [43].

Эпокси-олигоуретановые смолы являются гибкоцепными олигомерами, с этим связано образование при их отверждении прочных, но эластичных полимеров.



В случае применения эпоксиуретановых полимеров в качестве герметиков в конструкциях со сверхтонкими проводами, или с элементами, чувствительными к сжатию, их избыточная эластичность рассматривается как достоинство. Однако, в некоторых случаях малая прочность эпоксиуретановых полимеров является недостатком.

Большинство галогенсодержащих эпоксидных смол в отличие от олигоуретановых являются жесткоцепными мономерами и представляют собой галогенпроизводные обычных фенольных, или аминоэпоксидных смол (рисунок 8).

Трудоемкая технология получения галогенсодержащих эпоксидных смол оправдана их исключительными свойствами. Вторым недостатком является низкая скорость отверждения и возможное возникновение в этот момент побочных реакций. Это может сильно повлиять на механические характеристики отвержденной композиции. Но наличие атомов хлора в структуре смолы сообщает ей свойства антипирена, что особенно важно для эпоксидных смол. Поэтому основным применением галогенсодержащих ЭС является производство негорючих и самозатухающих полимерных материалов.

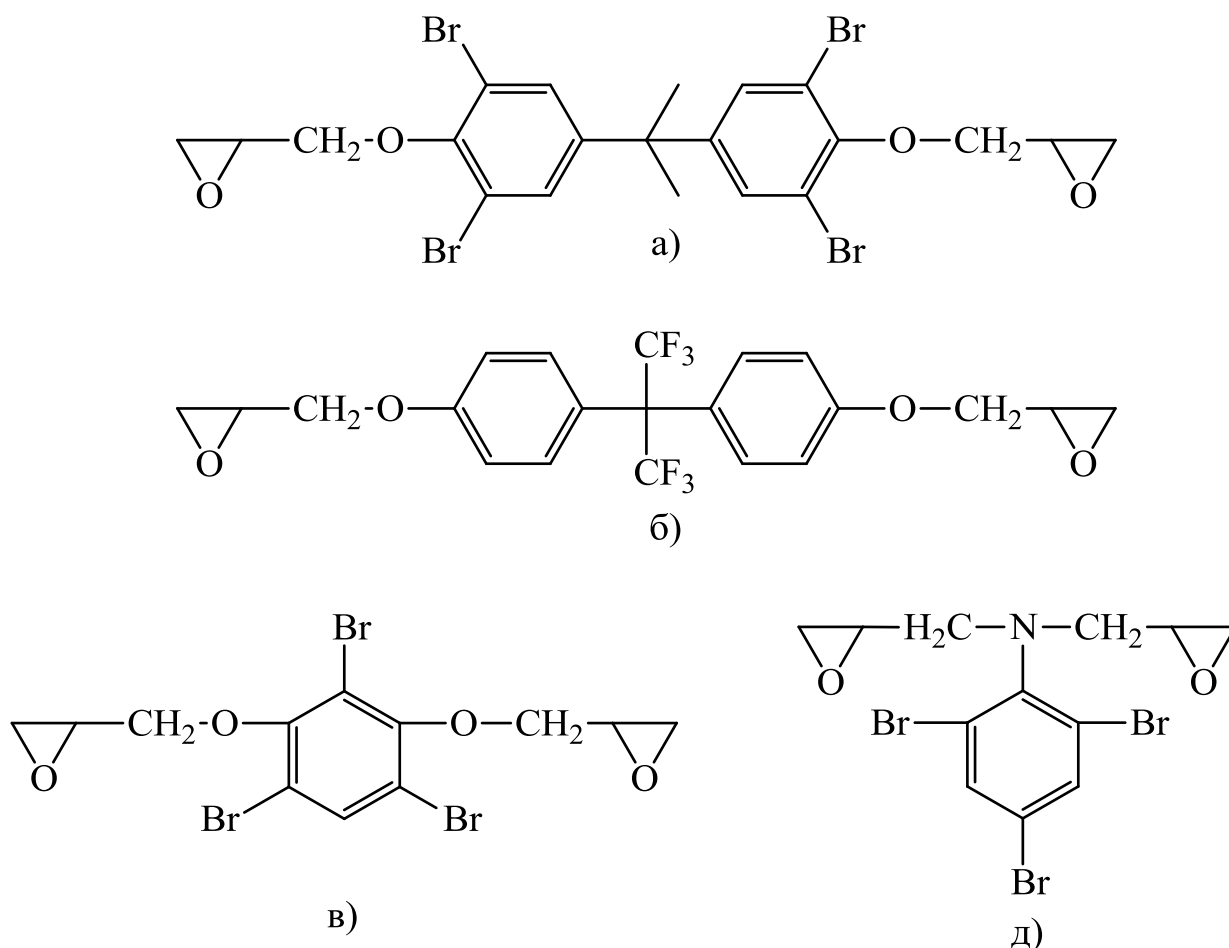


Рисунок 8 – Структурные формулы галогенсодержащих эпоксидных смол:

а) диглицидиловый эфир тетрабромбисфенола А,

б) диглицидиловый эфир гексафторбисфенла А,

в) диглицидиловый эфир трибромрезорцина, д) диглицидил триброманилин

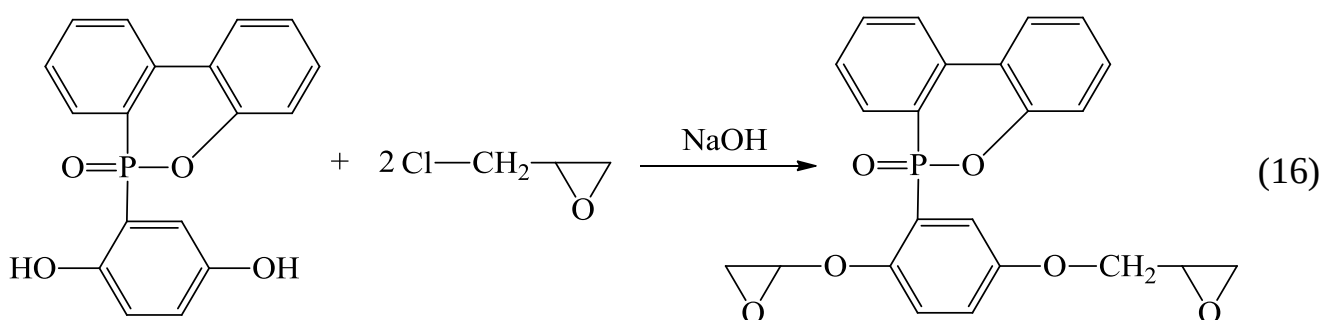
д) Эпокси-фосфорные смолы

Эпоксидные смолы обладают отличной влагостойкостью, устойчивостью к растворителям и химическим веществам, низкой усадкой при отверждении, превосходными электрическими и механическими свойствами и хорошей адгезией ко многим подложкам. Однако обычные эпоксидные системы не могут удовлетворить потребности в эксплуатационных условиях, требующих высокой термостойкости и огнестойкости [57].

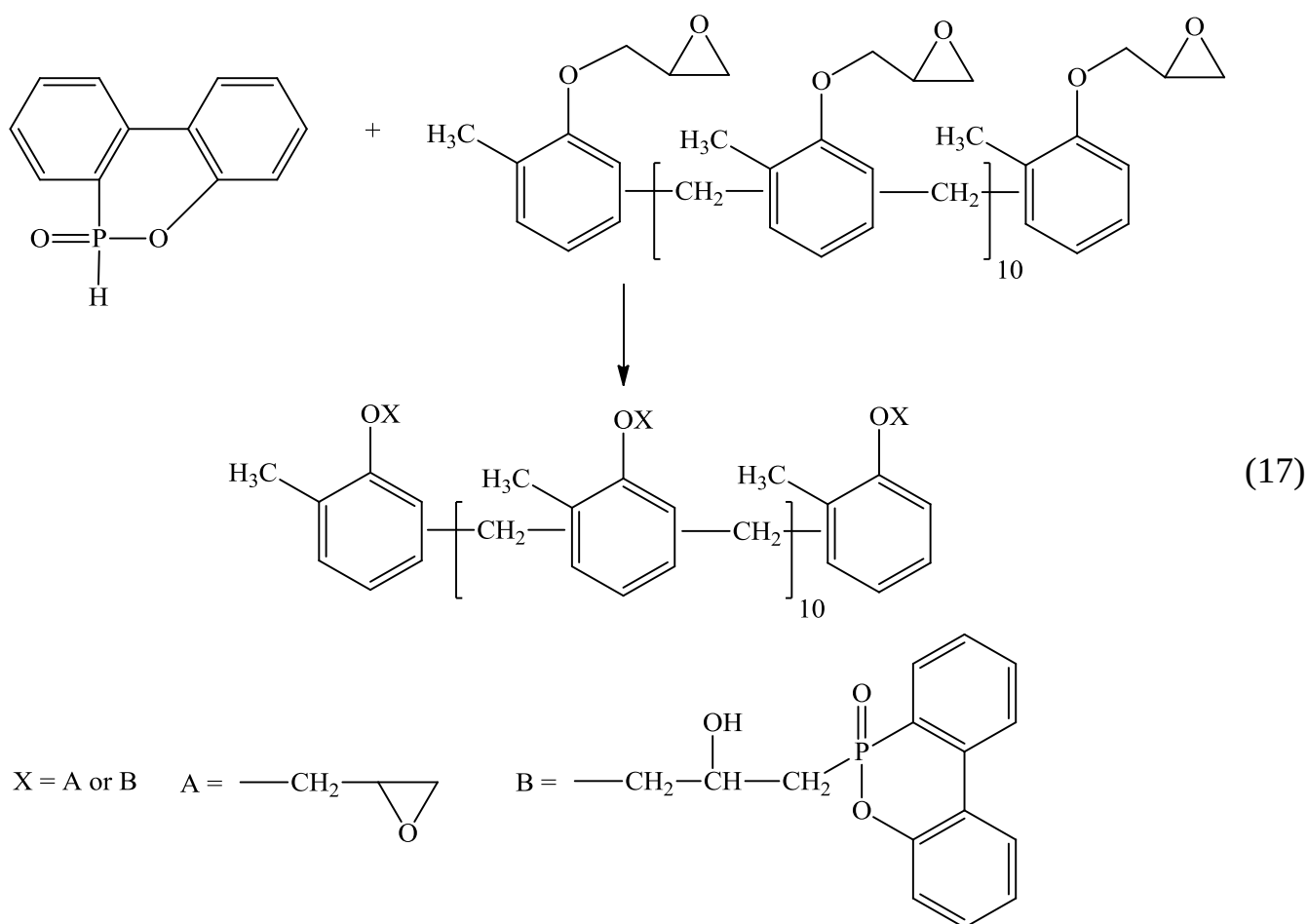
Для придания огнестойкости эпоксидным смолам их часто модифицируют антипиренами, такими как тетрабромбисфенол А, смеси фосфора и галогена, фосфат аммония и фосфорорганическими соединениями.

В литературном источнике [58] была синтезирована фосфорсодержащая эпоксидная смола взаимодействием 2-(6-оксидо-6Н-дибензо[с,е][1,2]оксафосфинин-6-ил)-1,4-бензолдиола с эпихлоргидрином в среде 1-метокси-2-гидроксипропана в присутствии 50%-го водного раствора гидроксида натрия (схема 16).

Отвержденная фосфорсодержащая эпоксидная смола такими отвердителями как фенольный новолак, 4,4'- диаминодифенилсульфон и дициандиамид дает продукты с более высокой T_g , термической стабильностью и лучшей огнестойкостью, чем у базовой диановой эпоксидной смолы, обладает лучшей огнестойкостью и термической стабильностью.

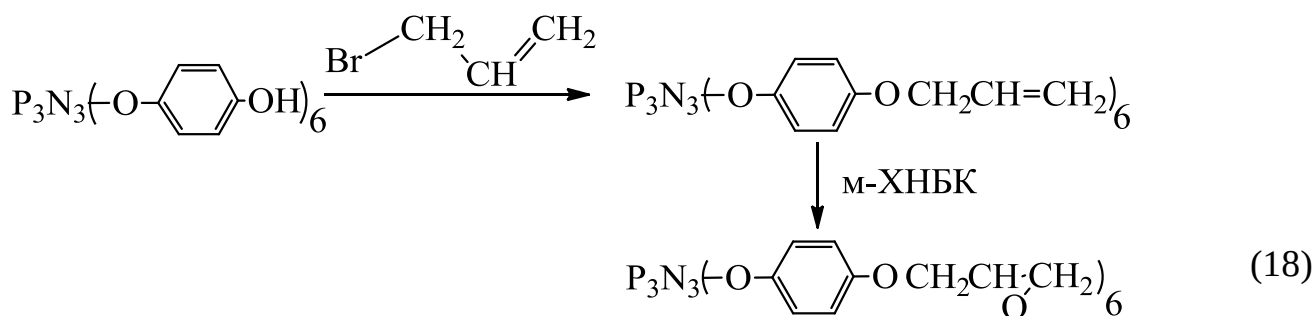


В литературном источнике [59] реакцией присоединения 9,10-дигидро-9-окса-10-фосфafenантрена 10-оксида (ДОФО) и крезолформальдегидно-новолачной смолы синтезированы две серии новых многофункциональных фосфорсодержащих эпоксидных смол (схема 17), а затем отверждены 4,4'-диаминодифенилсульфоном, фенольным новолаком (ФН) или дициандиамидом.

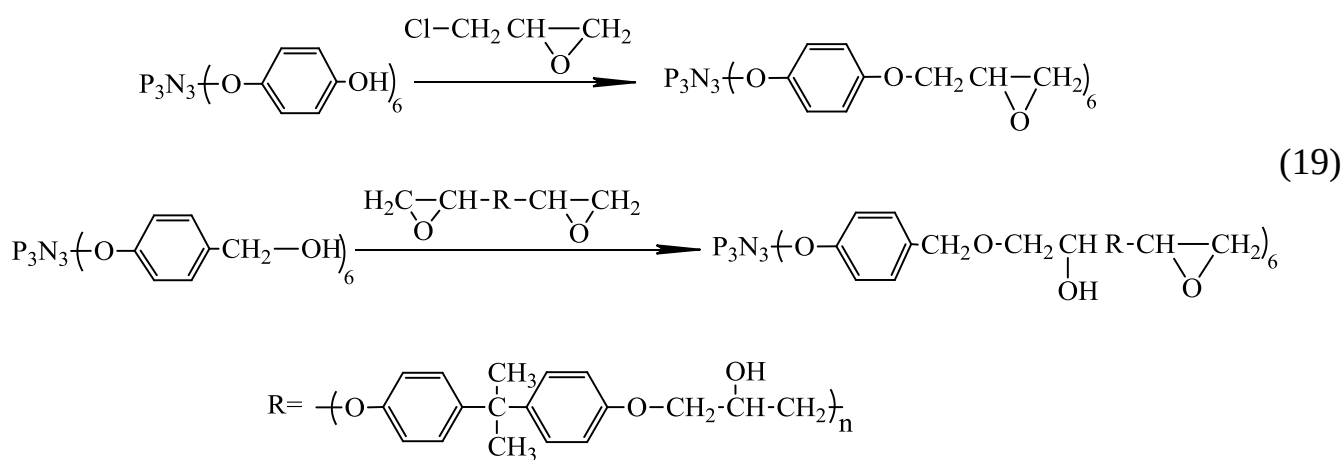


1.2.2.2 Эпокси-фосфазеновые смолы и способы их получения

Наиболее часто на сегодняшний день эпоксисодержащие циклофосфазены получают эпоксидированием м-хлорнадбензойной кислотой (м-ХНБК) ранее полученных соединений с двойными связями [3, 60] (схема 18).



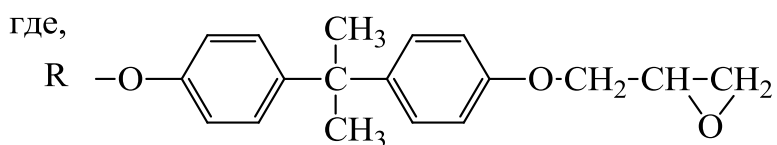
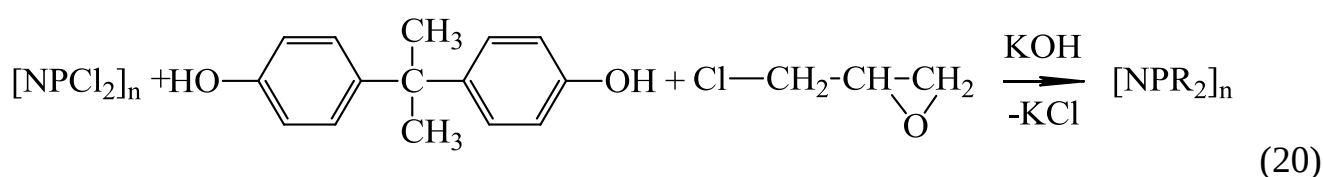
Также известен метод без использования дорогих и неустойчивых при хранении надкислот по реакции взаимодействия гидроксидсодержащих фосфазенов с эпихлоргидрином. Результатом данной реакции становится образование оксиранового цикла [3]. Альтернативой эпихлоргидрину в этом случае может служить диглицидиловый эфир [61-63] (схема 19).



Последняя реакция не является подтвержденной, так как реакции многофункциональных фосфазенов с бифункциональными соединениями должны приводить к образованию трехмерной сетчатой структуры, о чем свидетельствует ряд источников [29, 64-66].

В патентной литературе [87] фосфазенсодержащую эпоксидную смолу получали одностадийным способом, осуществляя взаимодействие между двухатомным фенолом, эпихлоргидрином и хлорциклофосфазеном, где в качестве последнего

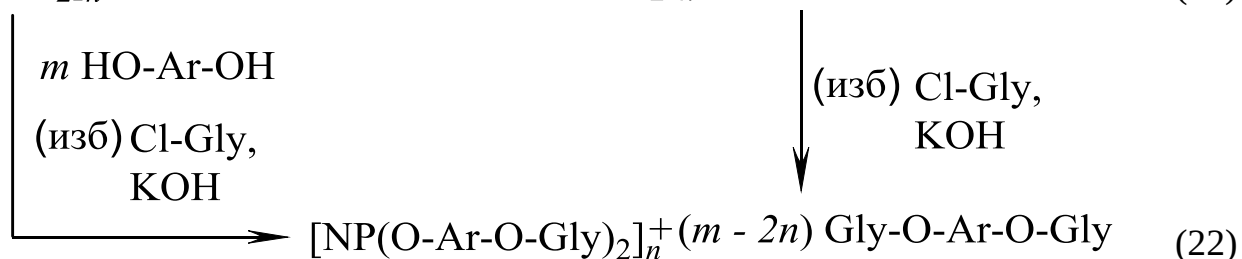
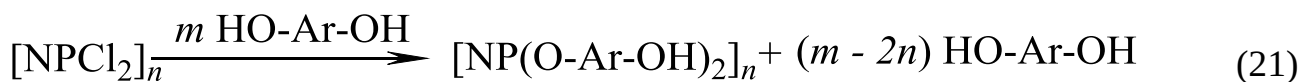
брали гексахлорциклотрифосфазен или его смесь с высшими хлорциклофосфазенами $[\text{NPCl}_2]_n$, где $n=4\div 15$. Чтобы максимально заместить атомы хлора в молекуле фосфазена на органический радикал производили предварительную выдержку реакционной смеси перед введением щелочи над карбонатом калия и постепенное введение щелочи и дифенола в соотношении 2:1 в ходе реакции. Полученные таким методом синтеза эпокси-фосфазены обладают высоким содержанием эпоксидных групп и легко совместимы с промышленными эпоксидными смолами типа ЭД-20 (схема 20).



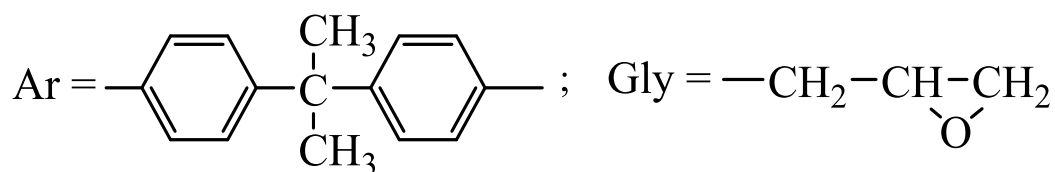
Эпоксидиановые смолы в практике получают взаимодействием дифенилолпропана и эпихлоргидрина в присутствии едкого натра в твердом виде или же в виде 50%-ного водного раствора при температуре 60-75°C в течении 4÷6 часов [88, 89]. Молекулярная масса эпоксидных смол определяется мольным соотношением эпихлоргидрин : дифенилолпропан; чем выше это соотношение, тем меньше средняя молекулярная масса смолы.

Фосфазенсодержащие олигомеры были получены по двум способам: двухстадийному (схема (21)) и одностадийному способу по схеме (22).

В работе [87] синтез эпоксидной смолы, модифицированной эпоксифосфазенами проводят непосредственным взаимодействием ДФП, ЭХГ и хлорциклофосфазена в присутствии гидроксидов щелочных металлов.



Где $n = 3$ или
 $n = 3 - 8$;
 $m = 2n \div 8n$



Дифенол брали в количестве от 2 до 120 молей на звено $[\text{NPCl}_2]$, а эпихлоргидрин - не менее чем в 2-кратном избытке по отношению к дифенолу. По данным исследований показано, что изменяя количество дифенола от 2 до 120 молей на звено $[\text{NPCl}_2]$, массовая доля эпоксидных групп повышена от 17% до 24,5%, а содержание хлора снижено от 1,8% до 0,1%. При этом, максимальная степень замещения атомов хлора в ГХФ ($\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$) составляет 4,2 (не соответствует теоретически возможным шести) [39]. В работе [3,39,90] также доказано, что гексазамещённые фосфазенсодержащие олигомеры получены только при синтезе двухстадийным способом.

1.2.3 Получение метакрилат-фосфазеновых олигомеров

1.2.3.1 Способы синтеза органических метакрилатов

Основным промышленным способом получения метакриловой кислоты является ацетонциангидринный способ, заключающийся во взаимодействии си-

нильной кислоты с ацетоном. Полученный ацетонциангидрин подвергали гидролизу при температуре $40\div 85^{\circ}\text{C}$ водным раствором соляной кислоты (схема 23). По этой технологии также получают метилметакрилат.



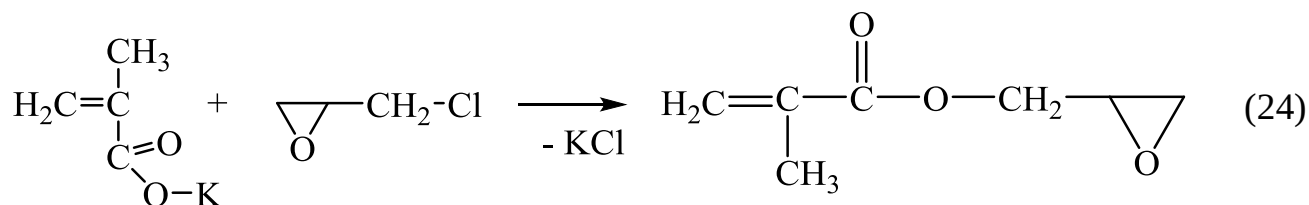
Однако, такие недостатки как многостадийность процесса, большое количество отходов и коррозионность делают описанный выше метод нетехнологичным. Для устранения перечисленных выше недостатков в патентной литературе [68] метакриловую кислоту получали взаимодействием ацетонциангидрина с уксусным ангидридом в среде карбоновой кислоты (уксусной, бензойной или фталевой).

Существует технология получения метилметакрилата газофазным окислением изобутилена или же трет-бутанола на гетерогенном катализаторе кислородом воздуха до метакролеина и последующей окислительной этерификацией метакролеина с использованием метанола [69]. К недостаткам данной технологии следует отнести относительно невысокие выходы продукта, а также значительные потери в следствие образования большого количества побочных продуктов на стадиях окисления.

В патентной литературе [70] предлагается получать метилметакрилат путем окислительной этерификации метакролеина, который в свою очередь получают из пропинового альдегида и формальдегида. Данный способ отличается меньшим количеством технологических стадий, простотой процесса, а также экономической эффективностью.

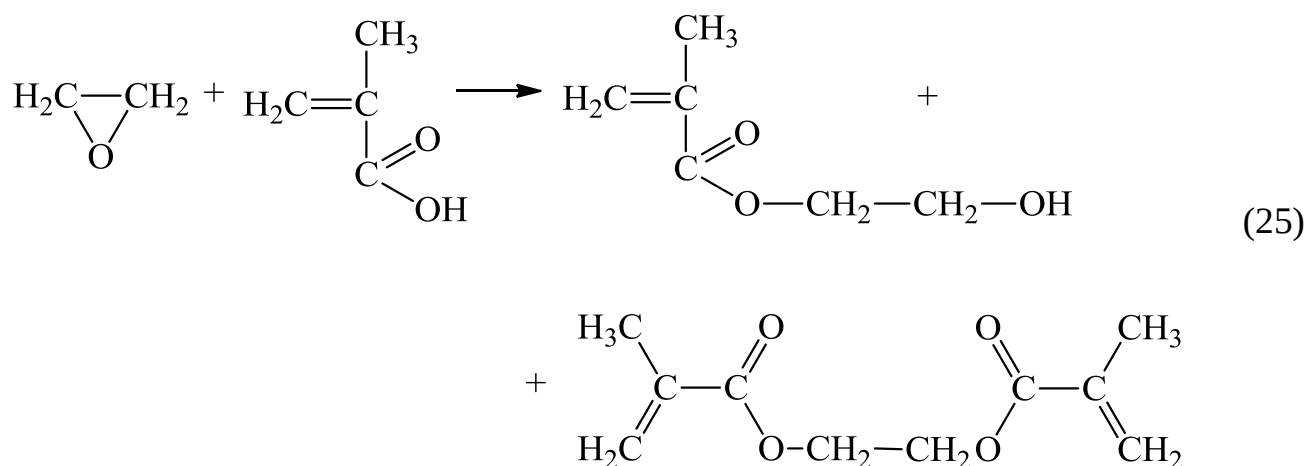
Глицидилметакрилат в небольших количествах добавляют в композиционные материалы для улучшения механических, оптических, адгезионных характеристик, а также для придания химической и атмосферной стойкости различным материалам. Глицидилметакрилат улучшает эксплуатационные свойства лаков, красок, каучуков, герметиков, ионно-обменных материалов. Данный мономер сочетает в себе химические свойства акрилатов и эпоксидных смол, благодаря наличию в молекуле эпоксидной и акриловой групп [71].

Одним из способов получения глицидилметакрилата является реакция взаимодействия смеси метакрилата калия и эпихлоргидрина при нагревании до $95 \div 98^\circ\text{C}$ и перемешивании в течение часа (схема 24). В качестве катализатора данной реакции применяется тетраметиламмоний хлорид, а в роли ингибитора - N,N' -ди-2-нафтил-п-фенилендиамин [72].



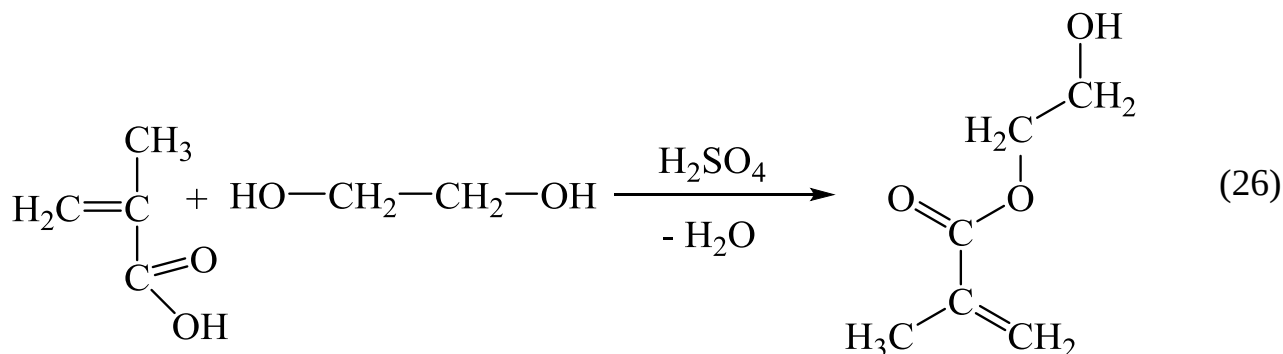
Гидроксиэтилметакрилат (НЭМА) имеет широкое применение во многих отраслях промышленности, так как он является довольно доступным веществом в силу получения из дешевых реагентов, таких как метилметакрилат и метакриловая кислота. Гидроксиэтилметакрилат легко полимеризуется подобно акриловым мономерам. Первый его синтез был осуществлен в 1936 году [73].

Имеется несколько основных способов получения гидроксиэтилметакрилата. По одному из которых его получают взаимодействием метакриловой кислоты с окисью этилена (схема 25) [74].



Описанная выше реакция протекает при температуре $40 \div 45^\circ\text{C}$. Катализаторами процесса являются соли трехвалентного железа и хрома, а также ацетаты щелочных металлов [74].

Реакции этерификации метакриловой кислоты с этиленгликолем также можно получить НЕМА (схема 26).



В качестве растворителя применяют бензол. Реакцию ведут в присутствии серной и ортофосфорной кислот.

Еще одним способом получения НЕМА является реакция взаимодействия этиленхлоргидрина с солями щелочных металлов метакриловой кислоты. Реакция осуществляется при температуре $110 \div 125^\circ\text{C}$. Катализаторами процесса являются амины или соли аммония [74].

Все описанные реакции получения гидроксиэтилметакрилата характеризуется образованием побочных продуктов, таких как метакриловая кислота, уксусная кислота, этиленгликоль, диэтиленгликоль, диметакрилат этиленгликоля и другие [74].

Химическая связь между полимерами, используемыми в профилактической и восстановительной стоматологии, и твердыми тканями зуба может быть достигнута за счет хемосорбирующих соединений, если они обладают подходящими химическими и структурными конфигурациями и сополимеризуемыми группами. N-(2-гидрокси-3-метакрилоксипропил)-N-фенилглицин (NPG-GMA) улучшает адгезию полимеров к эмали и дентину [75].

В литературном источнике [76] NPG-GMA получали путем добавления к раствору натриевой соли N-фенилглицина в 50%-ом водном метаноле, содержащему ингибитор свободнорадикальной полимеризации, эквимольного количества глицидилметакрилата. продукт реакции присоединения подкисляли, получая цвиттер-ионную форму соединения. Затем его перекристаллизовывали из теплого ацетона с получением бесцветного белого кристаллического вещества. Структурная формула NPG-GMA показана на рисунке 9.

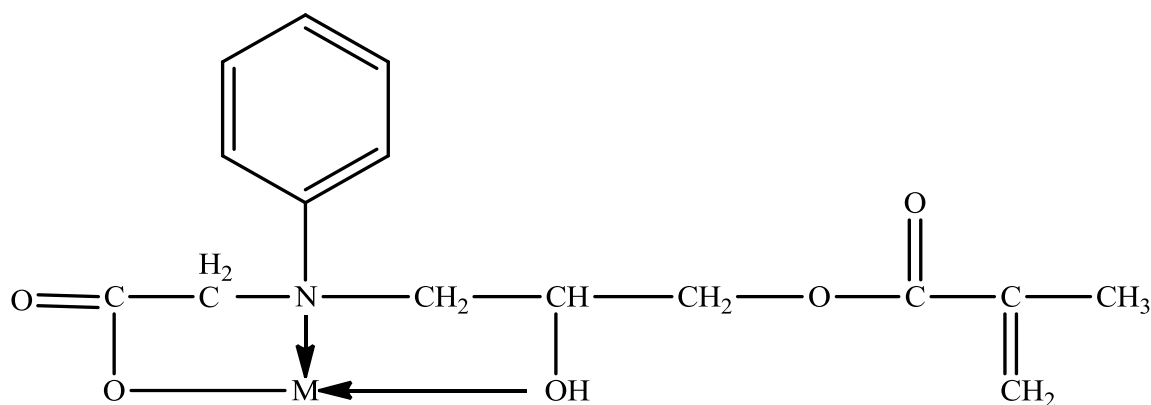


Рисунок 9 – Структурная формула NPG-GMA

Бис-ГМА – мономер, нашедший свое применение в качестве композиционно-го материала стоматологического назначения. Он обладает высокой реакционной способностью, низкой усадкой, хорошими механическими свойствами [95]. Этот мономер обычно называют мономером Боуэна в честь его первооткрывателя. Молекулярная масса БиС-ГМА намного больше, чем у метилметакрилата, что снижает полимеризационную усадку, величина которой у метилметакрилата составляет ~22 об. %, а у БиС-ГМА – ~7,5 об. %.

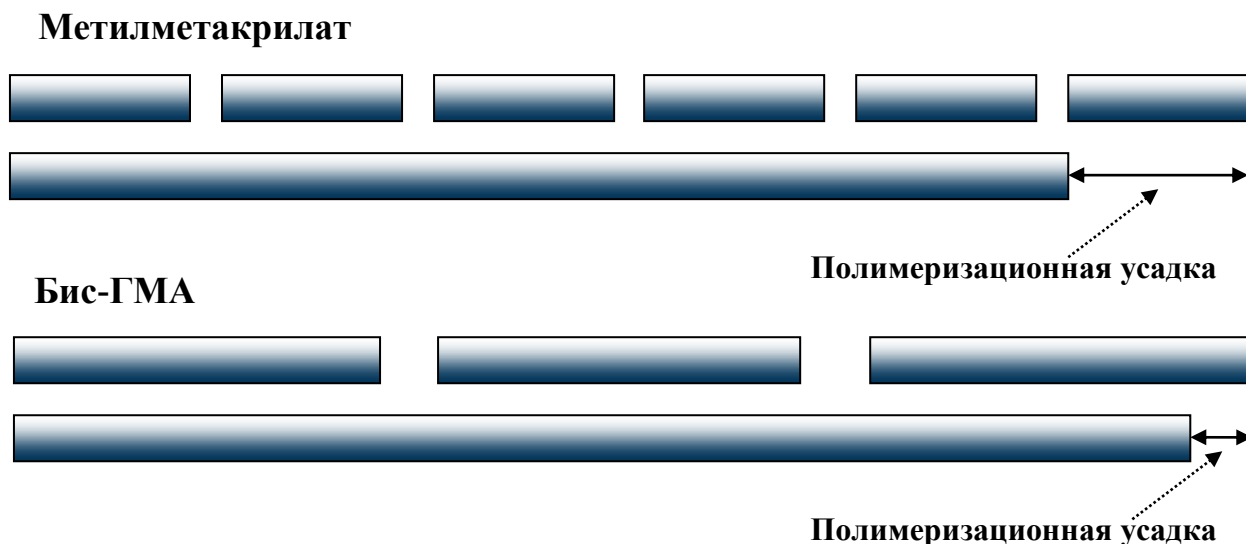
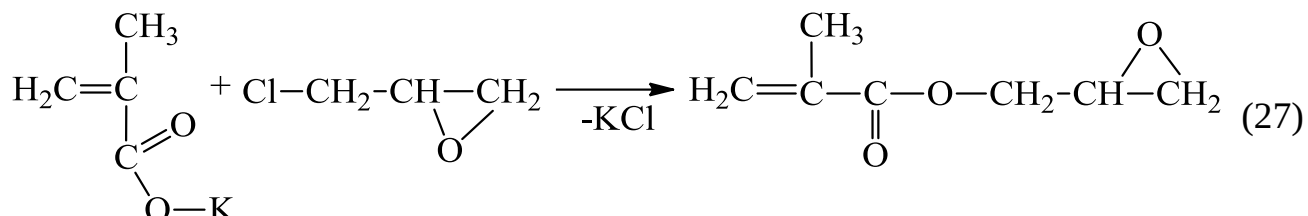


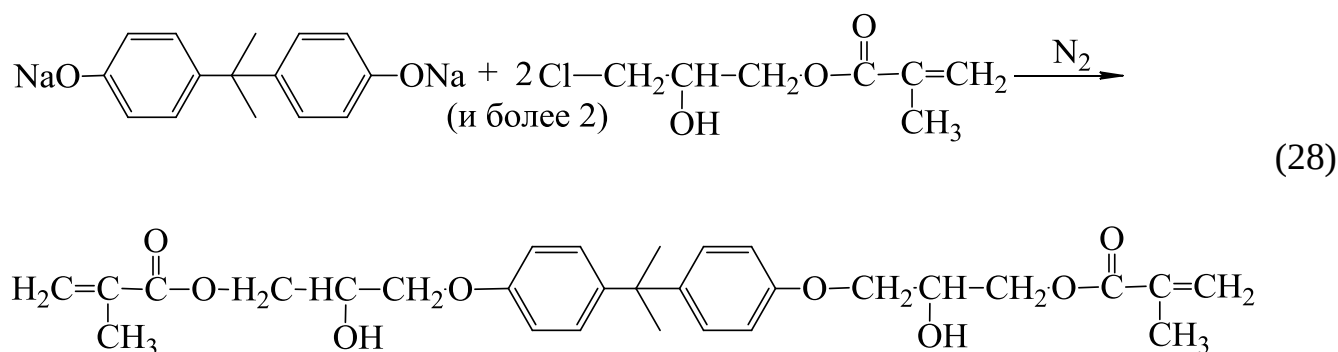
Рисунок 10 – Полимеризационная усадка у ММА и бис-ГМА

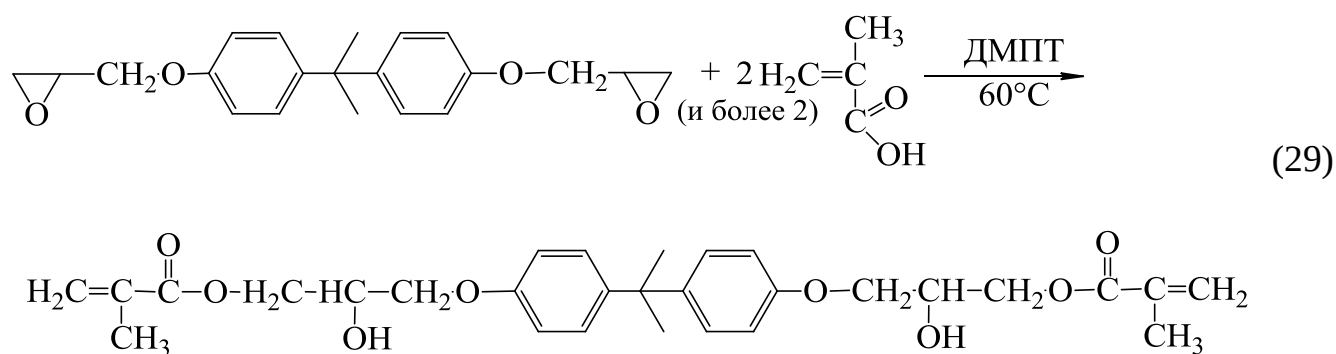
Существуют разные пути синтеза бис-ГМА [91-94], в том числе эффективным методом является реакция эпоксидной на основе бисфенола А смолы с метакриловой кислотой в присутствии катализатора и ингибитора полимеризации.

В патентной литературе [91] при синтезе Бис-ГМА использовались метакрилат калий и эпихлоргидрин в качестве исходных компонентов, реакцию провели в течении часа при температуре $95 \div 98^\circ\text{C}$ в присутствии тетраметиламонния хлорида (катализатор) и N,N'-ди-2-нафтил-п-фенилендиамин (ингибитор полимеризации) (схема 27).



В литературном источнике [92] Бис-ГМА получали взаимодействием соли бисфенола А (4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилолпропана), глицидилметакрилата и безводной хлористоводородной кислоты в среде инертного газа азота (схема 28). Также в работе [92] два или более молей ледяной метакриловой кислоты может прореагировать с одним молем диглицидилового эфира бисфенола А, такого как 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилолпропана в присутствии диметил-пара-толуидина (ДМПТ) в качестве катализатора и свободнорадикального ингибитора полимеризации. Содержимое перемешивают и выдерживают примерно при 60°C , пока стандартный тест на эпоксид или кислоту не покажет, что реакция завершена (схема 29).





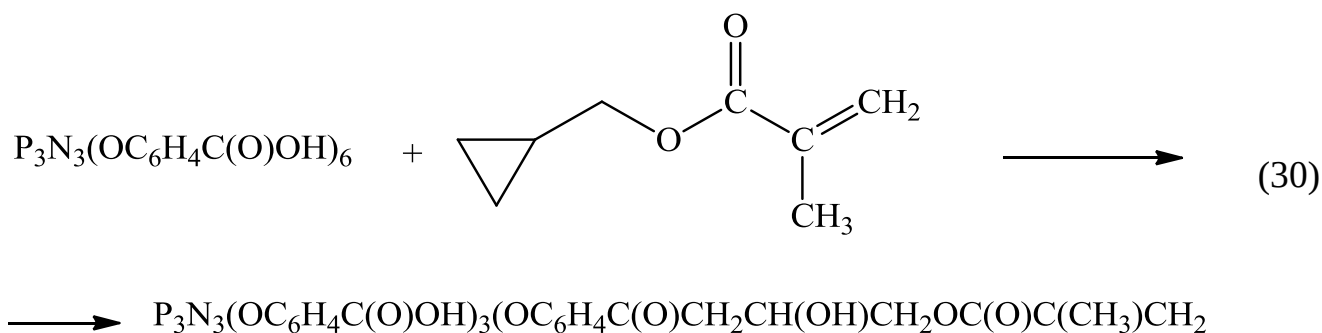
В литературе [93] бис-ГМА был синтезирован из диглицидилового эфира бисфенола А (ДГЭБА) параллельной реакцией с метакриловой кислотой и изопталева́й кислотой, а также со смесью метакриловой кислоты ангидрид с пальмитиновой кислотой и уксусным ангидридом соответственно, в результате чего метакриловая кислота была частично замещена последними компонентами. Для данного синтеза применяли ДМПТ в качестве катализатора и 2,6-ди-трет-бутил-п-крезол в качестве ингибитора полимеризации.

В патентной литературе [94] синтез Бис-ГМА провели в присутствии диметилэтанолamina (в месте ДМПТ) в количестве $0,011 \div 0,034$ моля на один моль диглицидилового эфира бисфенола А при температуре $70 \div 82^\circ\text{C}$ в течение $22 \div 33$ ч. Получены стабильный Бис-ГМА, который не полимеризуется в течение 1 г. при комнатной температуре в присутствии перекиси бензоила.

Бис-ГМА характеризуется намного большей молекулярной массой в сравнении с метилметакрилатом, что приводит к значительно меньшей полимеризационной усадке. Слишком высокая вязкость Бис-ГМА приводит к тому, что при введении в состав композиции на его основе наполнителя получается материал, непригодный для применения в стоматологии. Поэтому в состав композиции дополнительно вводят активные разбавители, представляющие собой акриловые мономеры, такие как метилметакрилат, этиленгликоль диметакрилат и триэтиленгликоль диметакрилат. Наиболее часто применяется последнее соединение [34, 64].

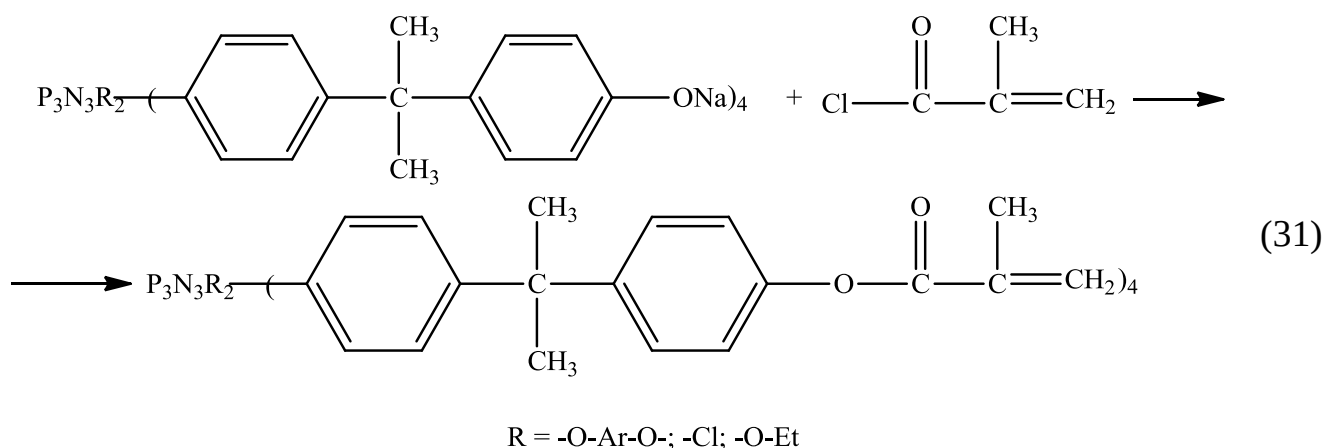
1.2.3.2 Способы синтеза метакрилат-фосфазеновых олигомеров

В работе [84] взаимодействием глицидилметакрилата с гекса(пара-карбоксилфенокси)циклотрифосфазеном в среде диметилсульфоксида получали метакриловое производное (схема 30).

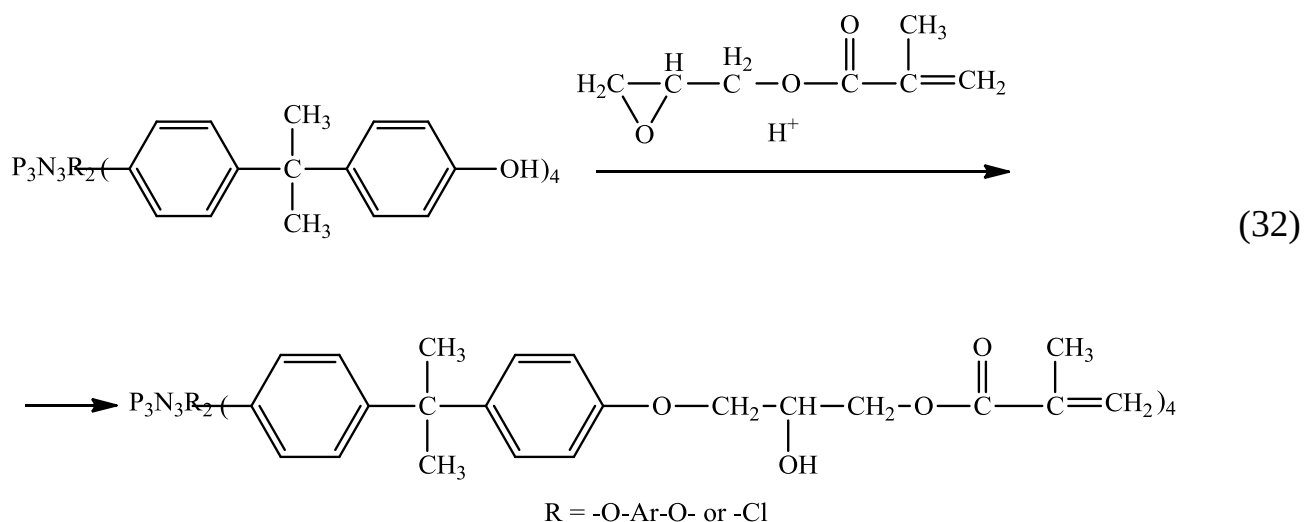


Получение метакриловых производных в статье [85] осуществлялось двумя способами:

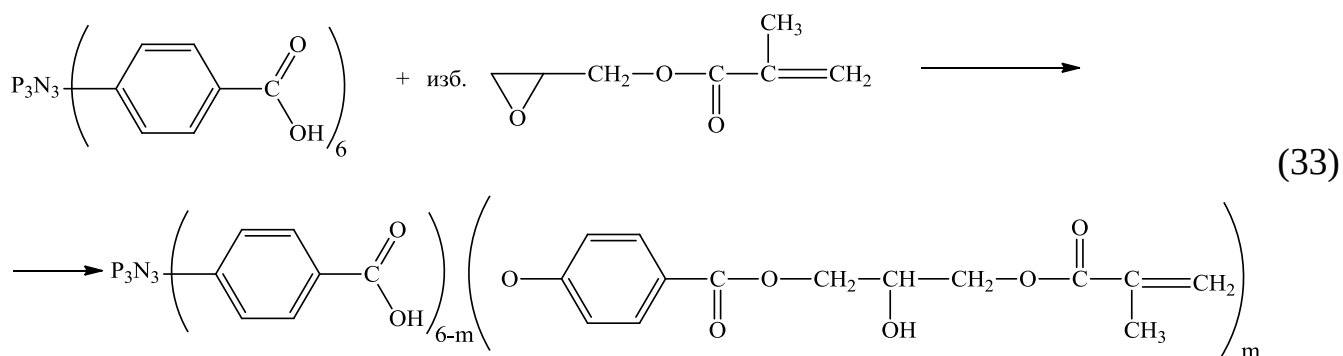
1) В качестве акрилового мономера был взят метакрилоилхлорид, который взаимодействовал с натриевым производным бисфенольных групп циклофосфазена (схема 31).



2) В качестве акрилового мономера был взят глицидилметакрилат, взаимодействующий с гидроксильными группами бисфенола в олигомерах (схема 32).



В литературном источнике [18] получение метакриловых фосфазенсодержащих олигомеров осуществляли взаимодействием гекса-п-карбоксилфеноксикллотрифосфазена и глицидилметакрилата в среде диметилсульфоксида (схема 33). Данный процесс протекает при температуре 100°C в течение 24 часов.



1.3 Состав стоматологических композиций

1.3.1 Акриловые и метакриловые мономеры и олигомеры

На сегодняшний день самыми распространенными мономерами и олигомерами, применяемыми в стоматологии в качестве связующих реставрационных композиционных материалов, являются акриловые мономеры и олигомеры.

Применение соединений с акриловыми и метакриловыми группами в стоматологии обусловлено следующим комплексом свойств [67]:

- Способностью легко полимеризоваться при ультрафиолетовом свете, что облегчает процесс формирования пломбировочного материала;
- Увеличению адгезии к зубным тканям путем образования хелатных структур с ионами кальция, которые входят в состав эмали и дентина;
- Хорошими прочностными характеристиками и механическими свойствами по сравнению с другими мономерами.

В стоматологии в качестве полимерной матрицы используются следующие акриловые мономеры: метакриловая кислота, метилметакрилат (ММА), глицидилметакрилат, 2,2-бис-[п-(3-метакрилоилокси-2-гидроксипропокси)-фенил] (Bis-GMA), гидроксиэтилметакрилат (HEMA), (N-(2-гидрокси-3-метакрилоксипропил)-N-фенилглицин), 4-метакрилоксиэтилтримелитовый ангидрид (4-META), триэтиленгликоль диметакрилат (TEGDMA), этиленгликоль диметакрилат (EGDMA), 1,6-бис-[2-метакрилоилоксиэтокси карбониламино]-2,4,4-триметилгексан (UDMA).

1.3.2 Активаторы распада инициаторов

Активаторами распада инициаторов радикальной полимеризации являются соединения, обладающие восстановительными свойствами. Третичные амины являются широко применимыми в качестве таких соединений в стоматологии. Цвет стоматологического материала очень важен со стороны эстетики. Поэтому строение используемого амина играет далеко не последнюю роль [77]. На рисунке 11 представлены некоторые активаторы распада инициаторов.

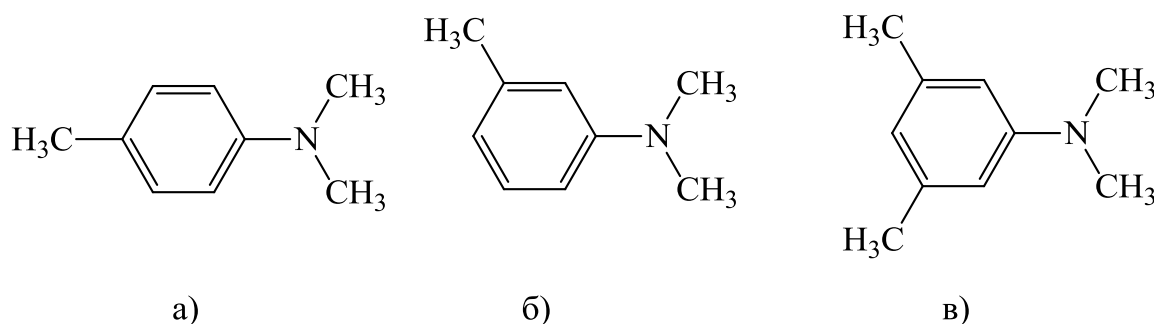
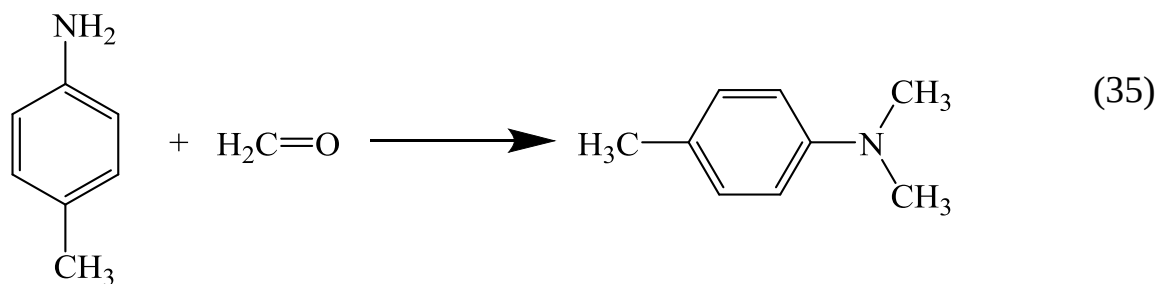
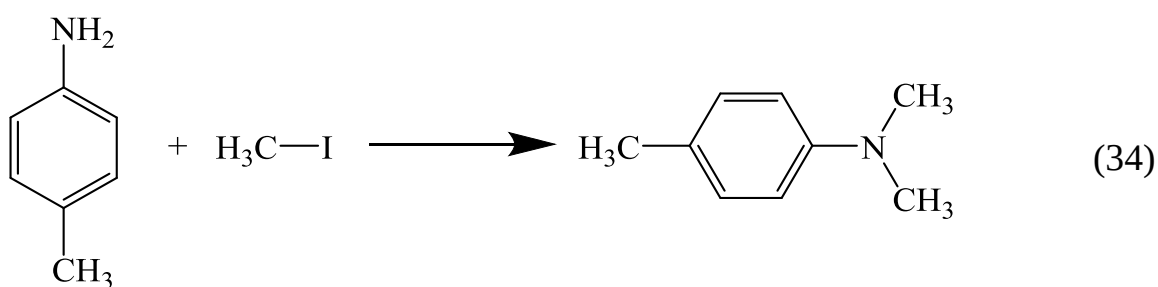


Рисунок 11 – активаторы распада инициаторов: а) N,N-диметил-п-толуидин, б) N,N-диметил-м-толуидин, в) N,N-диметил-сим-м-ксилидин

В литературном источнике [78] N,N-диметил-п-толуидин получали взаимодействием п-толуидина с йодистым метилом в среде гексаметилфосфорамида (схема 34). В отличие от относительной легкости алкилирования алифатических аминов, делокализованная природа одинокой пары электронов азота в ароматических аминах вызывает их пониженную реакционную способность по отношению к алкилирующим агентам. Как следствие, для прямого алкилирования анилинов обычно требуются жесткие условия. N,N-диметил-п-толуидин также можно получить в ходе реакции между 37% водным формальдегидом в метаноле и п-толуидином (схема 35) [79].



1.3.3 Поглотители ультрафиолета и фотоинициаторы

Благодаря наличию в структуре молекулы сопряженной системы поглотители ультрафиолета выполняют свое назначение. Для предупреждения изменения цвета материала под действием солнечного света, в состав композиций вводятся такие вещества, как бензофенон (рисунок 12) [77].

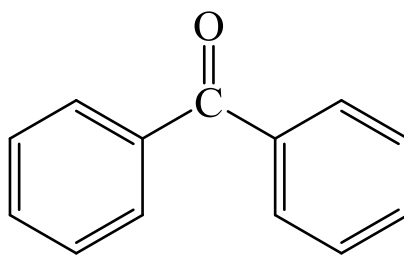


Рисунок 12 – Структурна формула бензофенона

Камфорохинон является основным, используемым в стоматологии фотоинициатором. Довольно часто он применяется в сочетании с различными соинициаторами, которые представляют собой третичные алифатические амины. Самым распространенным соинициатором является диметиламиноэтил метакрилат (DMAEMA) (рисунок 13). Под действием света в видимой области происходит взаимодействие между камфорохиноном и DMAEMA, что приводит к образованию радикалов. Так как DMAEMA обладает большей реакционной способностью, чем камфорохинон, то дальнейшую реакцию радикальной полимеризации инициирует именно его радикал [77].

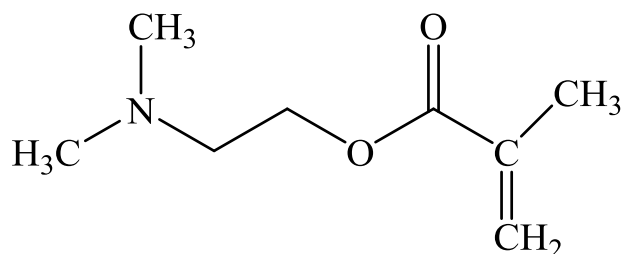
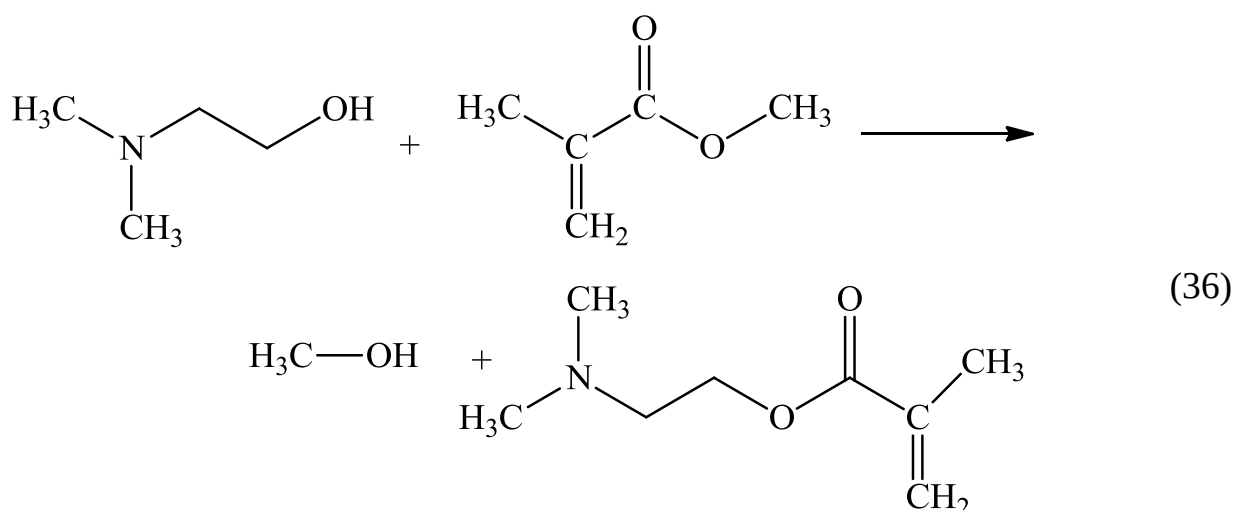


Рисунок 13 – Структурная формула диметиламиноэтил метакрилата

В патентной литературе [80] синтез диметиламиноэтил метакрилата осуществляли взаимодействием метилметакрилата с N,N-диметиламиноэтанолом, в присутствии ингибиторов, таких как фенотиазин и 2,6-ди(трет-бутил)-4-метилфенол и в присутствии каталитической системы - оксида дибутил олова (схема 36). Для смещения равновесия, образующийся по мере протекания реакции метанол, отгоняли в виде азеотропа с метилметакрилатом.



В качестве соинициаторов могут применяться и другие амины, но стоит учитывать тот факт, что двухкомпонентные системы для инициации полимеризации имеют такой важный недостаток, как изменение цвета материала вследствие окисления амина. Поэтому на смену двухкомпонентным системам пришли альтернативные однокомпонентные фотоиницирующие системы (рисунок 14).

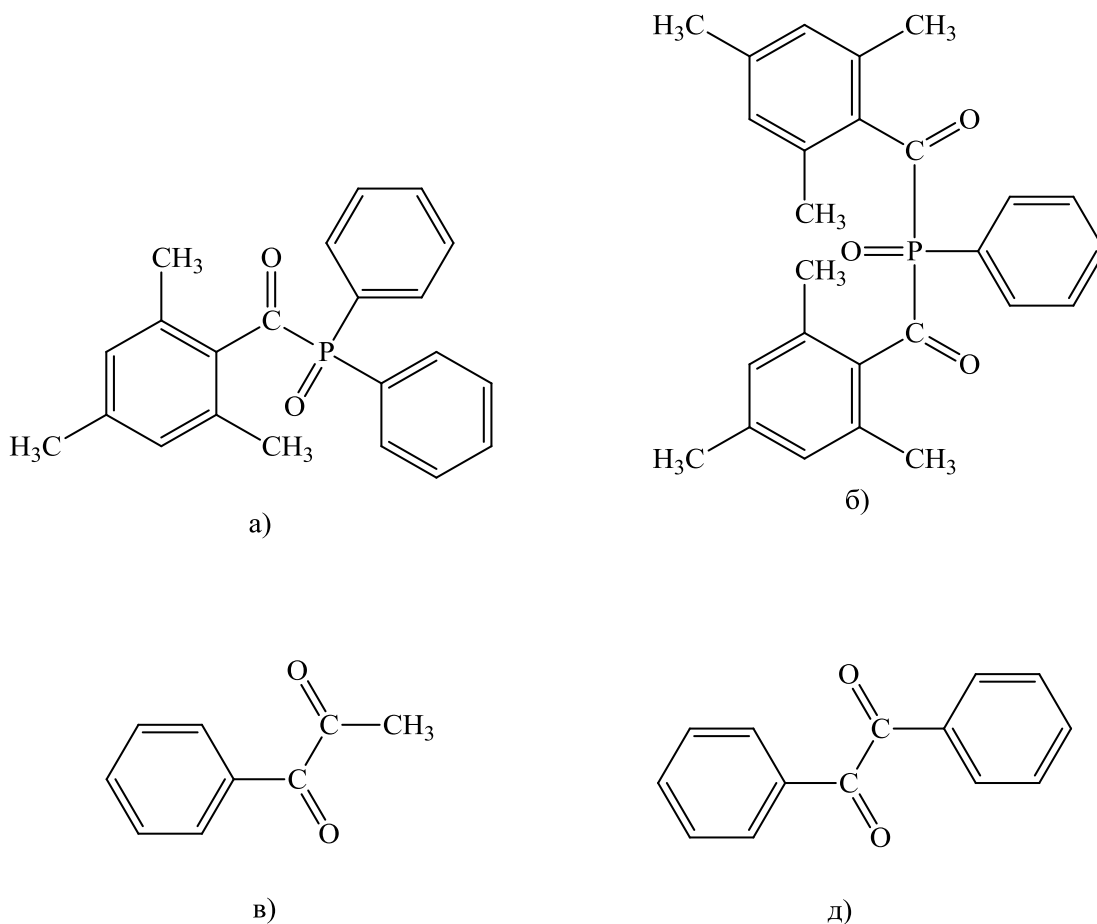


Рисунок 14 – Структурные формулы фотоинициаторов: а) 2,4,6-триметилбензоил дифенил фосфин оксид, б) бис(2,4,6-триметилбензоил)-фенилфосфиноксид, в) фенил пропандион, д) бензил

Каждый фотоинициатор характеризуется максимумом поглощения. Для обеспечения возможности применять различные источники света в стоматологические композиции вводят несколько различных фотоинициаторов.

1.3.4 Ингибиторы полимеризации

Контроль полимеризации различных фотополимеризуемых композиций необходим для обеспечения длительного хранения композиций в стоматологии.

Ингибиторы – это соединения, имеющие фенольную гидроксильную группу в составе молекулы (рисунок 15). При потере атома водорода фенольным гидроксильным группам в результате взаимодействия с радикалом они превращаются в феноксильные радикалы, обладающие устойчивостью вследствие сопряжения и поэтому тормозят цепную реакцию [77].

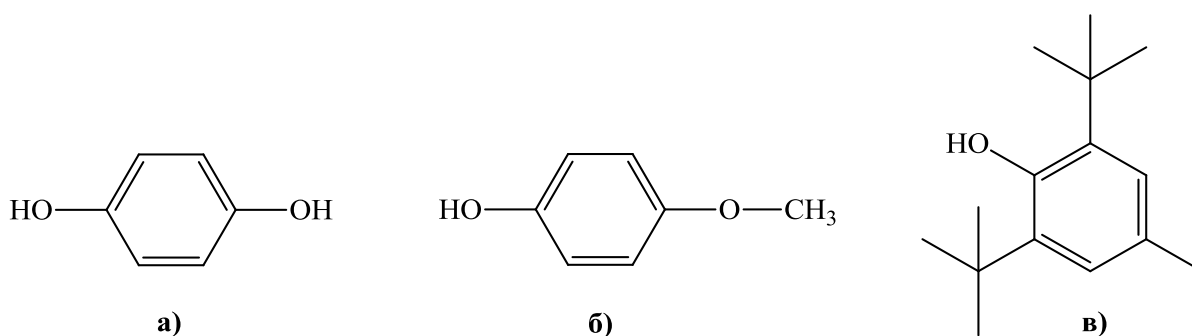


Рисунок 15 – Структурные формулы ингибиторов:

а) гидрохинон, б) п-метоксифенол, в) дибутанол

В патентной литературе [81] гидрохинон получали следующим образом: сульфат анилина окисляли до хинона водным раствором двуххромовокислого натрия при температуре 5°C, затем производили экстракцию полученного хинона толуолом, а завершающей стадией процесса явилось восстановление водным раствором гидразингидрата толуольного экстракта. Добавление водного раствора гидразингидрата осуществлялось прикапыванием при перемешивании, следя за температурой, которая не должна быть выше 8°C.

П-метоксифенол получают взаимодействием гидрохинона и диметилового эфира на алюмосиликатном катализаторе. Однако, этот процесс протекает в жестких условиях при температуре 200÷350°C и давлении 34 атм [82].

Еще одним способом получения п-метоксифенола является реакция при температуре $90\div 100^{\circ}\text{C}$ между щелочным раствором гидрохинона и смесью метанола к серной кислоты нейтрализованной содой, которая выступает в качестве метилирующего агента [83].

1.4 Отверждение эпоксидных смол и полимеризация метакрилатов

1.4.1 Методы отверждения и некоторые свойства отвержденных эпоксидных смол

Эпоксидные смолы представляют собой олигомеры или индивидуальные низкомолекулярные продукты, превращающиеся в процессе отверждения в эпоксидные сшитые полимеры (эпоксидные клеи) [96,97]. В зависимости от системы отверждения (отвердителя), эпоксидные клеи разделяются на следующие группы:

Эпоксидные клеи холодного отверждения отверждаются при температуре ниже комнатной. Отвердителями являются комплексы фторида бора с алифатическими аминами или эфирами, гликолями, смеси аминов с трифенилфосфатом.

Эпоксидные клеи комнатного отверждения – температура отверждения лежит в пределах $20\div 30^{\circ}\text{C}$. Отвердителями являются алифатические амины, комплексы трехфтористого бора, низкомолекулярные полиамиды. Время отверждения уменьшается добавлением ускорителями реакции (третичных аминов, фенолов, спиртов). Процесс отверждения полностью завершится после нескольких суток выдержки.

Эпоксидные клеи горячего отверждения – температура отверждения выше 100°C . Отвердителями являются ароматические амины, дициадиамид, фенолоформальдегидные смолы. При температуре $100\text{--}120^{\circ}\text{C}$ они отверждаются в течение $1\div 2$ ч. Отвержденные клеи имеют прочность при сдвиге до 35 МПа, работоспособны до $200\div 250^{\circ}\text{C}$.

Свойства некоторых отвержденных эпоксидных смол представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Основные показатели смол, отвержденных различными отвердителями

Показатель	Малеиновый ангидрид			Диамет X (при 160°C)	
	ЭД-20	ЭД-16	ЭД-10	ЭД-20	ЭД-16
T _м , °C	81-110	95	96-110	110-120	100-130
σ _{сж} , МПа	150-170	130-160	130-140	140-200	130-240
σ _и , МПа	110-140	115-140	110	90-100	120-140
Степень набухания в ацетоне при 20°C за 24ч, %	-	-	-	0,05-0,07	0,06-0,1
В _п , %					
При 20°C за 1 сут				0,06	0,07
30 сут				0,35-0,40	0,25-0,30
100 сут				0,6	0,7
При 100°C за 10 ч				0,5	0,55
100 ч				1,3	1,4
1000 ч				3,0	2,2

1.4.2 Полимеризация метилметакрилата

Метилметакрилат (ММА) легко полимеризуются при нагревании в присутствии пероксида бензоила или других инициаторов радикального типа [100]. Процесс полимеризации метилметакрилата применяется технически в пресс-формах. Оба мономера, смешанные с инициаторами, пластификаторами, красителями или пигментами, и сироп, представляющий собой раствор полиметилметакрилата в метилметакрилате, можно заливать в формы. Количество инициатора обычно находится в пределах 0,02 ÷ 1,0% от массы мономера. Температура полимеризации постепенно повышается от 60 до 120°C. Время нагрева зависит от толщины и

формы изделия (пластина, труба, стержень и т.д.), вида инициатора и чистоты мономера.

Продолжительность процесса полимеризации ММА зависит как и от температурного режима, так и от вида инициатора [101]. Изучение влияния применяемого инициатора на процесс блочной полимеризации показано, что при 50 и 65°C введение пероксида бензоила повышает скорость реакции по сравнению с случаем применения динитрила азоизомасляной кислоты [102]. Также установлено, что при 40 ÷ 50°C полимеризация легко инициируется пероксидом ацетилена, при 65÷70°C - лаурилпероксидом, при 70 ÷ 90°C – бензоилпероксидом.

В присутствии инициаторов процесс полимеризации ММА происходит даже при комнатной температуре. Доказано, что третичные амины типа $C_6H_5NR_2$ (где R- радикал алкана, алканол т.д.) повышает скорость процесса полимеризации, а первичные и вторичные амины тормозят ее. Первичной стадией реакции является образование комплекса амина с пероксидом, в котором затем происходит переход электрона от амина к пероксиду. Этот переход сопровождается образованием свободных радикалов, способных инициировать полимеризацию виниловых соединений.

При повышенном давлении скорость процесса полимеризации ММА увеличивается, при этом и повышается плотность полученного полимера. Это приводит к увеличению вязкости смеси полиметакрилат – ММА.

Для разных мономеров, время полимеризации оказывает разное влияние на выход полимера. На рисунке 16 представлены зависимости выхода полимера от времени для метилметакрилата, бутилметакрилата и акрилонитрила. Первый небольшой участок кривых на диаграмме определяется присутствием следов кислорода в системе. При большой глубине превращения наблюдается замедление скорости полимеризации (кривые 1 и 2). При этом окончание процесса полимеризации совершается повышением температуры в цикле.



Рисунок 16 – Зависимость выхода полимеров от времени полимеризации (60°C, 0,1% пероксида бензоила): 1- акрилонитрил; 2-метилметакрилат; 3-бутилметакрилат

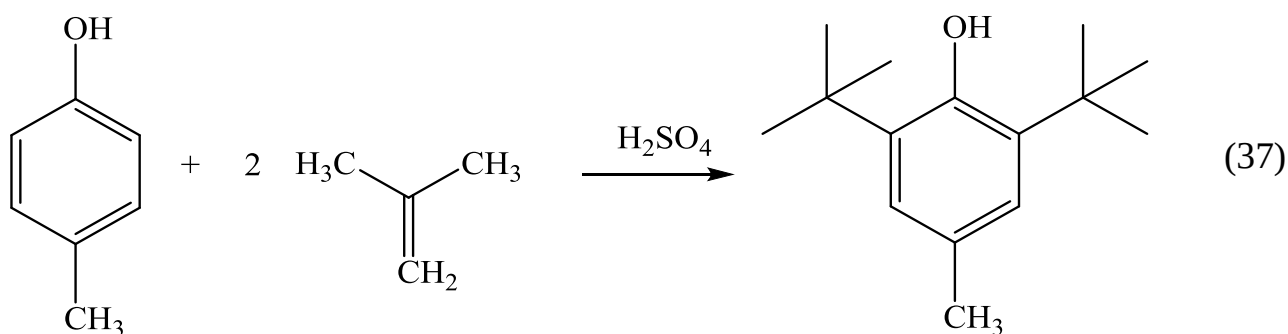
1.4.2 Особенности в отверждении стоматологических композиций

Для изготовления стоматологических реставрационных материалов распространение получила двухфазная система, состоящая из порошка и жидкости. Порошком в данной системе являются различные акриловые полимеры и сополимеры, например, такие как полиметилметакрилат, сополимеры метилметакрилата с эфирами акриловой и метакриловой кислот, винилацетатом и фторсодержащими олефинами [67,95]. Акриловые полимеры и олигомеры, применяемые в стоматологии, получают суспензионной полимеризацией. Жидкостью в системе являются различные акриловые мономеры или же их смесь.

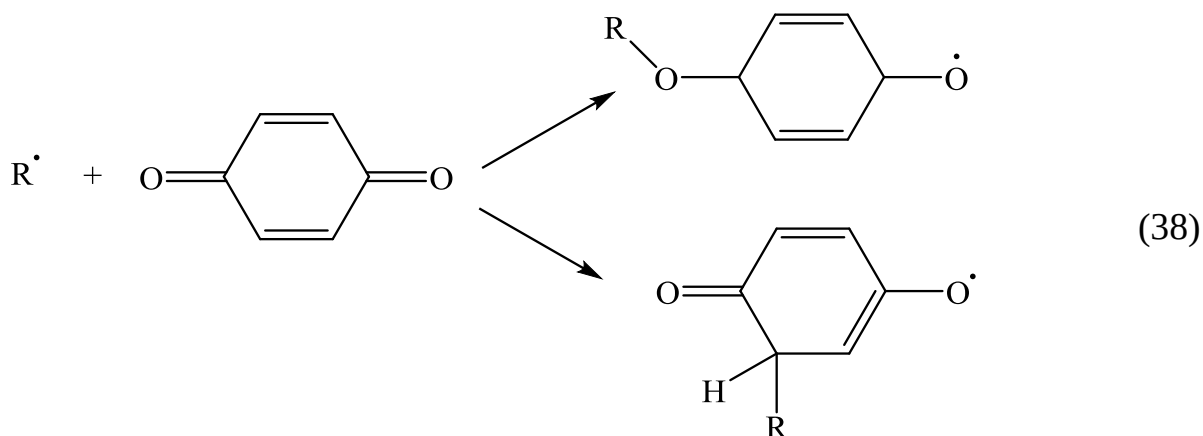
Двухфазная система порошок-жидкость может отверждаться по-разному в зависимости от состава. Отверждение может происходить либо самопроизвольно или при нагревании. Самопроизвольно отверждающиеся системы после смешения компонентов относят к системам химического отверждения.

В системах химического отверждения процесс полимеризации происходит в результате распада инициатора, чаще всего перекиси бензоила. На скорость отверждения материала влияют такие факторы как количество иницирующих компонентов и присутствие ингибиторов. Если в системе присутствует ингибитор (гидрохинон, дифенилолпропан) скорость процесса полимеризации снижается, а полимер получается с меньшей молекулярной массой [86].

В стоматологии в качестве ингибитора фотополимеризации распространен ионол (2,6-дитретбутил-4-метилфенол). Он нейтрализует свободные радикалы и прерывает цепные реакции с их участием. Ионол получают по реакции Фриделя — Крафта алкилированием п-крезола изобутиленом (схема 37).



Также в качестве ингибитора полимеризации в состав стоматологических композиций могут быть добавлены различные хиноны, в основном гидрохинон. Обрыв свободных радикалов происходит по причине их взаимодействия с хиноном (схема 38).



В результате этого взаимодействия образуются малореакционные хинонные радикалы, неспособные инициировать полимеризацию мономеров.

Отверждение стоматологических композиций так же может происходить под действием видимого или ультрафиолетового света. Исходная система представляет собой однокомпонентный состав в виде пасты или жидкотекучего материала. Для возможности полимеризации таким способом в состав композиции вводят фотоинициатор, который поглощает свет в нужном диапазоне длин волн. Самым распространенным фотоинициатором является камфорохинон, поскольку он обладает широким спектром поглощения в УФ-видимом диапазоне электромагнитного спектра. От мощности источника света, а также прозрачность композита оказывают влияние на степень полимеризации и ее глубину. Для уменьшения усадки и напряжения в матрице применяются послойное нанесения и отверждение композита.

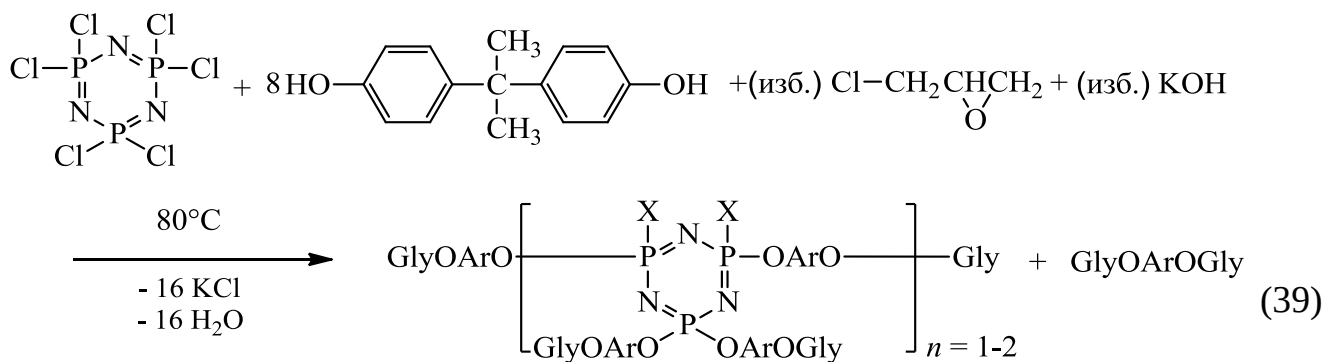
2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1 Синтез исходных фосфазен-эпоксидных олигомеров (ФЭО)

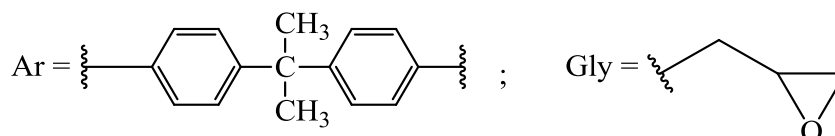
Как указано в литературном обзоре, ранее на кафедре химической технологии пластмасс РХТУ имени Д. И. Менделеева разработаны два метода синтеза ФЭО на основе гексахлордихлортрифосфазена (ГХФ), дифенилолпропана и эпихлоргидрина: первый последовательным взаимодействием ГХФ и дифенола, а затем эпоксидированием образующихся гексагидроксиарилоксифосфазенов (ГАРФ) эпихлоргидрином; второй – одностадийный с разделением указанных двух стадий использованием разных акцепторов HCl – сначала с введением в смесь трех исходных соединений слабого акцептора HCl – карбоната калия для преимущественного образования ГАРФ и затем твердого КОН для эпоксидирования последних.

Основной особенностью этих процессов является возможность гелеобразования вследствие высокой функциональности ГХФ и трудность достижения полного замедления в них всех шести атомов хлора. Оба эти неблагоприятные факторы устраняют использованием избытка дифенола, хотя при последующем эпоксидировании смеси ГАРФ с оставшимся дифенолом, при этом наряду с ФЭО образуются не содержащие фосфора обычные эпоксидные олигомеры, преимущественно диглицидиловый эфир бисфенола А (ДГЭБА).

Для повышения содержания фосфазеновой фракции в ФЭО в настоящей работе при использовании минимального избытка дифенола (мольное соотношение ГХФ:дифенол = 1:8, ФЭО-8) было решено проводить одnoreакционный процесс при более высокой температуре 80°C вместо 60°C в ранее применяемом методе. При этом предполагалось установить как возможность протекания побочных реакций, так и изменения строения и состава образующихся ФЭО (схема 39).



где: $\text{X} = \text{Cl}$; OArOGly ;



Контроль за ходом реакции осуществляли по спектрам ЯМР ^1H , на которых за 1,5-2,0 часа полностью исчезают сигналы протонных хлоргидринных групп и присутствуют сигналы только глицидоксиарилокси-радикалов. Отнесения сигналов на протонных спектрах показано на рисунке 17. Степень замещения атомов хлора в фосфазеновых циклах оценивали по ЯМР ^{31}P -спектрам (рисунок 18).

ЯМР ^{31}P -спектр ФЭО, синтезированного по методике [21, 22], содержит группы сигналов типа AB_2 тетразамещенного соединения и типа A_2B пентазамещенного производного $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}(\text{OArOGly})_5$.

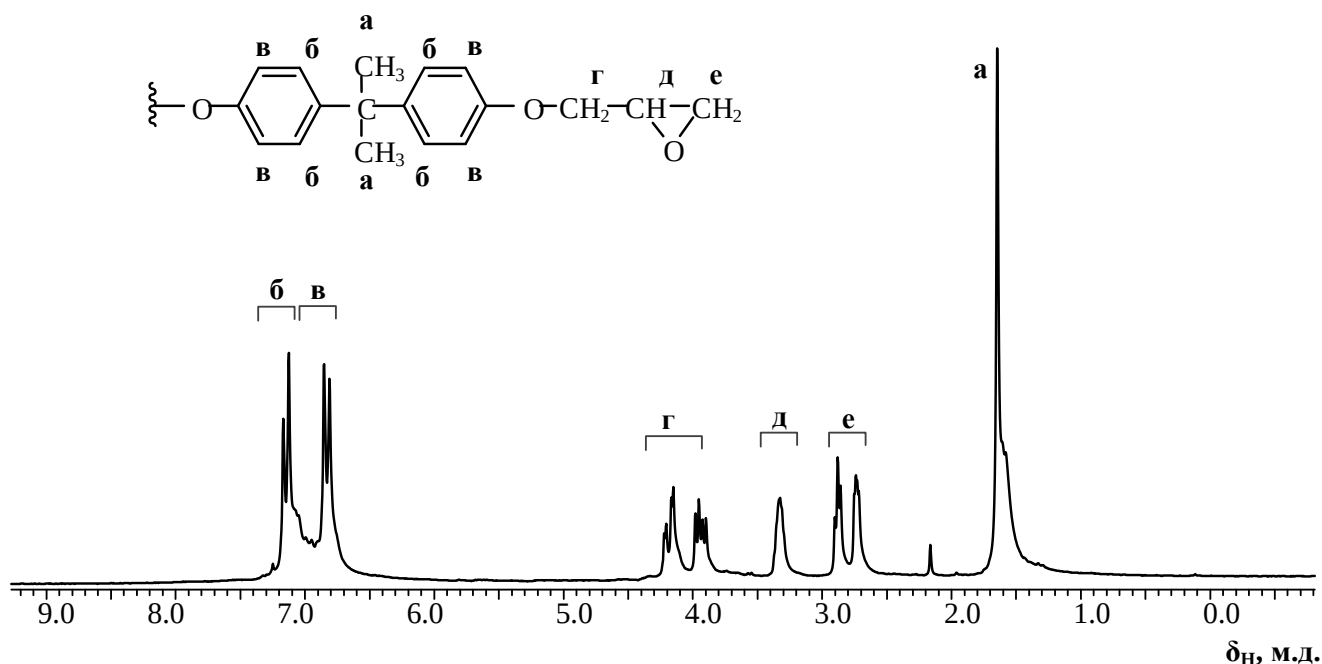


Рисунок 17 – ЯМР ^1H -спектр ФЭО-8, полученного в настоящей работе

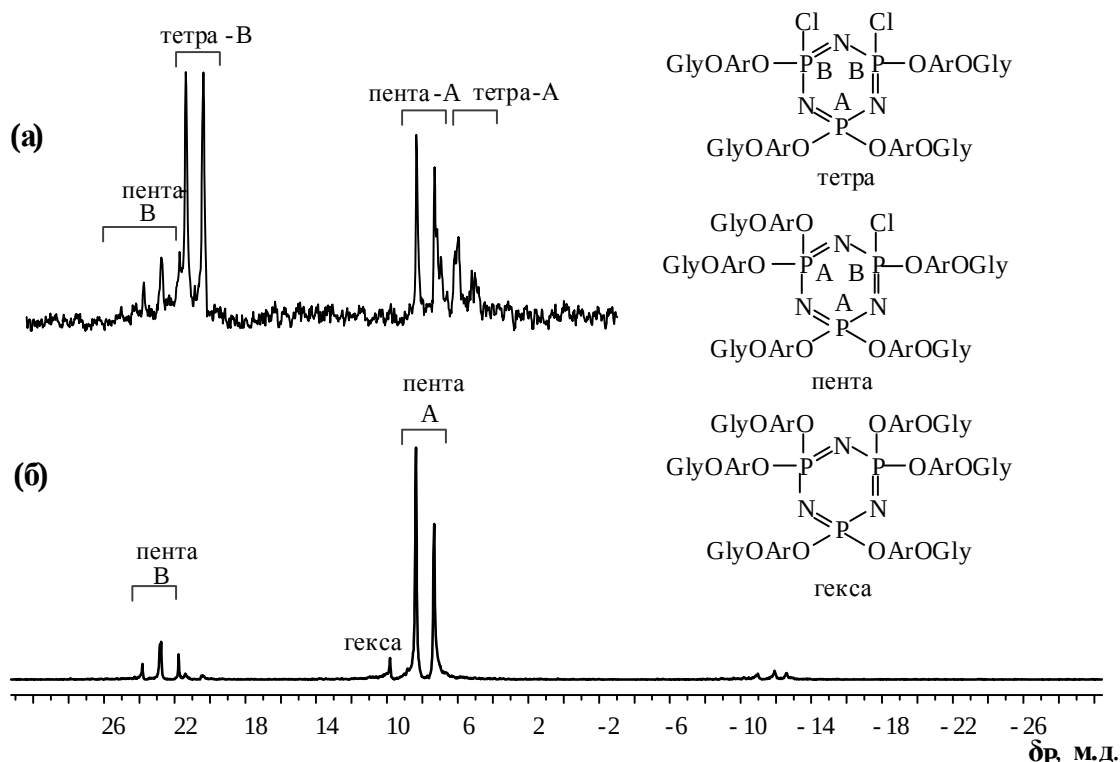


Рисунок 18 – ЯМР ^{31}P -спектры ФЭО-8, полученных при температуре синтеза: 60°C (а) и в настоящей работе 80°C (б)

ЯМР ^{31}P -спектр олигомера, полученного в настоящей работе, практически не содержит сигналов типа AB_2 и в основном соответствует пентазамещенному соединению с незначительной примесью гекса-изомера $\text{P}_3\text{N}_3(\text{OArOGly})_6$ с $\delta_{\text{P}} = 10$ м.д.

ЯМР-спектроскопия не позволяет оценить состав низкомолекулярной органической фракции (ЭО), однако ранее методом хромато-масс-спектрометрии было показано, что она представляет собой в основном диглицидиловый эфир дифенилпропана [22].

Более точная информация о составе продуктов реакции (39) получена из анализа MALDI-TOF масс-спектра (рисунок 19), который показывает на их более сложный состав в случае проведения реакции при 80°C. Первое отмеченное выше отличие, согласующиеся с ЯМР ^{31}P -спектрами, заключается в существенном уменьшении в реакционной смеси содержания тетразамещенного олигомера ($m/z = 1338$). Второе отличие связано с образованием некоторого количества димерных соединений, молекулы которых содержат по два фосфазеновых цикла (пики с $m/z > 2000$).

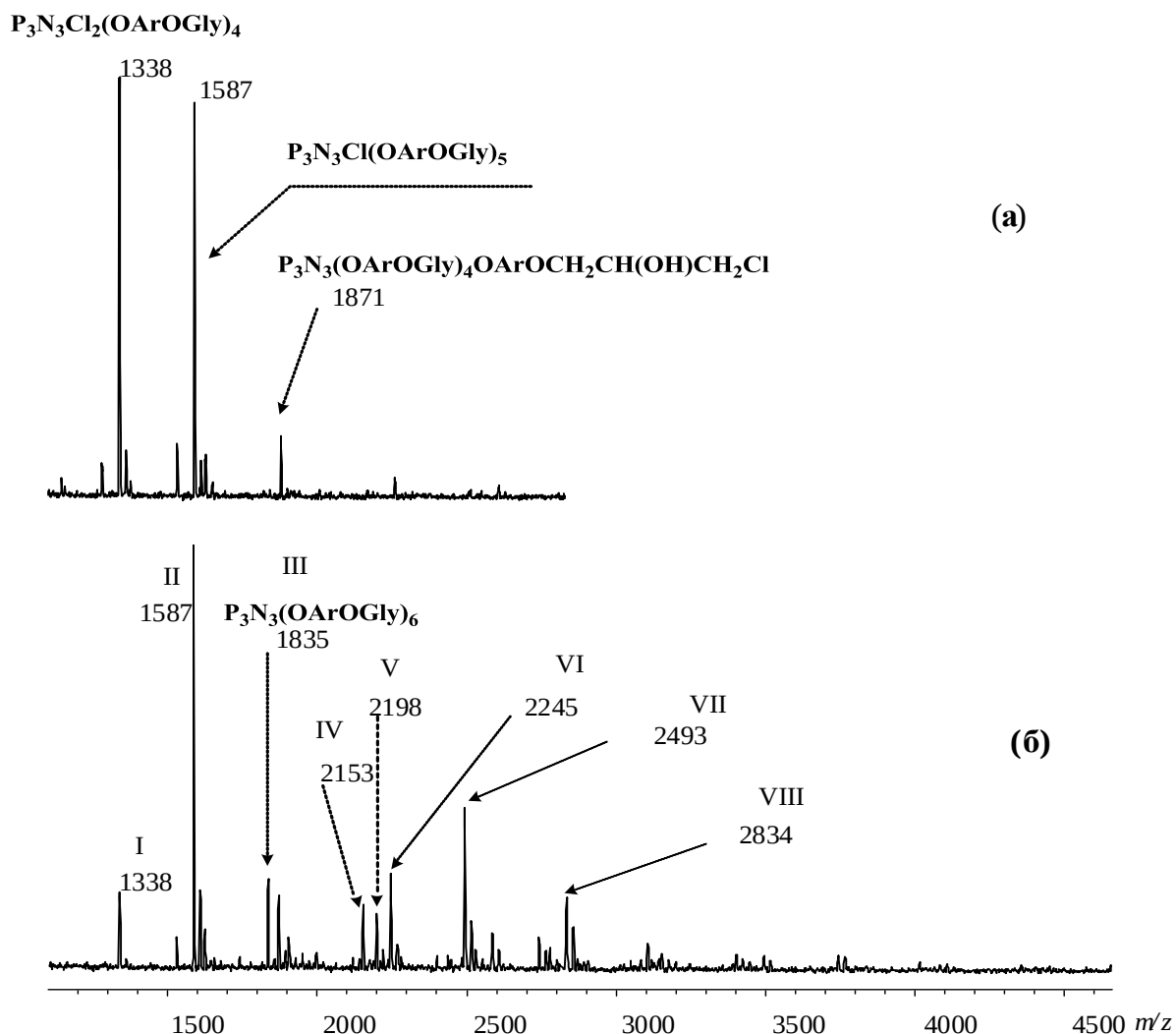
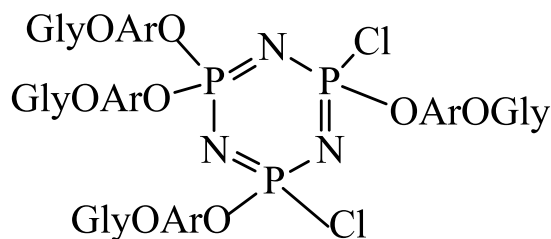


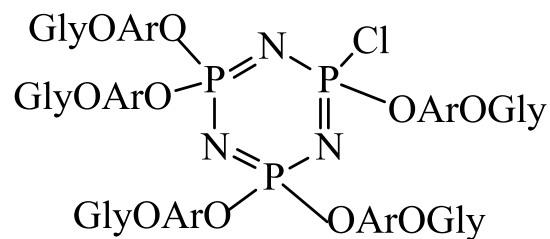
Рисунок 19 – MALDI-TOF спектры ФЭО-8, полученных при температуре синтеза: 60°C (а) и в настоящей работе 80°C (б)

Очевидно, при повышении температуры возрастает доля межмолекулярных взаимодействий групп P-Cl с фенольными гидроксильными группами промежуточных гидрокси-арилоксициклофосфазенов. Появление диоксиариленовых связей между фосфазеновыми циклами уменьшает доступность остающихся в них атомов хлора, что в условиях использования относительно небольшого избытка дифенола (мольное отношение ГХФ:дифенол = 1:8) приводит к образованию молекул, которые содержат по два фосфазеновых цикла соединенных одним ($m/z = 2834$) или двумя диоксиариленовыми мостиками ($m/z = 2198, 2245$ и 2493). Наличие малоинтенсивных пиков в области $m/z > 3000$ свидетельствует о незначительном количестве олигомеров с большим числом фосфазеновых циклов в составе их молекул.

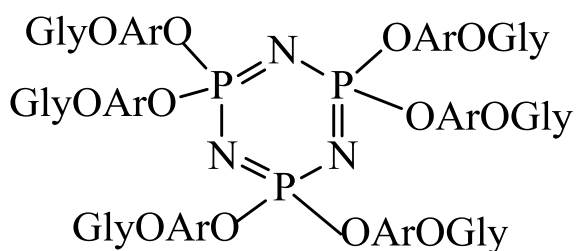
Формулы основных соединений образующих в составе ФЭО-8 фосфазеновую фракцию представлены на рисунке 20.



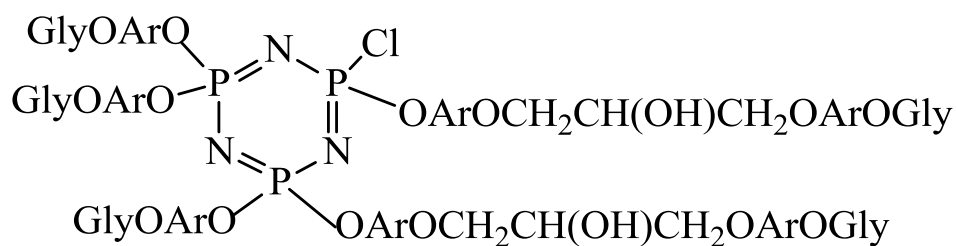
(I, $m/z = 1338$)



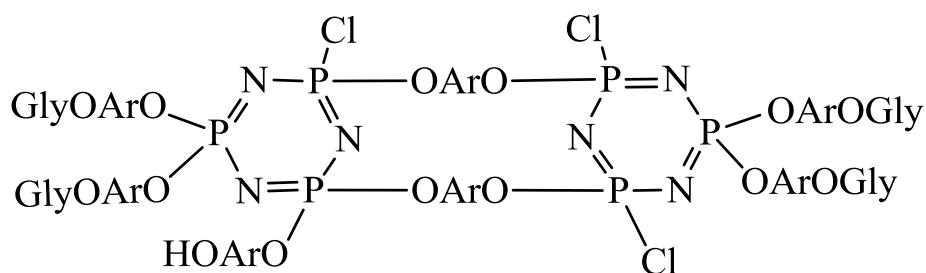
(II, $m/z = 1587$)



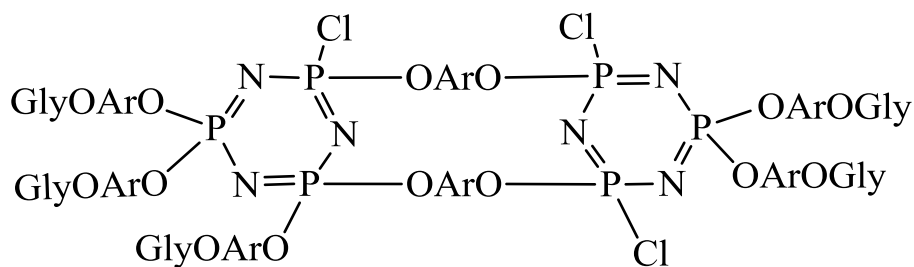
(III, $m/z = 1835$)



(IV, $m/z = 2153$)



(V, $m/z = 2198$)



(VI, $m/z = 2245$)

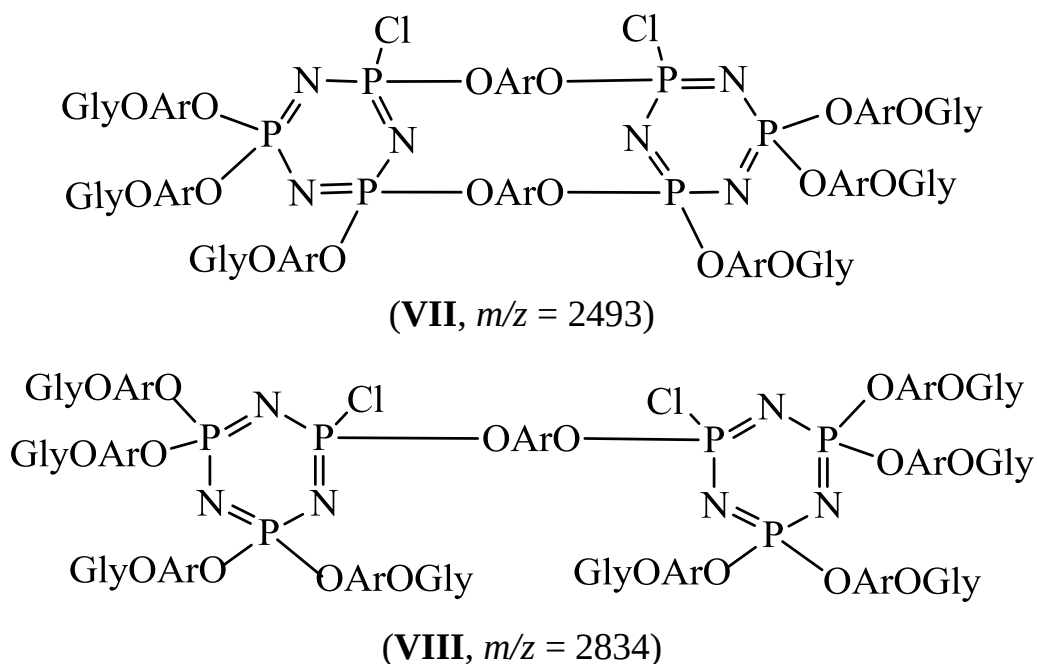


Рисунок 20 – Формулы основных соединений в ФФ в составе ФЭО-8

Найденное по MALDI-TOF масс-спектрам относительное содержание во фракции ЭФ соединений I-VIII, а также вычисленное количество в последних фосфора и хлора, позволили рассчитать среднее содержание этих элементов в указанной фракции (таблица 2). Сопоставление экспериментально найденных значений с расчетными показало их хорошее совпадение (таблица 3).

Таблица 2 – Расчетное содержание фосфора и хлора
в фосфазеновой фракции ФЭО-8

Соединение	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	Среднее
m/z (мол. масса)	1338	1587	1835	2153	2198	2245	2493	2834	-
Относительное содержание соединения в смеси*, %	7	42	9	6	5	9	16	6	-
Расчетное содержание P, %	6,9	5,9	5,0	8,6	4,2	8,3	7,5	6,4	6,6
Расчетное содержание Cl, %	5,3	2,2	0	1,6	4,8	4,7	2,8	2,5	2,8

* По данным MALDI-TOF масс-спектрометрии.

По данным элементного анализа (таблица 3) видно, что проведение синтеза ФЭО при повышенной температуре позволяет получать олигомеры с близким содержанием фосфора, но с меньшим содержанием в них хлора.

Таблица 3 – Состав эпоксифосфазенового олигомера (ЭФ), синтезированного на основе ГХФ:ДФП в мольном соотношении 1:8

Температура синтеза, °С	Найдено, %					Степень замещения *, %
	ФЭО по данным анализа			во фракции ЭФ по данным MALDI-TOF		
	Р	Cl	эпокси-групп	Р	Cl	
60-65 [21]	3,1	2,7	17,1	6,3	5,5	4,4
80	3,4	1,4	18,5	6,6	2,8	5,2

* Среднее число замещенных атомов хлора в одном трифосфазеновом цикле.

Из приведенных выше лазерных масс-спектров как полученных ранее олигомеров, так и полученных в настоящей работе продуктов, а также данных по составу фракции ЭФ (таблицы 2 и 3) можно сделать следующие заключения:

1. В случае синтеза при повышенной температуре в составе продукта реакции резко уменьшается количество тетрафункционального эпоксифосфазена ($m/z = 1338$) и увеличивается содержание пентаэпоксидного фосфазена ($m/z = 1587$) и продукта присоединения к одной из его эпоксидных групп глицилоксиарилокси-радикала ($m/z = 2153$).

2. При более высокой температуре синтеза в составе образующихся олигомеров появляются соединения, молекулы которых построены из соединенных одним ($m/z = 2834$) или двумя оксиариленокси-радикалами (m/z от 2198 до 2493). Такие соединения судя по MALDI-TOF масс-спектрам (рисунок 19) практически отсутствуют в олигомерной смеси, синтезированной при более низкой температуре.

3. Так как полное замещение хлора в таких бициклических соединениях затруднено стерически, то они содержат в своем составе от 3 до 5 незамещенных

атомов хлора в расчете на оба трифосфазеновых цикла. Следовательно, при увеличении степени замещения в моноциклических соединениях, она изменяется незначительно в бициклических молекулах. Однако, с учетом относительно невысокой доле последних в составе олигомеров, общее содержание хлора в них оказывается все же меньше, чем в их аналогах синтезированных при пониженной температуре (таблица 3).

Для сравнения реологических и термических свойств был получен ряд связующих с дополнительно введенными количествами олигомера ЭД-20 и с использованием аминного отвердителя МБПА: содержание компонентов представлено в таблице 4; смешение осуществляли в смесителе с помощью приводной мешалки при предварительном нагревании; режим отверждения образцов 150°C – 2 часа, затем 180°C – 2 часа.

Таблица 4 – Содержание исходных компонентов в связующих

Композиция №	Состав композиций, мас.%			
	ЭД-20	ФЭО	Фосфазеновая фракция в ФЭО	Отвердитель (МБПА)
1	0	75	37,5	25
2	18	55	22,5	27
3	35	35	17,5	30
4	52	17	8,5	31
5	67	0	0	33

Были оценены реологические характеристики полученных ФЭО и их смесей с эпоксидиановой смолой ЭД-20. Из рисунка 16 видно, что эпоксидсодержащие фосфазены обладают повышенной вязкостью, которая сильно понижается при их разбавлении обычной эпоксидиановой смолой. При этом наблюдается более медленное уменьшение вязкости с повышением температуры, что, обусловлено нали-

чем в олигомере фосфазеновой фракции со значительно более высоким молекулярным весом $1000 \div 3000$ (рисунок 21).

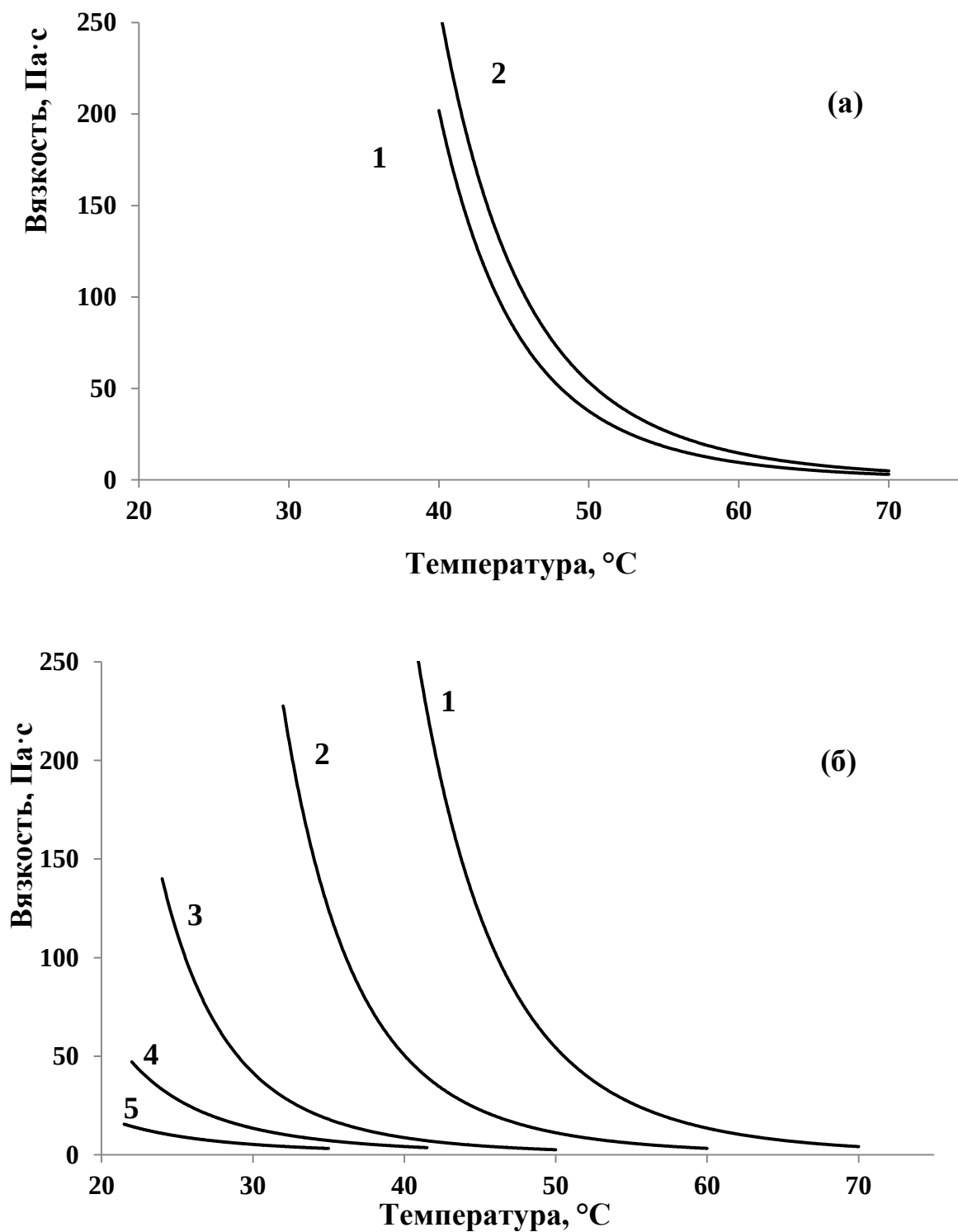


Рисунок 21 – Температурная зависимость вязкости ФЭО (а) и их смесей с ЭД-20 (б)

а) 1 – данные [21]; 2 – данные настоящей работы;

б) кривые 1÷5 соответствуют номерам образцов в таблице 4

Однако, при 70°C и выше различие в вязкости всех композиций находятся на уровне обычных органических эпоксиолигомеров.

Для регулирования свойств композиционных материалов обычно используют смеси ФЭО с различными количествами органических эпоксиолигомеров, в частности, со смолой ЭД-20. Введение в ФЭО постепенно возрастающих количеств ЭД-20 приводит к существенному понижению вязкости.

Изменение других характеристик отвержденных ФЭО и их смесей с промышленным олигомером ЭД-20 показано в таблице 5. Наличие в составе композиций все возрастающего количества ФЭО приводит к понижению как температуры начала отверждения, так и величины теплового эффекта этого процесса.

Таблица 5 – Некоторые характеристики отвержденных отвердителем МБПА (при режиме 150°C – 2 часа, затем 180°C – 2 часа) фосфазенсодержащих композиций

Номер композиции по табл. 4	Температура начала отверждения, °C	Тепловой эффект реакции отверждения, Дж/г	Температура стеклования, °C		Статический изгиб	
			ДСК	ДМА*	Прочность (ГОСТ 4648-2014) МПа**	Модуль упругости, ГПа
1	110	105	165	163/145	73/69	3,0
2	130	157	167	164/142	75/68	2,9
3	150	159	171	171/148	73/65	2,7
4	165	209	178	173/150	76/61	2,6
5	190	318	172	171/150	69/60	2,6

* В знаменателе после 24 ч кипячения в воде.

** В числителе испытания при 20°C, в знаменателе при 120°C.

Начало процесса отверждения при более низкой температуре обусловлено, возможно каталитическом эффектом фосфазеновых циклов, основность атомов азота в которых невелика, но может быть все же достаточной для ускорения указанного процесса.

Вследствие высокой функциональности фосфазеновой фракции ФЭО (4-5 эпокси-групп в молекуле), образующаяся на первой стадии отверждения сетка является более жесткой и затрудняет дальнейшее взаимодействие функциональных групп, «растягивая» процесс по температурной шкале.

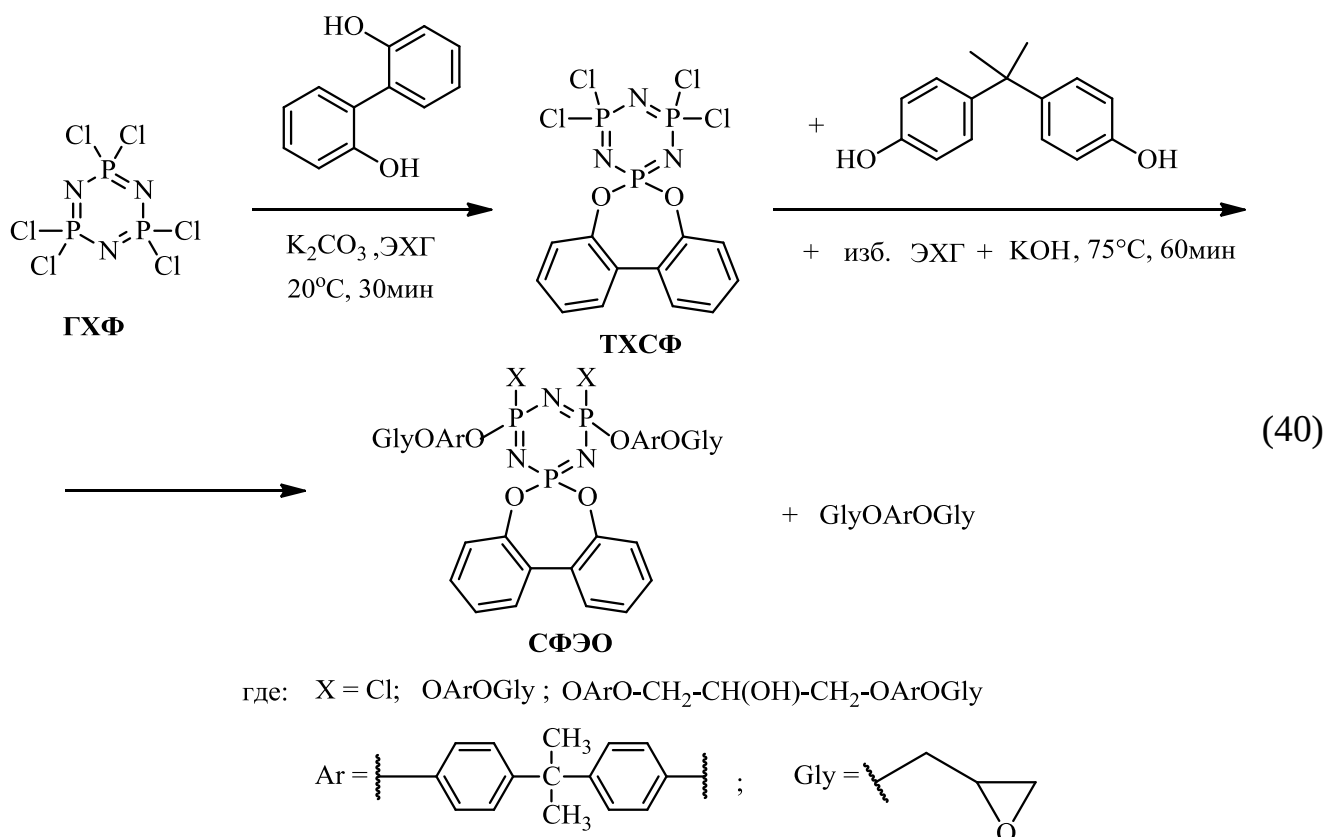
При этом температура стеклования отвержденных композиций, измеренная двумя методами, различается несущественно и лишь на 10-20% понижается после 24 часов кипячения в воде (таблица 5).

Использование в качестве одного из критериев механических свойств фосфазеносодержащих композиций статической прочности на изгиб показано, что последняя выше на 5-10% в сравнении с композициями без ФЭО, причем она примерно на ту же величину уменьшается при испытании при температуре 120°C.

2.2 Фосфазен-эпоксидные олигомеры со спироциклами (СФЭО)

Для повышения степени замещения атомов хлора в фосфазеновых циклах приведенных выше ФЭО в работе был использован известный подход – уменьшение функциональности ГХФ введением в него инертных радикалов. Поскольку частичное замещение хлора в ГХФ чаще всего происходит негемигально (например, в случае монофенолов), для частичного замещения хлора в ГХФ был использован 2,2'-дигидроксидифенил с целью образования промежуточного тетрахлордиокси-2,2'-бифенилоксициклотрифосфазена (ТХСФ). Предполагалось, что в случае реакции этого соединения с дифенолом будет достигаться более высокая степень замещения, в свойства конечных СФЭО будут отличаться от ФЭО.

Синтез СФЭО осуществляли с предварительным выдерживанием раствора гексахлорциклотрифосфазена и 2,2'-дигидроксифенила в эпихлоргидрине в присутствии карбоната калия с последующей загрузкой дифенилолпропана и щелочи (схема 40).



ЯМР ^{31}P -спектр (рисунок 22а) реакционной смеси непосредственно после выдерживания раствора ГХФ и 2,2'-дигидроксибифенила в эпихлоргидрине в присутствии карбоната калия, свидетельствуют о преимущественном образовании моноспирофосфазена с характерной системой сигналов типа AB_2 в области 24÷25 м.д. (дублет) и 12÷14 м.д. (триплет), что полностью согласуется с литературными данными для подобного типа соединений.

После реакции с дианом и эпихлоргидрином ^{31}P ЯМР-спектр (рисунок 22б) конечного продукта становится характерным для соединений с одним и двумя незамещенными атомами хлора. Для тетразамещенного 23÷24 м.д. (дуплет) и триплет 8,26 м.д., а для пентазамещенного в области 10 м.д. (дуплет) и в области 23÷24 м.д. (триплет).

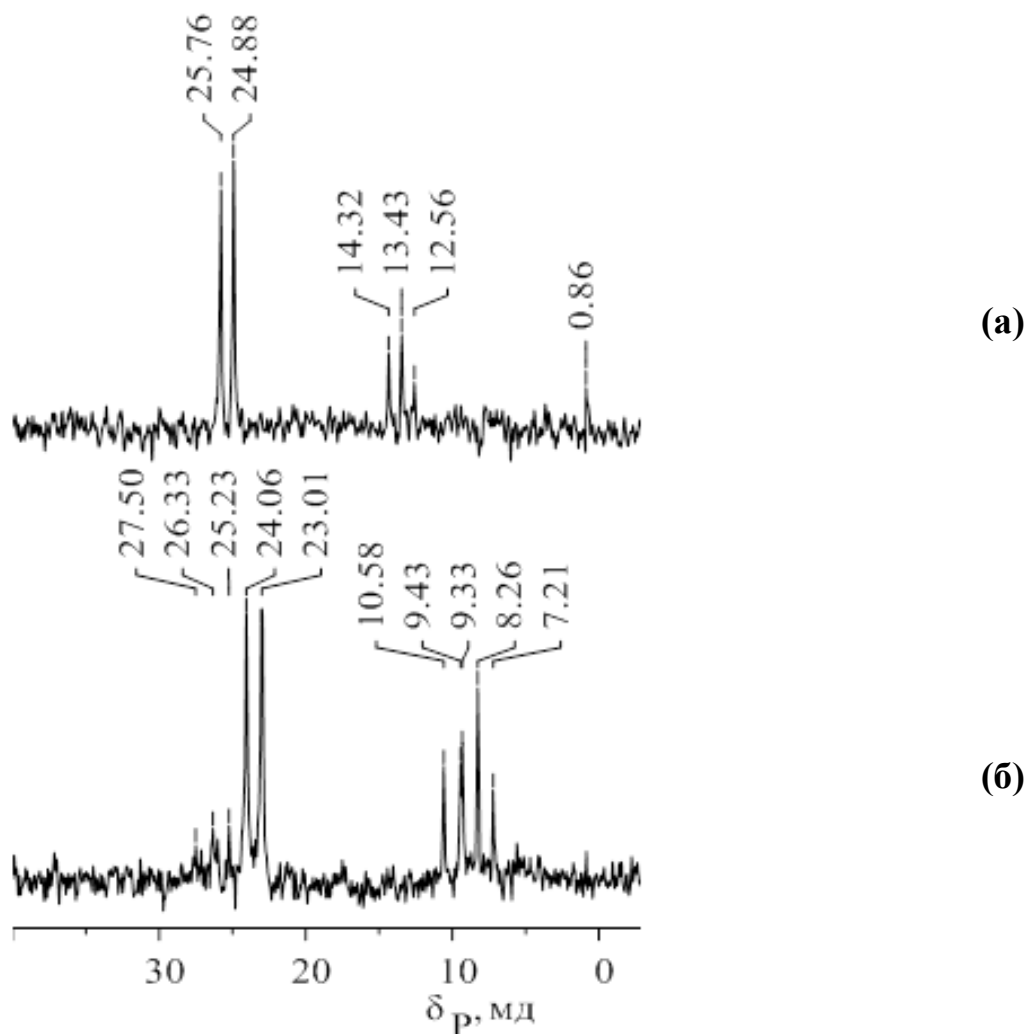


Рисунок 22 – ЯМР ^{31}P -спектры соединений, полученных в процессе синтеза СФЭО до добавления дифенилолпропана (а) и после завершения реакции (б)

ЯМР ^1H -спектр полученных эпоксидных олигомеров (рисунок 23) характерен для диановых эпоксидных смол, однако сигналы в области $3,55 \div 3,95$ м.д. указывают на наличие небольшого количества гликолевых концевых групп, образующихся вследствие гидролиза эпоксидных групп, вызванного, вероятно, присутствием в реакционной смеси остаточной щелочи, непрореагировавшей полностью из-за неполного замещения атомов хлора в гексахлорциклотрифосфазене. Данному предположению также соответствует несколько заниженное значение эпоксидного числа – 15,8% при вычисленном 19,1%.

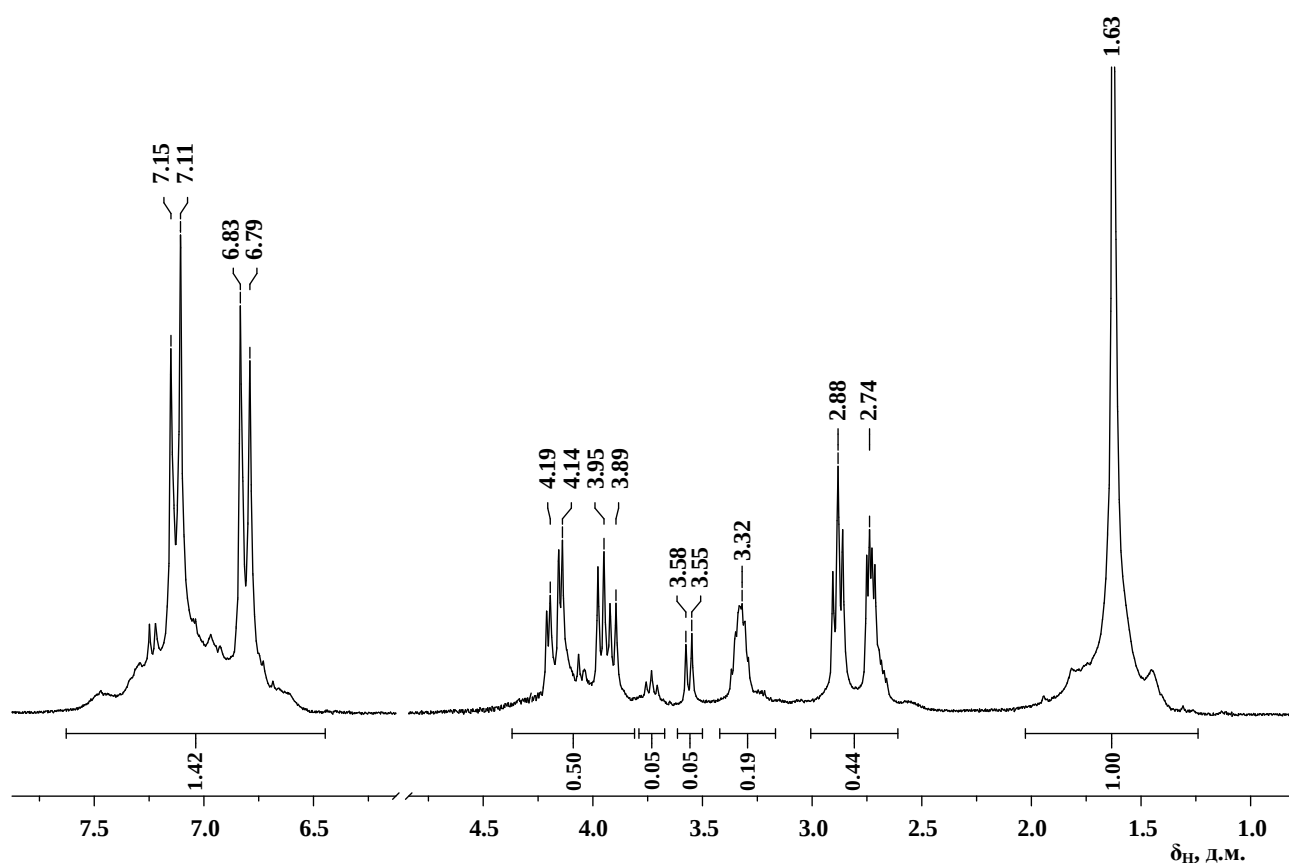
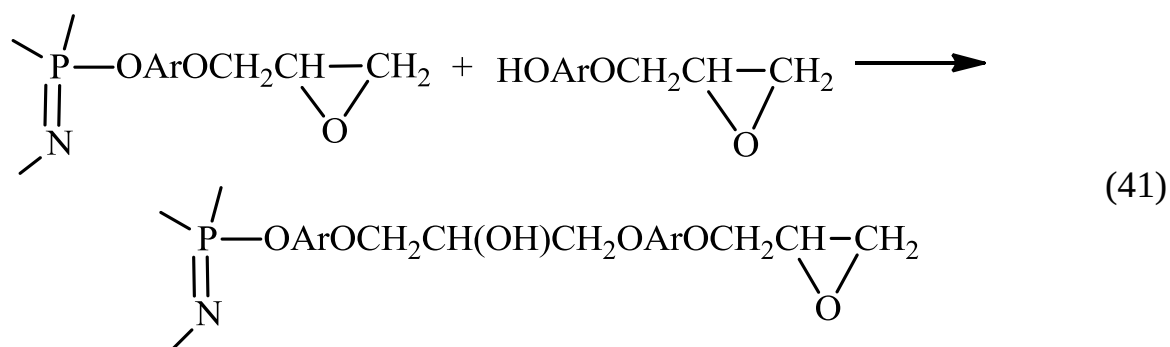


Рисунок 23 – ЯМР ^1H -спектр полученного СФЭО

Более подробная информация о составе СФЭО получена из анализа MALDI-TOF масс-спектра. Из рисунка 24 видно, что помимо целевого продукта реакции с $m/z = 1453$, в готовой смоле присутствуют олигомеры с разной степенью замещения фосфазенового кольца и разветвления с более длинными заместителями, образовавшимися при взаимодействии эпоксидных групп с промежуточными моноглицидилокси-производными дифенола (схема 41).



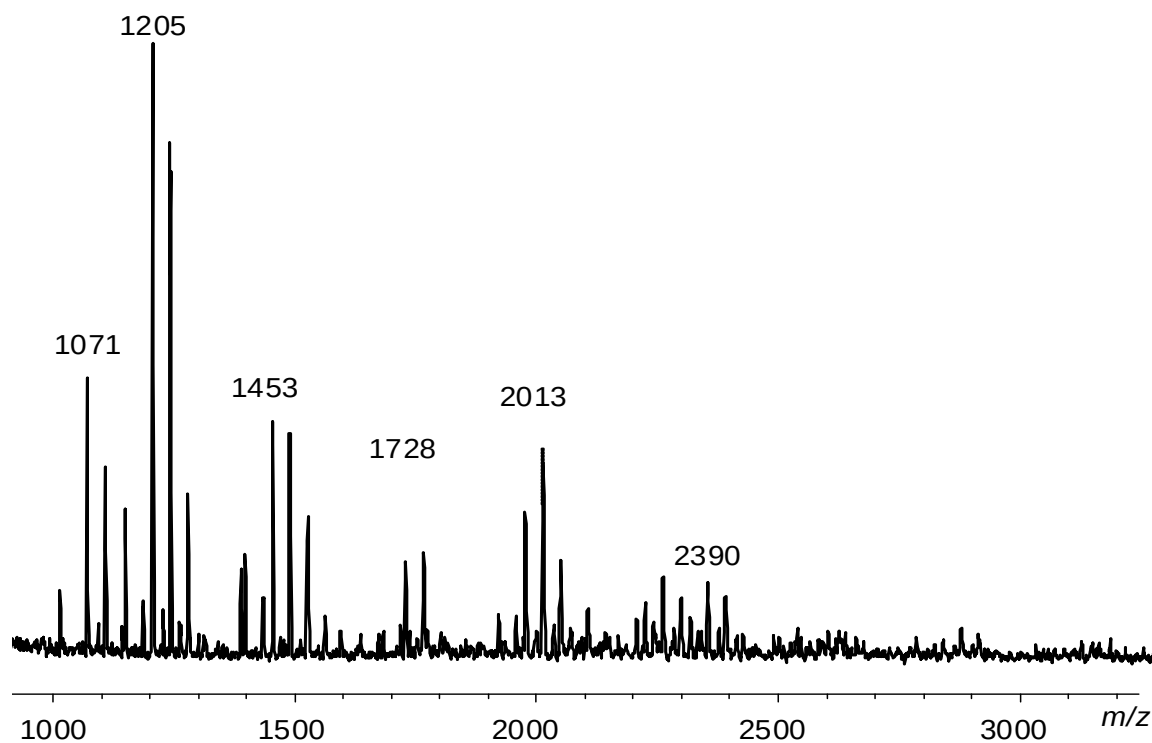
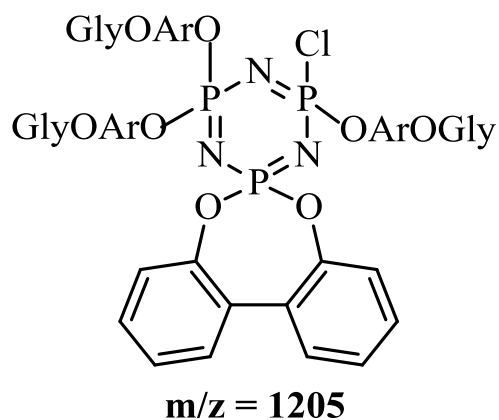
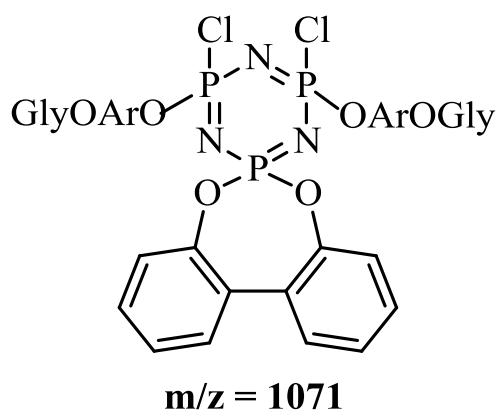


Рисунок 24 – MALDI-TOF масс-спектр полученного СФЭО

Этим соединениям соответствуют пики с $m/z = 1071$; $m/z = 1205$; $m/z = 1728$ и $m/z = 2013$. Наличие пиков в области $m/z = 2390$ свидетельствует о возможном наличии соединений с двумя фосфазеновыми циклами, связанными диоксиариленовыми фрагментами. Образующие фосфазеновые соединения, содержащиеся в полученном СФЭО представлены на рисунке 25.



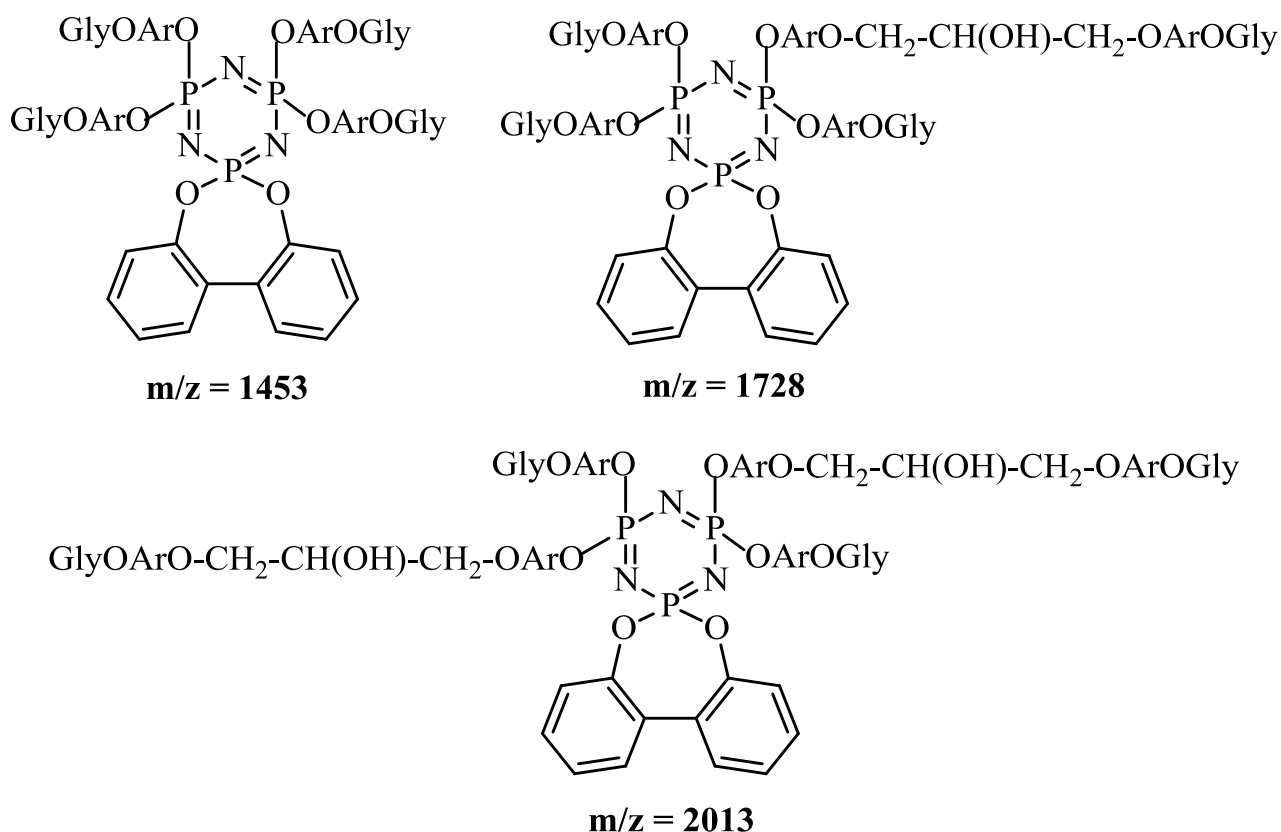


Рисунок 25 – Структурные и значения m/z основных фосфазеновых соединений, содержащихся в полученном СФЭО

СФЭО представляет собой твердое при обычной температуре вещество, размягчающееся выше 70°C , которое при 80°C имеет вязкость $200 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Для регулирования свойств композиционных материалов обычно используют смеси ФЭО с различными количествами органических эпоксиолигомеров, в частности, со смолой ЭД-20. Введение в СФЭО постепенно возрастающих количеств ЭД-20 приводит к значительному снижению вязкости (рисунок 26).

Были изучены реологические характеристики полученного СФЭО и его смесей с эпоксидиановой смолой ЭД-20 и некоторые характеристики отвержденных композиций (таблица 6).

Из данных таблицы 6 видно, что использование СФЭО в данной системе отверждения не позволяет получить теплостойкие композиции. Так добавление и увеличение содержание фосфазена приводит к постепенному снижению температуры стеклования с 171°C до 124°C . При этом температура стеклования отвер-

жденных композиций, измеренная двумя методами, различается несущественно и лишь на 10-20% понижается после 24 часов кипячения в воде.

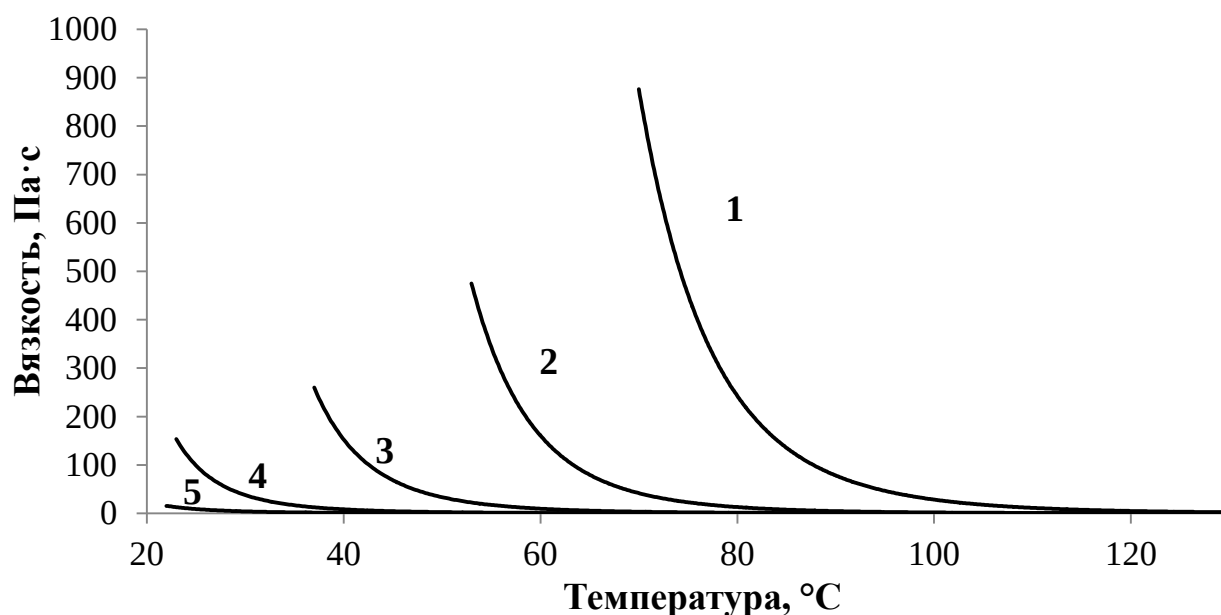


Рисунок 26 – Температурная зависимость вязкости смесей СФЭО с ЭД-20, кривые 1÷5 соответствуют номерам образцов в таблице 6

Таблица 6 – Некоторые характеристики отвержденных отвердителем МБПА (при 150°C – 2 часа, затем 180°C – 2 часа) образцов композиций на основе СФЭО

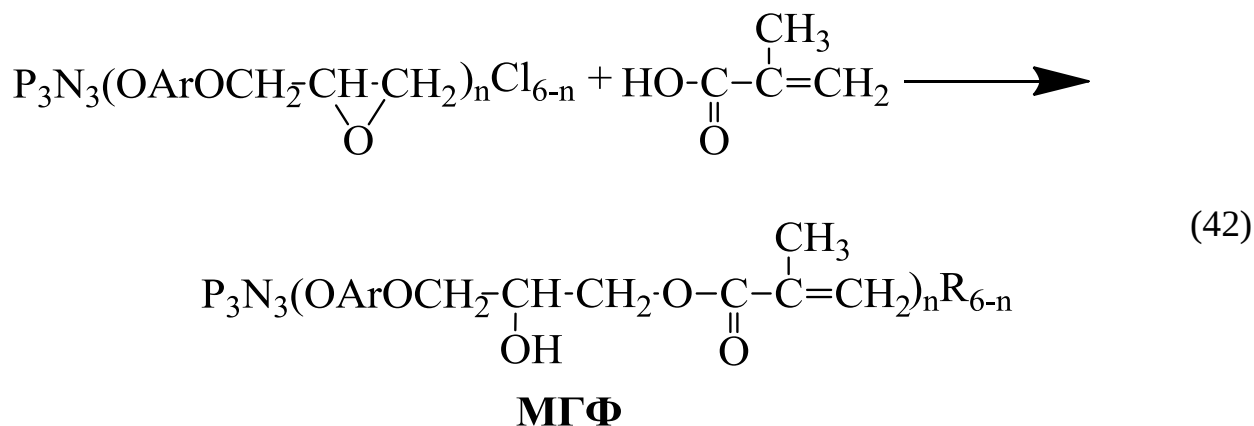
Композиция №	Температура стеклования, °С		Статический изгиб**	
	ДСК,	ДМА*	Прочность при статическом изгибе $\sigma_{ви}$ (ГОСТ 4648-2014), МПа	Модуль упругости $E_{и}$, ГПа
1	119	124/105	37/–	3,6/–
2	124	128/112	70/32	3,3/1,8
3	140	142/124	80/50	3,0/1,9
4	162	161/142	96/66	2,6/1,9
5	172	171/150	69/60	2,6/1,9

* В числителе до 24 часового кипячения в воде, в знаменателе после.

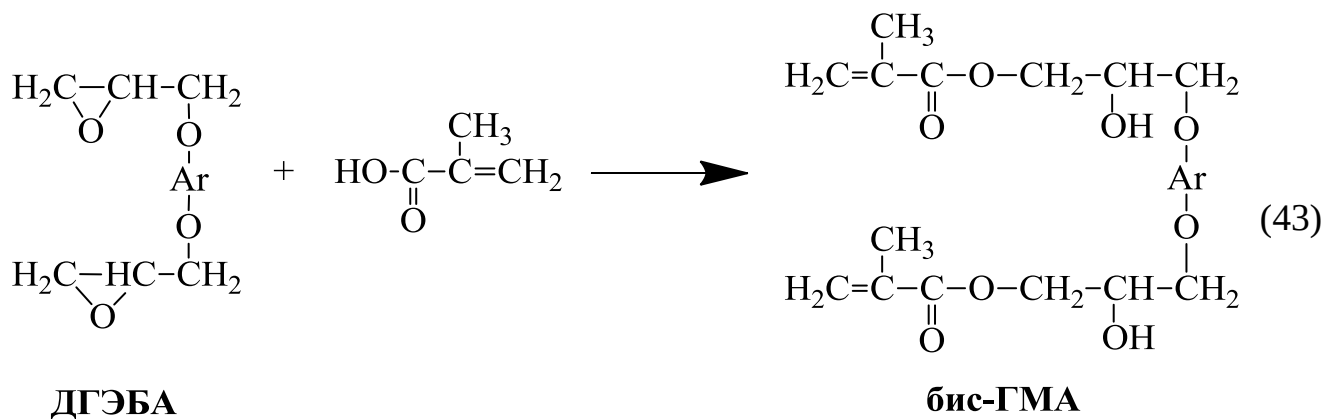
** В числителе испытания при 20°C, в знаменателе при 120°C.

2.3 Синтез фосфазенсодержащих метакриловых олигомеров (ФМО)

В отличие от известного и малоудобного в экспериментальном плане метода синтеза ФМО реакцией гидроксиарилоксициклофосфазенов с метакрилоилхлоридом, в настоящей работе указанные олигомеры синтезированы взаимодействием олигоэпоксифосфазенов с метакриловой кислотой (схема 42).



Поскольку в исходных ФЭО наряду с фосфазеновой фракцией ЭФ присутствует образовавшийся одновременно из избытка дифенилолпропана его диглицидиловый эфир (ДГЭБА), то он также реагирует с кислотой (схема 43).



В результате последнего взаимодействия образуется бис-ГМА, который является одним из компонентов стандартного связующего для большинства промышленных стоматологических восстановительных ПКМ.

В связи с повышенной вязкостью эпоксиолигомеров ФЭО-8, для получения ФМО в настоящей работе были использованы ФЭО, синтезированные двухста-

данным методом при мольных соотношениях ГХФ : дифенол = 1:12 (ФЭО-12), 1:16 (ФЭО-16) и 1:24 (ФЭО-24).

Исходные ФЭО представляют собой смеси эпоксифосфазенового олигомеров ЭФ (32÷59%) и диглицидилового эфира бисфенола А (ДГЭБА). Некоторые характеристики исходных ФЭО представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Характеристики исходных фосфазен-эпоксидных олигомеров

Мольное соотношение ГХФ:ДФП при синтезе гидроксиарилоксифосфа- зенов	Обозначение	Содержание фосфора, %	Эпоксидное число *, %	Содержание фосфазеновой фракции в ФЭО**, %
1:12	ФЭО-12	2.40	18.6/20.0	59/47
1:16	ФЭО-16	1.79	20.1/21.3	46/35
1:24	ФЭО-24	1.17	21.6/22.7	32/23

* В числителе найдено, в знаменателе вычислено.

** В числителе найдено по содержанию эпоксидных групп, в знаменателе вычислено по количеству исходных реагентов.

Строение исходных ФЭО было подтверждено спектрами ЯМР ^1H и ^{31}P (рисунок 27); последние характеризуются синглетным сигналом $\delta_p = 8,5$ м.д. (для всех олигомеров ФЭО-12, ФЭО-16 и ФЭО-24). Это свидетельствует о сохранении неизменным трифосфазенового цикла в процессе синтеза и показывает существенное уменьшение содержания хлора за счет полного отсутствия тетразамещенных соединений, в отличие от известного метода синтеза.

Более полную информацию о составе полученного ФЭО-24 дает MALDI-TOF масс-спектр (рисунок 28), который свидетельствует о полном замещении атома хлора в ГХФ эпоксидными производными и в значительном уменьшении количества сложных соединений в фосфазеновой фракции. Такая же картина наблюдается в случаях ФЭО-12 и ФЭО-16.

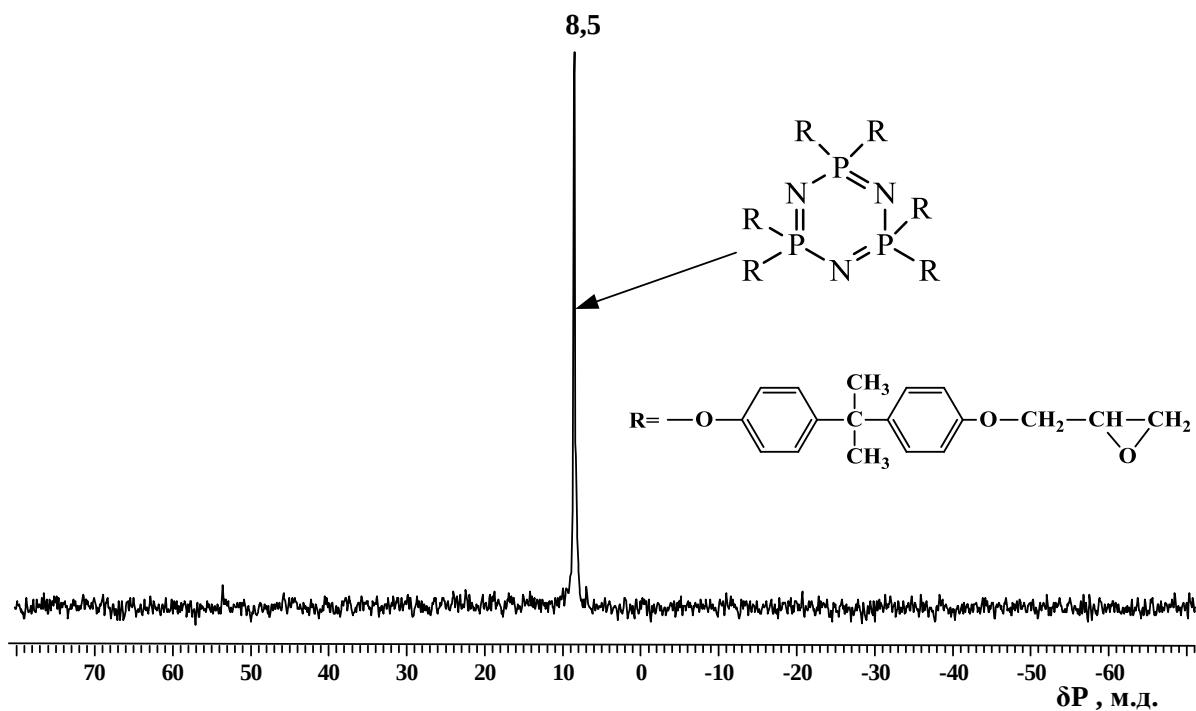
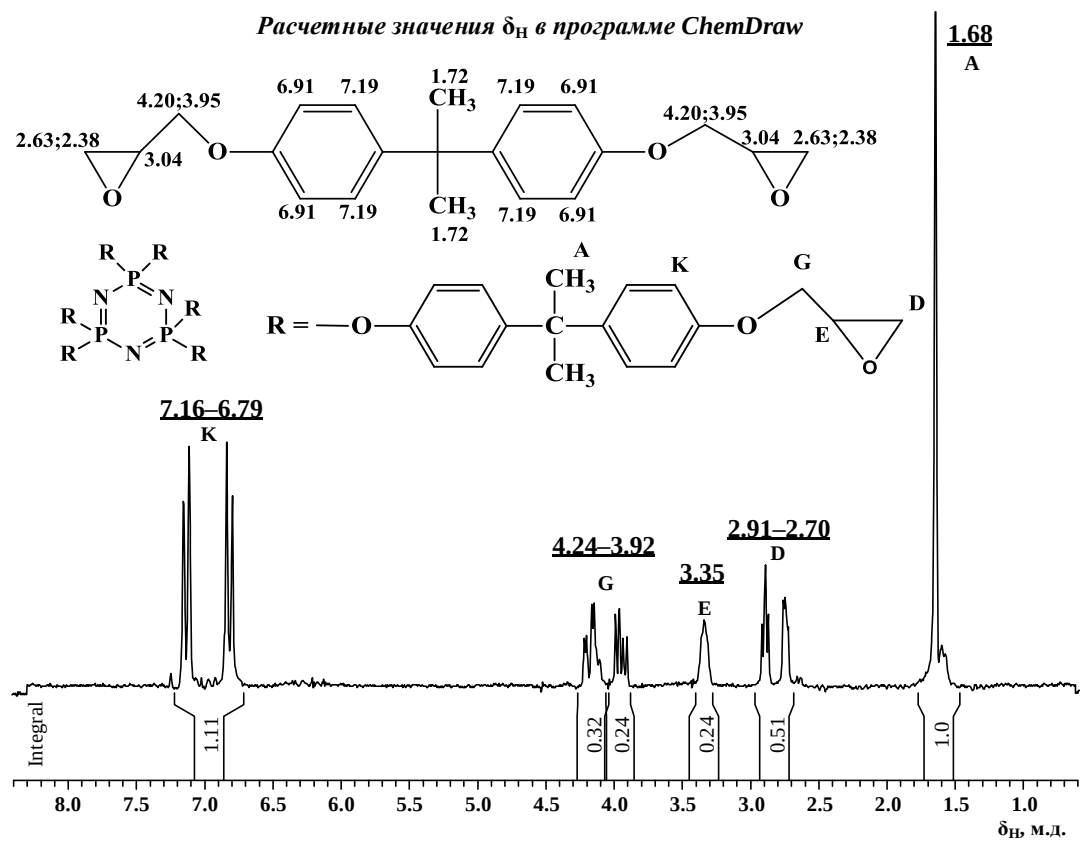


Рисунок 27 – ЯМР-спектры ^1H ФЭО-24 (а) и совпадающие спектры ^{31}P ФЭО-12, ФЭО-16 и ФЭО-24 (б)

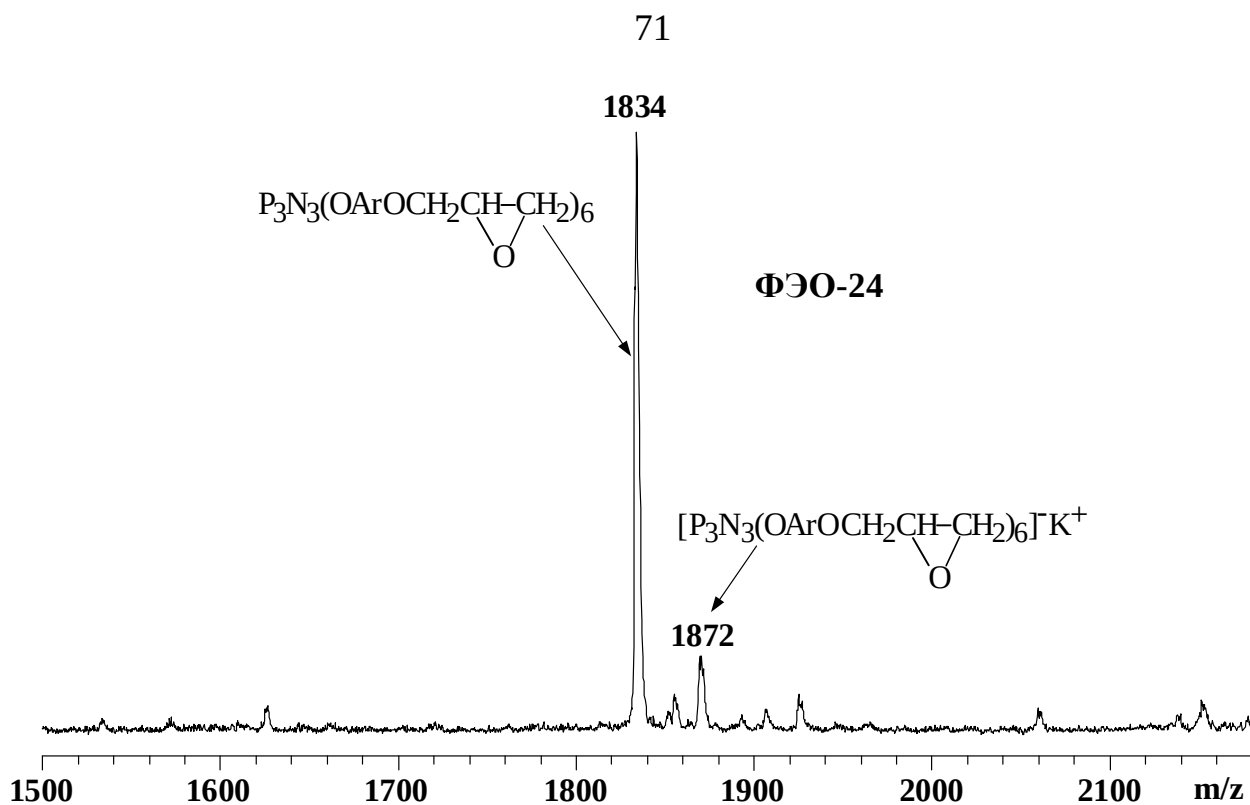


Рисунок 28 – MALDI-TOF масс-спектры ФЭО-24

Присоединение МАК к смеси эпоксидов контролировали по ЯМР ^{31}P (рисунок 29) и ^1H (рисунок 30) спектрам, а также данным функционального анализа (таблица 8).

Сопоставление ЯМР ^{31}P -спектров трех полученных ФМО (рисунок 29) позволяет заключить о полном протекании реакции (42) в случае олигомеров ФМО-16 и ФМО-24, спектры которых характеризуются наличием синглетного сигнала $\delta_p = 8,4 \div 8,5$ м.д. В то же время ЯМР ^{31}P -спектр олигомера ФМО-12 (рисунок 29а) содержит незначительные по интенсивности сигналы в области $\delta_p = 8,0$ м.д., соответствующие, предположительно, соединениям с одной или двумя непрореагировавшими эпоксидными группами. Это согласуется с отмеченными выше пониженным значениями бромного числа этого олигомера.

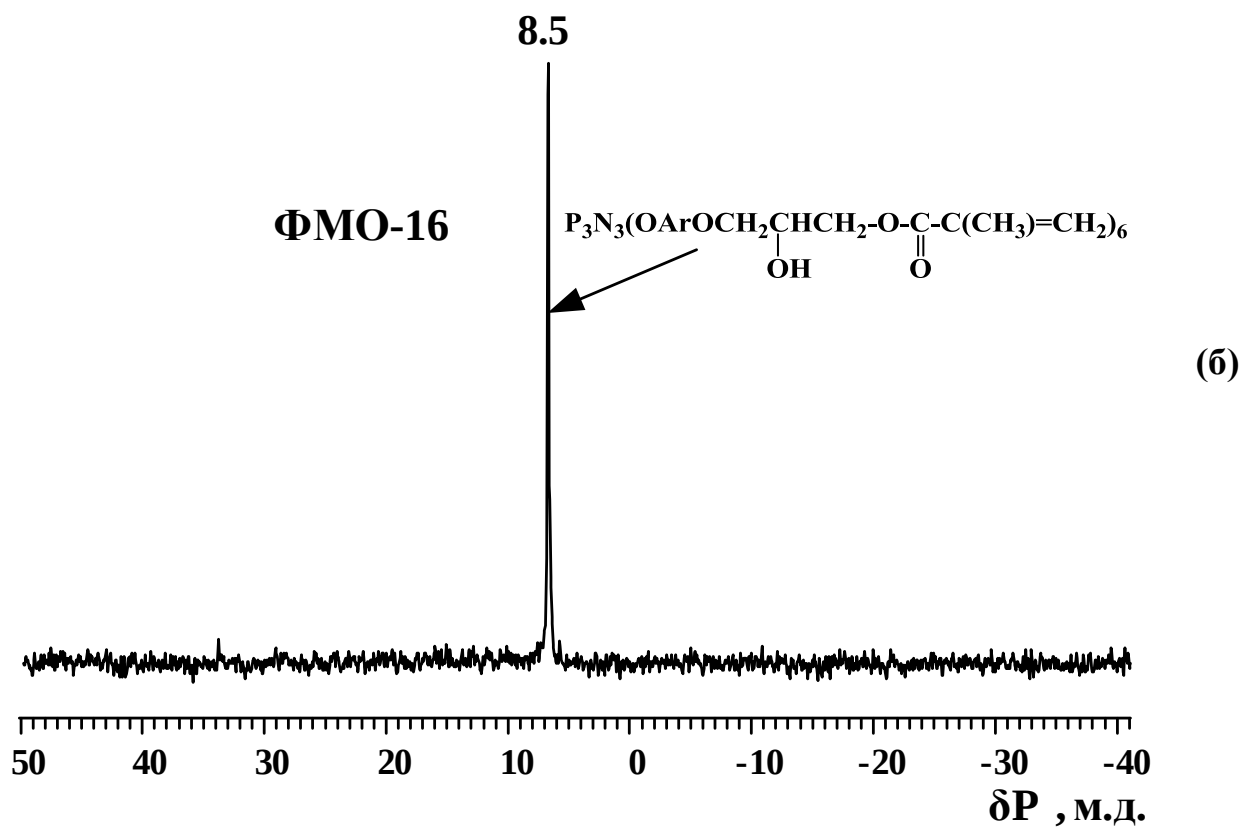
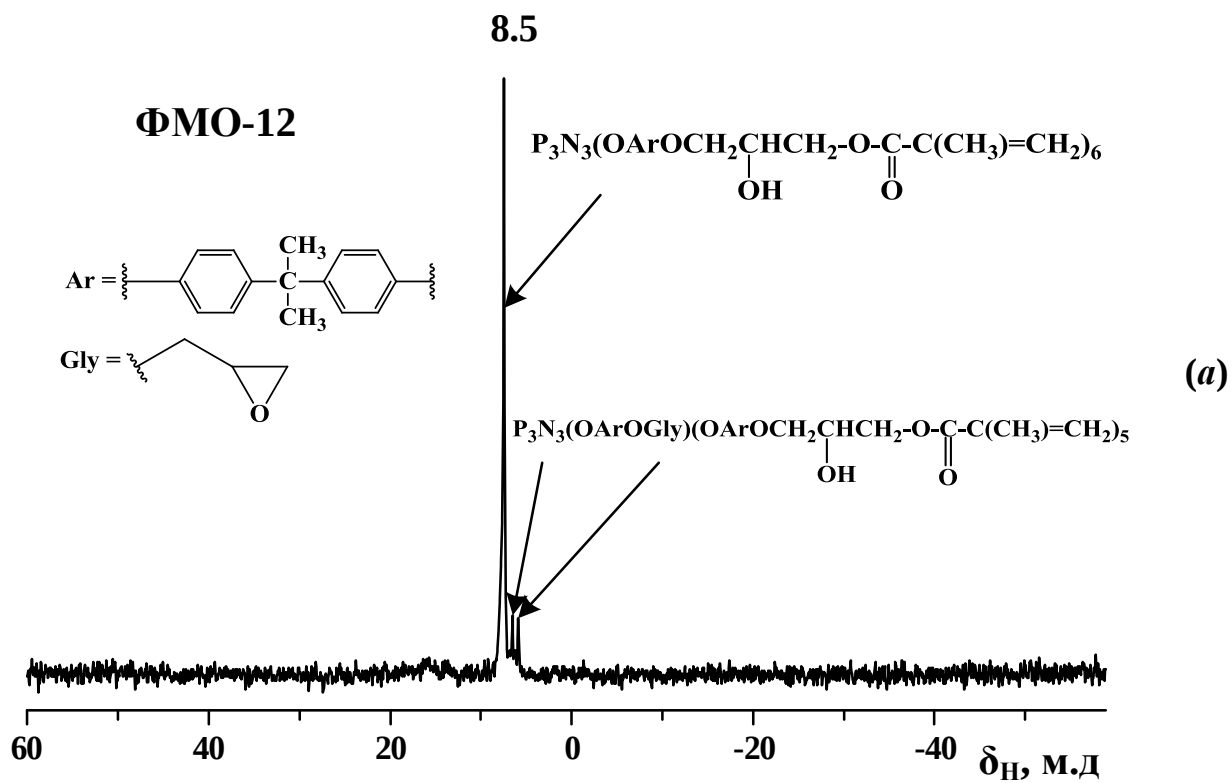


Рисунок 29 – ЯМР ^{31}P -спектры: ФМО-12 (а), ФМО-16 (б) и ФМО-24 (в)

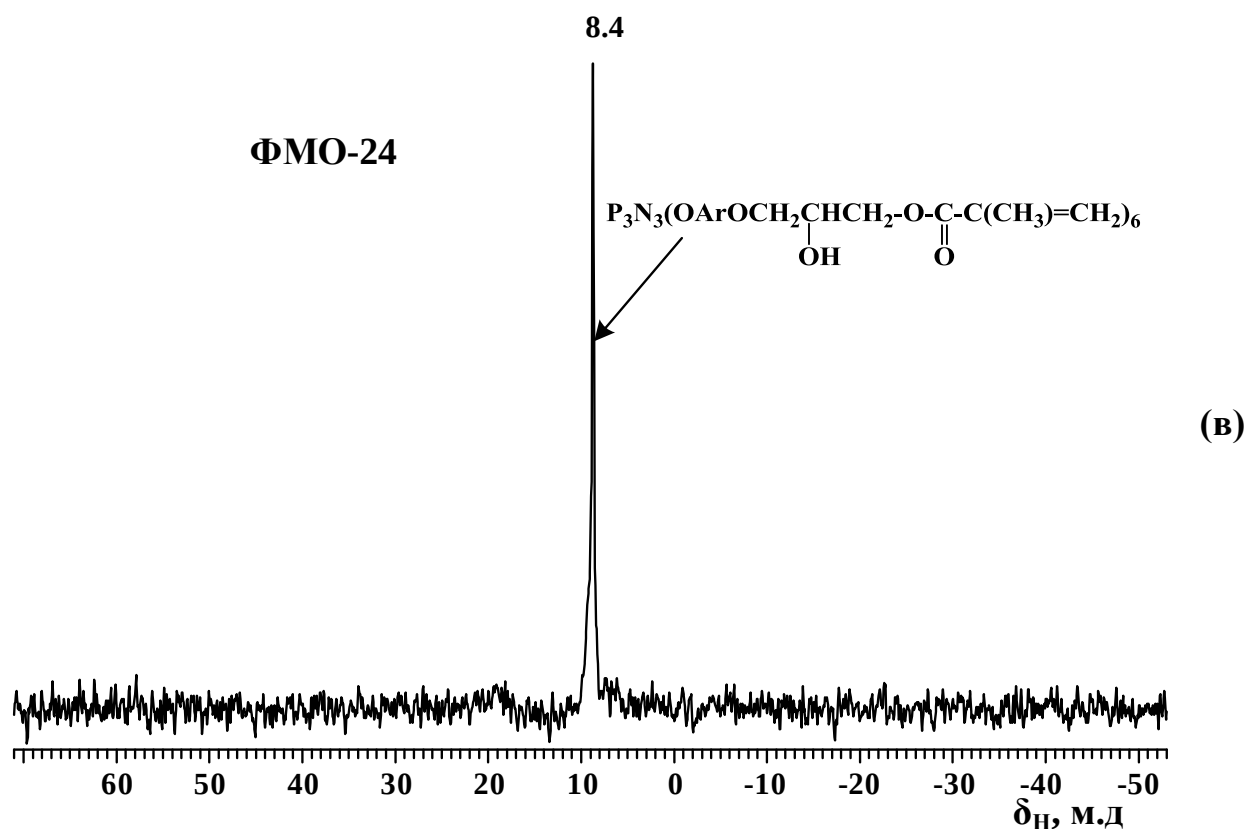


Рисунок 29 – ЯМР ^{31}P -спектры: ФМО-12 (а), ФМО-16 (б) и ФМО-24 (в)

Строение образующихся ФМО подтверждают их ЯМР ^1H -спектры (рисунок 30), которые содержат сигналы протонов двух типов метильных групп, связанных с углеродом метакрилового ($\delta_{\text{H}}^{\text{CH}_3\text{-мет}} = 2,0$ м.д.) и изопропильного фрагментов ($\delta_{\text{H}}^{\text{CH}_3\text{-ип}} = 1,6$ м.д.).

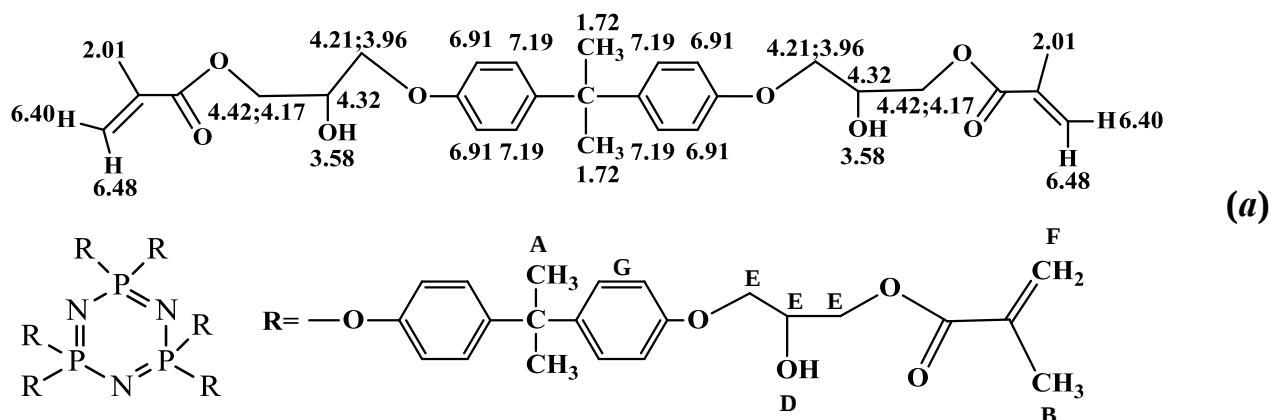


Рисунок 30 – ЯМР ^1H -спектры продуктов реакции метакриловой кислоты с ФЭО при мольном отношении эпоксидные группы : МАК = 1:1,3.

a – расчетные значения δ_{H} по программе Chemdraw Ultra версии 12.0.2.1076;

б – ФМО-12; *в* – ФМО -16; *г* – ФМО -24

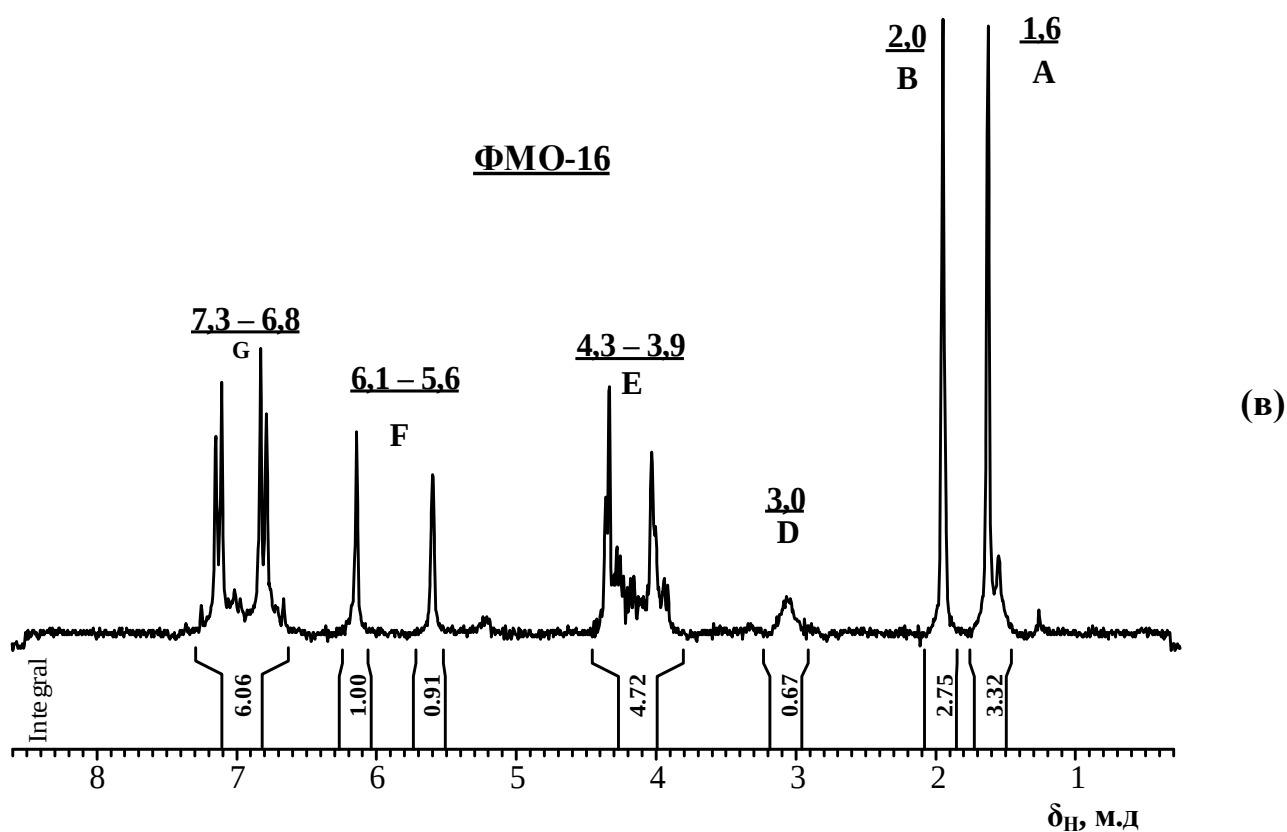
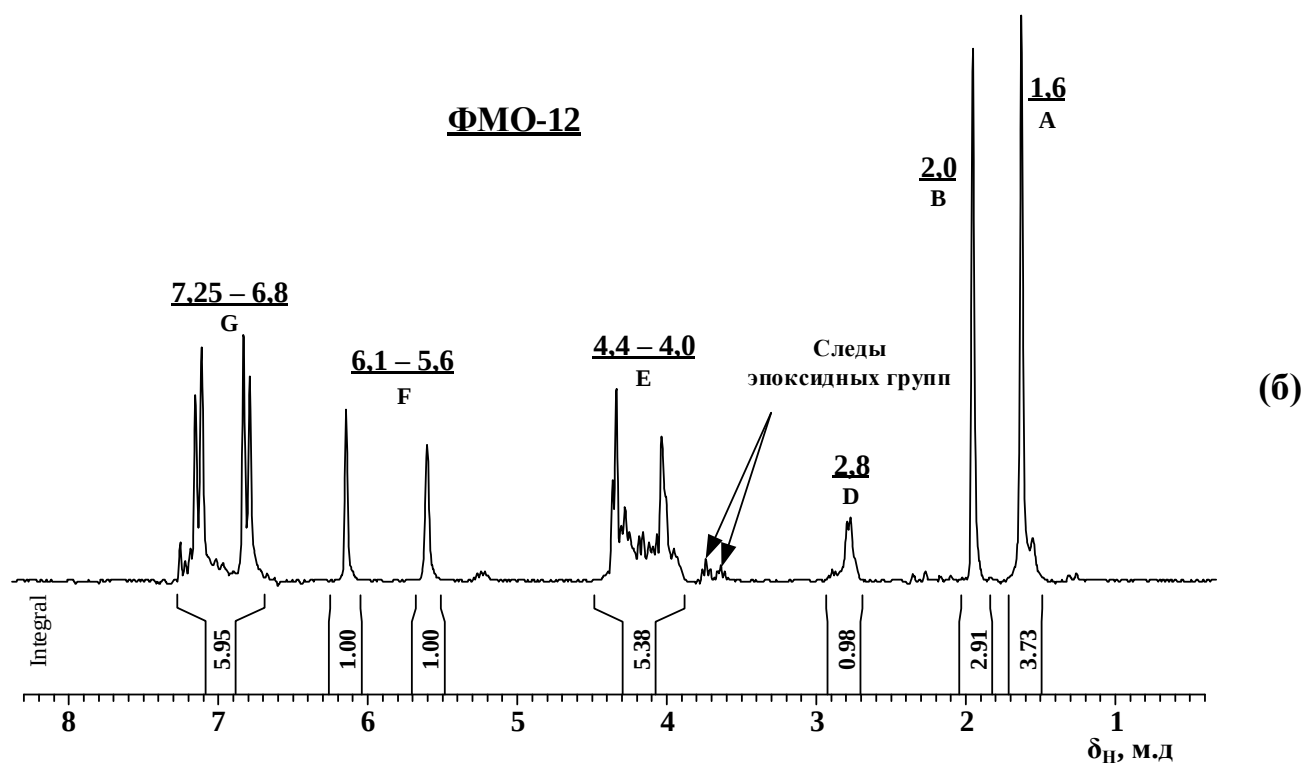


Рисунок 30 – ЯМР ^1H -спектры продуктов реакции метакриловой кислоты с ФЭО при мольном отношении эпоксидные группы : МАК = 1:1,3.

α – расчетные значения δ_{H} по программе Chemdraw Ultra версии 12.0.2.1076;

δ – ФМО-12; ϵ – ФМО -16; ζ – ФМО -24

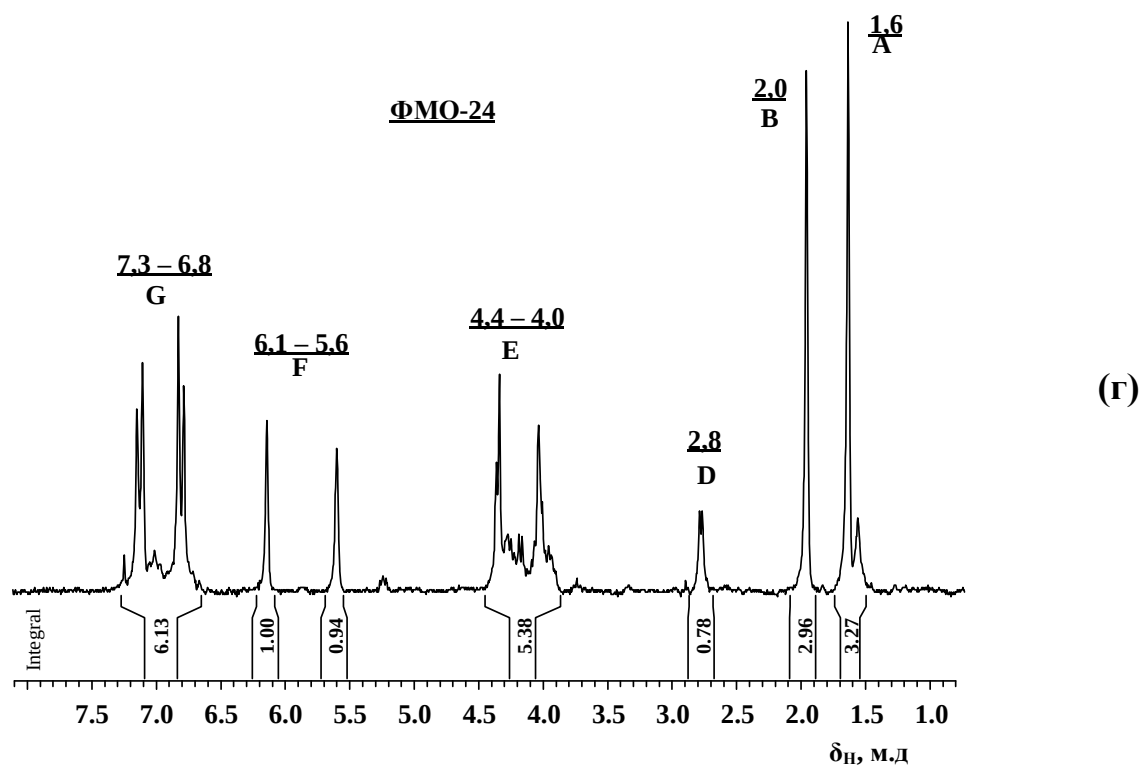


Рисунок 30 – ЯМР ^1H -спектры продуктов реакции метакриловой кислоты с ФЭО при мольном отношении эпоксидные группы : МАК = 1:1,3.

α – расчетные значения δ_{H} по программе Chemdraw Ultra версии 12.0.2.1076;

β – ФМО-12; ϵ – ФМО -16; ζ – ФМО -24

Соотношение интегральных интенсивностей сигналов $\delta_{\text{H}}^{\text{CH}_3\text{-ип}}/\delta_{\text{H}}^{\text{CH}_3\text{-мет}}$ для бис-ГМА равно 1, а для МГФ – 0,5. Аналогичная ситуация должна наблюдаться и для соотношения $\delta_{\text{H}}^{\text{C=CH}_2}/\delta_{\text{H}}^{\text{CH}_3\text{-ип}}$; именно по значению последнего соотношения в табл. 6 приведено рассчитанное содержание в ФМО фосфазенового компонента МГФ.

Состав фосфазеновых фракций ФМО подтверждают их лазерные масс-спектры (рисунок 31): основным продуктом является искомый $\text{P}_3\text{N}_3[\text{OArOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]_6$ с $m/z = 2372$ (+Na). Второй по интенсивности пик с $m/z = 2283$ (+Na) соответствует соединению с пятью метакрилокси-группами.

Следует отметить плохую воспроизводимость MALDI-TOF масс-спектров обусловленную по-видимому, нестабильностью ФМО в условиях эксперимента: под действием высокоэнергетического лазерного воздействия в процессе десорб-

ции и ионизации фосфазеновых молекул возможны их побочные превращения и даже разрушение, о чем свидетельствуют малоинтенсивные пики с $m/z = 2137$, 2320 и 2394.

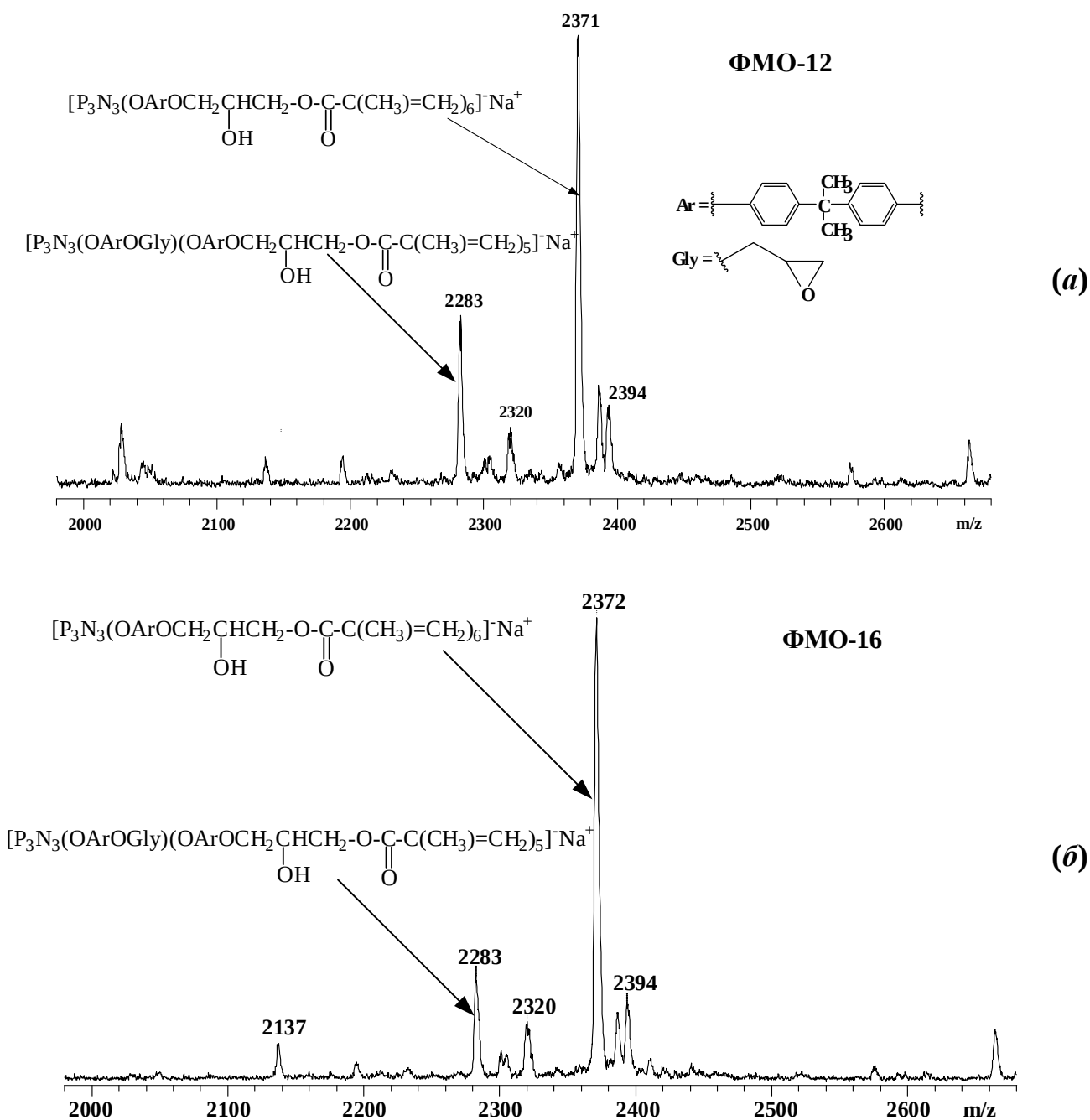


Рисунок 31 – MALDI-TOF масс-спектры: ФМО-12 (a) и ФМО-16 (б)

Тем не менее представленные на рисунок 31 MALDI-TOF масс-спектры подтверждают факт образования метакрилатсодержащих фосфазеновых олигомеров МГФ, указанной на схеме (42) формулы.

Основные характеристики синтезированных ФМО представлены в таблице 8. Как видно из этой таблицы, содержание МГФ и бис-ГМА в образующихся ФМО соответствует содержанию их предшественников в исходном ФЭО, хотя найденное содержание метакриловых групп (бромное число) несколько ниже расчетного для смесей $P_3N_3[OArOCH_2CH(OH)CH_2OC(O)-C(CH_3)=CH_2]_6$ и бис-ГМА различного состава, особенно для олигомера ФМО-12. Причина этого пока не ясна и требует дополнительного исследования.

Таблица 8. Характеристики фосфазен-метакрилатных олигомеров (ФМО)

Обозначение	Бромное число*, г Br/100 г	Отношение интенсивностей $\delta_H^{C=CH_2}/\delta_H^{CH_3-ип}$	Содержание фосфазеновой фракции в ФМО, мас. %		
			вычислено**	найдено	
				по содержанию фосфора	по соотношению $\delta_H^{C=CH_2}/\delta_H^{CH_3-ип}$
ФМО-12	56.1/58.1	0.54	43	32	38
ФМО-16	53.5/55.7	0.57	31	26	29
ФМО-24	51.0/53.1	0.59	20	19	23

* В числителе найдено, в знаменателе вычислено по массовому соотношению фосфазеновой фракции и бис-ГМА.

** По соотношению исходных веществ.

Как известно, метакриловые мономеры и олигомеры, как и многие соединения с кратными связями, могут подвергаться самопроизвольной полимеризации, поэтому для оценки возможности практического применения ФМО была определена их стабильность при хранении в обычных условиях. Как видно из рисунка 32, нарастание динамической вязкости ФМО-24 стабилизированного 0,5%-ым гидрохиноном происходит плавно при 25°C и возрастает за 8 недель хранения с

100 до 3000 Па*с, сохраняя, таким образом, возможность их применения для последующего использования.

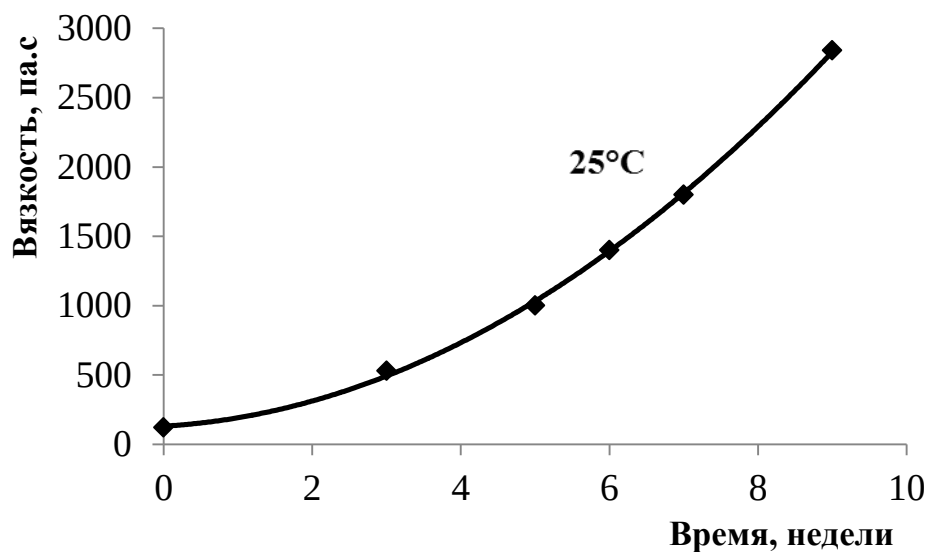


Рисунок 32 – Изменение динамической вязкости ФМО-24 в процессе выдержки при 25°C в присутствии 0.5 мас.% гидрохинона

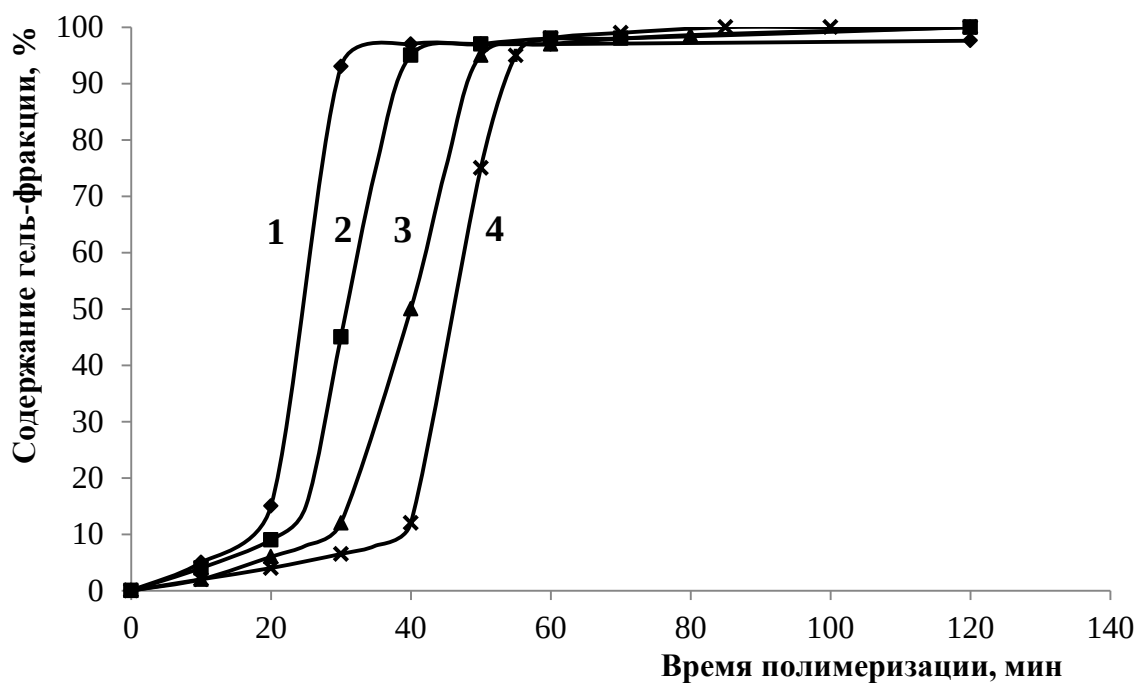


Рисунок 33 – Влияние продолжительности блочной сополимеризации ММА с ФМО-24 на выход гель-фракции при содержании фосфазенового олигомера 25 (1), 10 (2), 5 (3) и 1 масс.% (4). Температура 80°C, 1% пероксида бензоила

Высокая функциональность ФМО, обусловленная наличием в этих олигомерах фосфазеновой фракции, позволяет использовать их для сополимеризации при синтезе высокосшитых сополимеров при минимальном содержании сшивающего агента (~ 1 масс.%). Из рисунка 33 видно, что резкое возрастание выхода гелевой фракции при увеличении содержания олигомера ФМО-24 в процессе его сополимеризации с ММА даже при минимальном количестве фосфазеновой фракции в исходной смеси.

Синтезированные ФМО были использованы для модификации базовой стоматологической пломбировочной композиции.

2.4 Применение фосфазен-метакрилатных олигомеров для модификации стоматологических композиционных материалов

В последние годы проводятся интенсивные поиски новых полимерных композитов восстановительного стоматологического назначения [4, 5]. Наиболее распространенным базовым связующим для таких композиций является смесь 4,4'-бис-(метакрилокси-2-гидроксипропоксидифенил)-2,2-пропана (бис-ГМА) и триэтиленгликольдиметакрилата (ТГМ-3) [5,6,8].

Для улучшения физико-механических свойств композиций на основе указанного связующего применяют различные модифицирующие добавки, в большинстве случаев функциональные кремнийорганические олигомеры [9-14]. Так при введении в базовое бисметакрилатное связующее до 15 мас.% метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксана [13, 14] существенно повышаются механические характеристики отвержденных композиций, однако не достигается требуемая величина адгезии к тканям зуба и металлам.

Поэтому представлялось перспективным использовать для модификации связующего бис-ГМА+ТГМ-3 метакрилатсодержащие олигофосфазены, которые ранее были синтезированы взаимодействием гидроксиарилоксициклотрифосфазенов (ГАРФ) с метакрилоилхлоридом [8]. Однако последний является малодоступным, дорогим и неудобным в работе вследствие гидролитической нестабильности.

Поэтому для модификации базовой композиции в настоящей работе использованы синтезированные нами фосфазен-метакриловые олигомеры (ФМО), характеристики которых указаны в вышеприведенной таблице 6.

Получение композиций осуществляли в планетарном смесителе СПЛ-1.6, в котором загружали 30,0 г триэтиленгликоль диметакрилата (ТГМ-3), 70,0 г бисфеноксиглицидилоксиметакрилата (бис-ГМА), выбранные для исследования количества ФМО (2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0 %) от массы бис-ГМА и 1,0 мас.% фотоинициирующих добавок: камфорохинон/4-этилдиметиламинобензоат в равномольном соотношении; смесь перемешивали при 45°C в течение одного часа до образования гомогенной композиции.

Наполнение указанной композиции проводили смешением связующего с 70 мас.% силанизированного стеклонеполнителя Barium Borosilicate EEG102-07. Перемешивание проводили в течение 5 часов до образования однородной массы. Отверждение осуществляли при 40°C под действием УФ-излучения лампы Rainbow curing light с LED в течении 40-60 с.

Физико-механические свойства отвержденных композиций определяли согласно ГОСТ 31574-2012 «Материалы стоматологические полимерные восстановительные». Предел прочности при сжатии и изгибе, модуль упругости при изгибе, определяли с помощью испытательной машины Model 3345 (Instron, США); микротвердость оценивали с помощью твердометра HVS-100B.

Измерение адгезии к тканям зуба для модифицированных фосфазенами композиций проводили в соответствии с методикой ГОСТ Р 56924-2016 (ИСО 4049:2009).

Как следует из рисунка 34, использованные для модификации базового связующего фосфазенсодержащих метакрилатов повышается разрушающее напряжение при сжатии и микротвердость **ненаполненных** композиций, однако в разной степени. Если $\sigma_{сж}$ в случае ФМО-12 и ФМО-16 достигает максимального значения при их 5 %-ном содержании, то для ФМО-24 с меньшей долей фосфазенового компонента примерно такое же значение $\sigma_{сж}$ проявляется при 10÷12 %-ном количестве этого олигомера.

Для **наполненных** композиций мелкодисперсным стеклонеполнителем также наблюдается плавный рост механических характеристик до 10 %-ного содержания фосфазенового модификатора (таблица 9). При этом положительным фактором является уменьшение более чем в 2 раза водопоглощения и на 80÷100 % водорастворимости.

Из сопоставления механических свойств светотвержденных наполненных композиций следует, что модификаторы ФМО-12 ÷ ФМО-24 повышают показатели разрушающего напряжения при сжатии на 16 % и микротвердости на 13 % в сравнении с не модифицированной композицией. Однако для достижения указан-

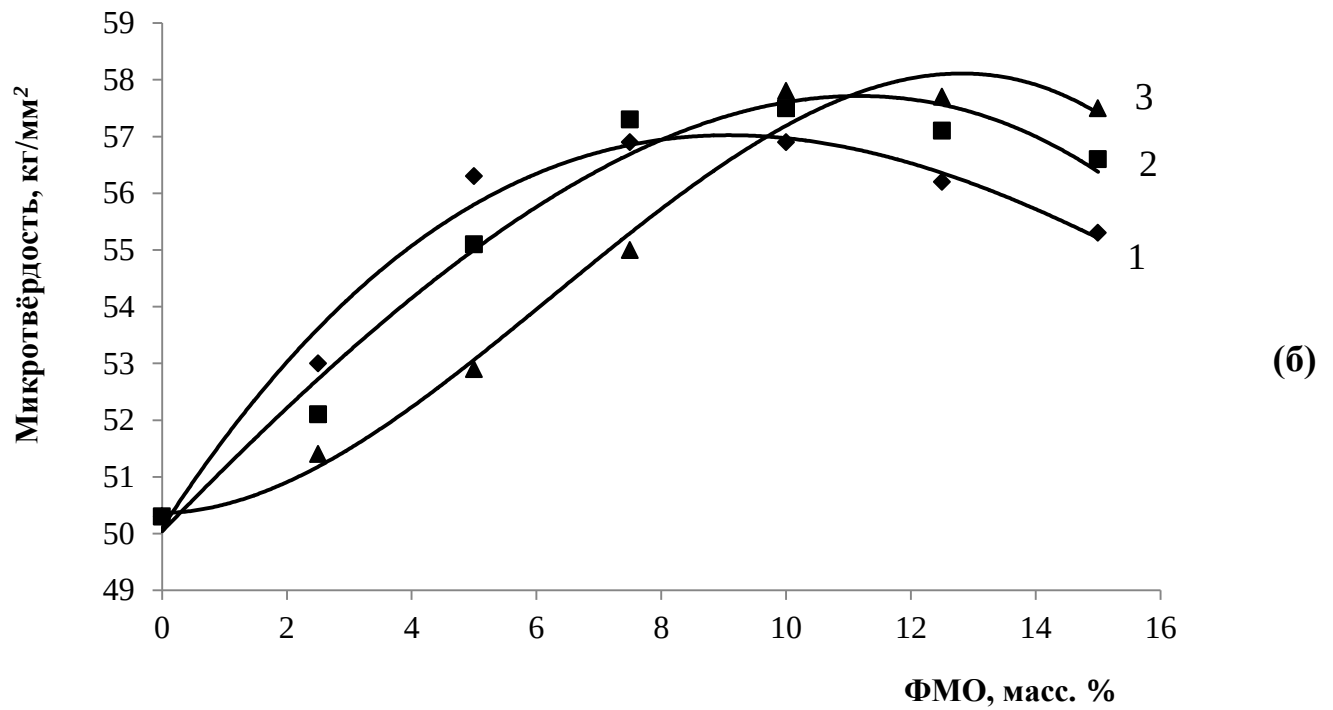
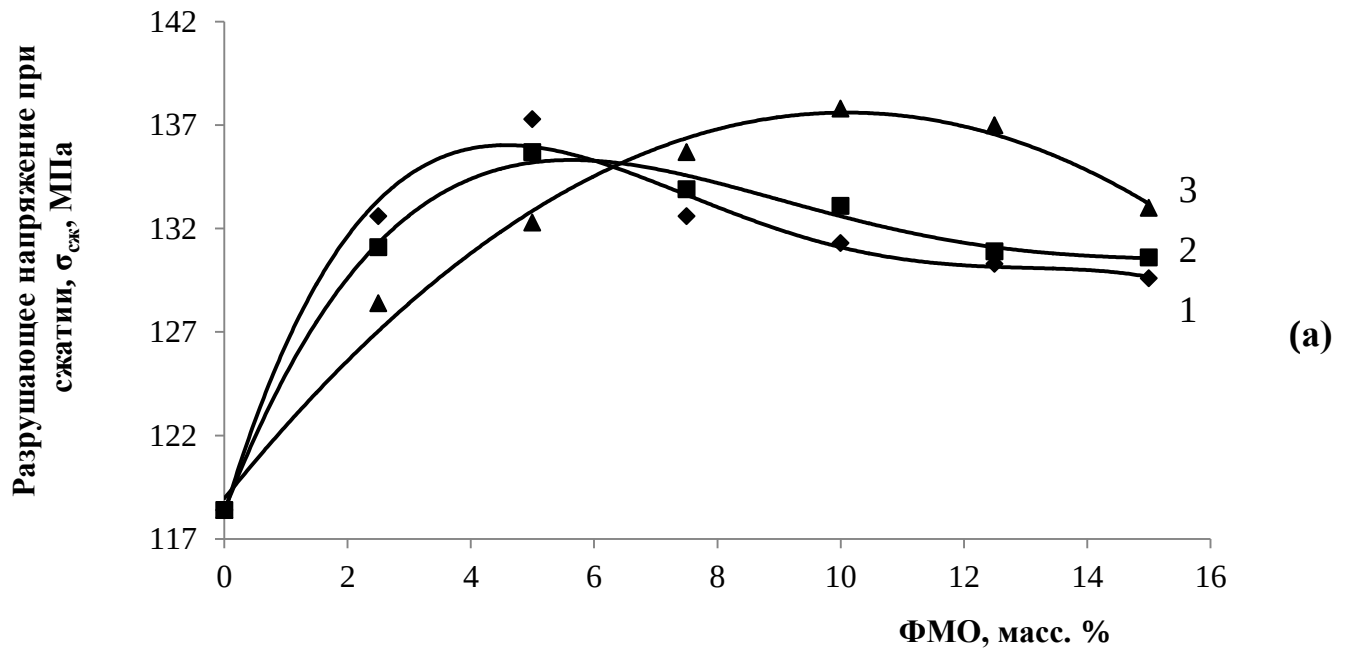


Рисунок 34 – Зависимость разрушающего напряжения при сжатии (а) и микротвёрдости (б) от содержания в ненаполненной отвержденной композиции добавок ФМО-12 (1), ФМО-16 (2) и ФМО-24 (3)

ных показателей в случае ФМО-24 необходимо использовать в 2 раза большее его количество по сравнению с ФМО-12 или ФМО-16. При введении в композиции 10 мас.% указанных модификаторов значения разрушающего напряжения при сжатии понижается на $3,5 \div 5,0\%$ и показателя микротвердости на $0,5 \div 1,5\%$ относительно ФМО-24. Уменьшение прочностных показателей светотверждаемых композиций при увеличении доли полифункционального фосфазенового компонента скорее всего связано с образованием более жесткой сетки со значительными внутренними напряжениями.

Одними из важнейших показателей стоматологических пломбировочных материалов является их адгезия к тканям зуба и металлам. Как известно базовым связующим для пломбировочных материалов является композиция на основе бис-(3-метакрилокси-2-гидроксипропоксид)-2,2-дифенилпропана (бис-ГМА) и диметакрилата триэтиленгликоля (ТГМ-3). Однако даже модифицированные метакрилатсодержащими олигосилсесквиоксанами композиции при высоких механических показателях обладают недостаточной адгезией к тканям зуба и металлам. Наличие в составе ФМО фосфазеновых групп должно, по нашему мнению, способствовать улучшению адгезионного взаимодействия композита с основным компонентом ткани зуба – гидроксиапатитом. Как следует из таблицы 10, это действительно наблюдается как для ненаполненных, так и для наполненных композиций, для которых значение адгезии в $3 \div 4$ раза превышает таковые для немодифицированных связующих.

Рост адгезионных показателей при наличии в композиции фосфорсодержащих метакрилатов обусловлен их взаимодействием с основным компонентом ткани зуба – гидроксиапатитом.

Как следует из изложенного для достижения всех требуемых характеристик стоматологических восстановительных составов предпочтительно использовать $10 \div 15$ мас.% добавок фосфазен-метакрилатных олигомеров. Особенно это касается адгезионных показателей.

Таблица 9. Физико-механические характеристики отвержденных наполненных композиций

Модифи- катор	Содержание ФМО в ком- позиции, мас. %	Разрушающее напряже- ние, МПа		Модуль упругости при изгибе (E), ГПа	Микротвердость (HV), кг/мм ²	Водопоглощение, мкг/мм ³	Водораство- римость, мкг/мм ³
		при сжатии ($\sigma_{сж}$)	при изгибе ($\sigma_{изг}$)				
-	0	274,8 ±12,6	95,4 ±8,4	10,5 ±0,8	105,6 ±1,0	18,5 ±0,5	5,6 ±0,1
ФМО-12	5,0	385,7 ±12,6	142,4 ±8,3	12,0 ±0,7	117,2 ±1,1	6,8 ±0,5	2,8 ±0,1
ФМО-16	5,0	382,0 ±11,8	139,7 ±9,6	12,5 ±0,8	117,4 ±1,2	7,7 ±0,6	3,4 ±0,1
ФМО-24	10,0	397,5 ±12,5	152,1 ±9,1	12,8 ±0,7	119,0 ±1,2	7,8 ±0,5	3,4 ±0,1
ОМСС*	5,0	310,0±5,2	123,4±2,7	10,4±0,8	98,4 ±1,2	-	-
Требования ГОСТ 31574-2012		-	не менее 50	-	-	не более 50,0	не более 5,0

* – Олигомерный метакрилоксипропилсилсесквиоксан [13].

Таблица 10. Адгезионные показатели светоотвержденных модифицированных композиций на основе смеси бис-ГМА:ТГМ-3 (70:30)

Модификатор	Количество модификатора, мас. %	Адгезия (МПа) для			
		ненаполненных композиций		наполненные*	
		к тканям зуба	к металлу	к тканям зуба	к металлу
-	0	3,5±0,1	2,8±0,1	2,2±0,1	1,5±0,1
ФМО-12	2,5	10,6±0,1	5,5±0,4	5,6±0,3	4,2±0,3
	5,0	13,6±0,3	9,6±0,2	6,7±0,3	5,3±0,2
	10,0	14,5±0,3	14,1±0,3	6,4±0,1	5,5±0,1
	15,0	16,3±0,2	15,9±0,1	7,3±0,3	6,9±0,4
ФМО-16	2,5	9,7±0,2	5,5±0,1	5,1±0,2	4,4±0,1
	5,0	11,6±0,2	7,4±0,1	6,5±0,2	5,3±0,1
	10,0	12,6±0,3	8,1±0,2	7,3±0,3	6,5±0,2
	15,0	14,8±0,4	10,6±0,2	7,9±0,4	6,8±0,4
ФМО-24	2,5	7,5±0,2	6,4±0,1	4,5±0,4	4,3±0,1
	5,0	10,3±0,4	8,2±0,2	5,8±0,1	6,5±0,2
	10,0	11,7±0,3	9,3±0,1	6,8±0,2	6,8±0,1
	15,0	14,7±0,2	12,9±0,2	7,9±0,3	8,9±0,2
Требования ГОСТ ГОСТ 31574-2012	-	-	-	не менее 7	не менее 5

* – наполнитель 70 % от массы связующего.

Учитывая более высокую доступность исходных соединений для синтеза фосфазенсодержащих модификаторов и их стоимость, можно полагать, что они найдут применение не только при производстве стоматологических пломбировочных материалов, но и для других целей.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Характеристика исходных соединений

Гексахлорциклотрифосфазен (тример, ГХФ): белое кристаллическое вещество, $T_{пл}=113^{\circ}\text{C}$; ЯМР ^{31}P -спектр – синглет с $\delta_p = 19,9$ м.д.; Метод очистки: перекристаллизация из петролейного эфира.

Дифенилолпропан ДФП (PJSC Kazanorgsintez, Kazan, Russia) – белые гранулы, очищали перекристаллизацией из хлорбензола, $T_{пл} = 155^{\circ}\text{C}$.

Карбонат калия (K_2CO_3) – белое кристаллическое вещество, температура плавления $T_{пл} = 891^{\circ}\text{C}$. Использовался с предварительным прокалением.

Ацетонитрил ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) – бесцветная жидкость, температура кипения $T_{кип.} = 81,5\div 81,6^{\circ}\text{C}$, продукт фирмы «Компонент реактив», марки «Для хроматографии», использовался без дополнительной очистки.

Диановая эпоксидная смола ЭД-20 (Завод имени Я.М. Свердлова, Россия, ГОСТ 10587-84) использовали без очистки.

Эпихоргидрин (Solvay, Tavaux, France) – бесцветная жидкость; температура кипения $T_{кип.} = 117\div 118^{\circ}\text{C}$. Использовался в свежеперегнанном виде.

Толуол ($T_{кип} = 110^{\circ}\text{C}$), метакриловую кислоту ($T_{кип} = 162^{\circ}\text{C}$, при вакуумной перегонке $T_{кип.} = 113^{\circ}\text{C}$) применяли в свежеперегнанном виде.

Гидроксид калия (ООО «Химкомплект»), гидрохинон ($T_{пл} = 174^{\circ}\text{C}$), триэтилбензиламоний хлористый ($T_{пл} = 185^{\circ}\text{C}$), использовали без дополнительной очистки.

Отвердитель 4,4'-метилен-бис-(2,6-изопропиланилин) (МБПА) (Lonzagroup, Switzerland).

Растворители использовали в свежеперегнанном виде. Константы растворителей отвечали данным, приведенным в литературе [98].

3.2 Методики синтеза

3.2.1 Синтез фосфазен-эпоксидных олигомеров одностадийным методом

В трехгорлую колбу, снабженную механическим перемешивающим устройством, обратным холодильником и термометром, загружали 1 г (0,0029 моль) ГХФ, 5,24 г (0,023 моль) ДФП и 30 мл ЭХГ [21]. Реакционную смесь нагревали до 80°C и перемешивали при этой температуре до полного растворения твердых реагентов. Затем при интенсивном перемешивании постепенно загружали 2,96 г (0,046 моль) калиевой щелочи (содержание влаги 13%), разделив все ее количество на 5 примерно равных порций, скорость загрузки порций щелочи регулировали в зависимости от температуры реакционной смеси, которая не должна превышать 80°C. Общее время загрузки щелочи составляло около 60 минут. После добавления щелочи реакцию вели в течение еще 60 мин при 80°C. По окончании процесса охлажденную реакционную смесь отфильтровывали от твердых неорганических солей, избыток эпихлоргидрина отгоняли при пониженном давлении.

Полученную смесь эпоксидных олигомеров растворяли в толуоле и промывали водой до нейтральной реакции промывных вод, после чего толуол удаляли под вакуумом и окончательно высушивали олигомеры в вакууме при 90°C. Продукт реакции – слабоокрашенная вязкая жидкая смесь эпоксифосфазенового и эпоксидианового олигомеров. Выход 3,63 г (83%), содержание эпоксифосфазеновой фракции ЭФ по содержанию фосфора ~ 50 мас. %.

3.2.2 Синтез фосфазен-эпоксидные олигомеры со спироциклами

В реактор, снабженный механическим перемешивающим устройством якорного типа, прямым холодильником с приёмной ёмкостью, загружали гексахлорциклотрифосфазен, 2,2'-дигидроксифенил и ЭХГ и перемешивали до полного растворения твердых реагентов в ЭХГ [22]. Затем загружали карбонат калия и вы-

держивали реакционную смесь в течение 30 мин. Загружали дифенилолпропан и перемешивали смесь до его полного растворения. Затем при интенсивном перемешивании постепенно загружали калиевую щелочь, разделив все ее количество на 5 примерно равных порций, скорость загрузки порций щелочи регулировали в зависимости от температуры реакционной смеси, которая не должна превышать 75°C. Общее время загрузки щелочи составляло около 60 минут. После загрузки всей щелочи реакцию ведут в течение 60 мин при температуре 75°C. По окончании процесса реакционную смесь фильтруют от твердых неорганических солей, избыток эпихлоргидрина отгоняли.

Полученную смесь эпоксидных олигомеров растворяли в толуоле и промывали водой до нейтральной реакции, после чего толуол удаляли под вакуумом и окончательно высушивали олигомеры при 90°C. Продукт представлял собой вязкую жидкость желтого цвета.

3.2.3 Синтез фосфазен-метакриловых олигомеров

Стадия 1. В трехгорлую колбу с механической мешалкой, обратным холодильником и насадкой Дина-Старка загружали 3,48 г ГХФ (0,01 моль), 54,72 г ДФП (0,24 моль), 40 г свежевысушенного K_2CO_3 и 500 мл ацетонитрила. Реакционную смесь перемешивали при 80°C 12 часов и после охлаждения фильтрования и удаления растворителя на роторном испарителе получили 55,0 г смеси гексагидроксициклотрифосфазена (ГАРФ), и избыточного ДФП. По данным ЯМР ^{31}P -спектроскопии образовавшийся ГАРФ содержит преимущественно гексагидроксиарилоксициклотрифосфазен $P_3N_3(OArOH)_6$.

Стадия 2. 15,3 г указанной смеси растворяли в 250 мл эпихлоргидрина и после образования гомогенного раствора постепенно добавляли при 60°C 8,1 г твердых пластинок КОН, содержащего 12 % воды. Скорость введения КОН определяли по температуре реакционной смеси, которая не должна превышать 70°C. После 6-часового перемешивания при указанной температуре охлажденную смесь

отфильтровывали от солей и удаляли эпихлоргидрин отгонкой под вакуумом. Остаток растворяли в ацетоне, повторно отфильтровывали, отгоняли ацетон и высушивали продукт в вакууме.

Получали 16,7 г вязкой смолы с эпоксидным числом 21,6%, содержащей 28% эпоксифосфазена, который по данным ЯМР ^{31}P и MALDI-TOF содержал преимущественно гексаарилоксициклотрифосфазен с небольшой примесью соответствующего пентаэпоксида.

Стадия 3. Полученный фосфазен-эпоксидный олигомер растворяли в 250 мл толуола, вводили 3 мл метакриловой кислоты, 0,1 мас.% триметилбензиламмоний хлорида (катализатор) и 0,5 % гидрохинона (стабилизатор). Процесс осуществляли при 100°C, контролируя его по содержанию в реакционной смеси МАК. По достижении ее постоянного содержания охлажденный раствор промывали 3%-ным водным раствором карбоната калия затем несколько раз водой. Раствор олигомера в толуоле сушили прокаленным сульфатом магния и после добавления 0,3 % гидрохинона отгоняли толуол в вакууме. Получили 17 г ФМО-24 с содержанием фосфазеновой фракции МГФ около 20 %.

Аналогично синтезировали ФМО-16 и ФМО-12.

3.3 Методы анализа

ЯМР ^{31}P - и ^1H -спектры снимали на приборе Bruker CXP-200 при рабочей частоте 145 и 200 МГц соответственно, растворитель – дейтерохлороформ, 25°C.

Масс-спектрометрический анализ MALDI-TOF осуществляли на приборе Brukers AutoFlex II.

Эпоксидное число определяли методом обратного кислотного-основного титрования (ГОСТ 12497-78).

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на приборе Netzsch DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch, Selb, Германия) в атмосфере азота (20 мл/мин) при скорости нагревания 10 град/мин на образцах массой ~ 10 мг.

Температуру стеклования отвержденных образцов находили в соответствии с ASTM E 1640 при скорости нагрева 10 град/мин в атмосфере азота на образцах размером 50x10x4 мм и приборе DMA 242C фирмы Netsch.

Вязкость неотвержденных образцов измеряли на вискозиметре “Brookfield DV2TLV” в различных диапазонах температур в термоячейке с использованием шпинделя №7 (скорость вращения 10 об/мин по ГОСТ 25271-93).

Прочность при статическом изгибе определяли на испытательной машине ИР5282-50 по ГОСТ 4648-2014 при комнатной и повышенной температурах. Испытание проводили на образцах размером 80x10x4 мм, расстояние между опорами 60 мм, скорость нагружения 5мм/мин.

Вязкость ФМО измеряли на реометре Netzsch с использованием плоского шпинделя при зазоре 0,1мм и скорости сдвига 1 с^{-1} .

Содержание гель-фракции полимеризуемых образцов определяли методом равновесного набухания в ацетоне с помощью аппарата Сокслета.

Бромное число находили по методу [99].

Физико-механические свойства отвержденных композиций определяли согласно ГОСТ 31574-2012 «Материалы стоматологические полимерные восстановительные». Предел прочности при сжатии и изгибе, модуль упругости при изгибе, определяли с помощью испытательной машины Model 3345 (Instron, США); микротвердость оценивали с помощью твердометра HVS-100B.

Измерение адгезии к тканям зуба для модифицированных фосфазенами композиций проводили в соответствии с методикой ГОСТ Р 56924-2016 (ИСО 4049:2009).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе был разработан новый метод синтеза фосфазен-метакрилатных олигомеров (ФМО) с различным содержанием фосфора. Изучены основные физико-механические свойства ФМО и композиций на их основе и установлена возможность их использования для модификации восстановительных стоматологических материалов.

Цели дальнейших исследований заключаются в следующем:

- Оптимизация способов синтеза ФМО, в том числе улучшение их качества с целью получения прозрачных бесцветных продуктов;
- Увеличение содержания фосфазеновой фракции в конечных метакрилатных продуктах и увеличение их жизнеспособности при хранении.

Выводы:

1. Взаимодействием фосфазен-эпоксидных олигомеров (ФЭО) с метакриловой кислотой синтезированы и с использованием методов ЯМР ^1H и ^{31}P – спектроскопии, а также лазерной масс-спектрометрии охарактеризованы фосфазен-метакрилатные олигомеры (ФМО), оказавшиеся эффективными модификаторами стоматологических пломбировочных материалов с повышенной адгезией к зубной ткани.
2. Установлено, что повышение температуры до 80°C при синтезе ФЭО реакцией гексахлорциклотрифосфазена, бисфенола А и эптхлоргидрина приводит к появлению в составе продуктов реакции соединений, молекулы которых содержат связанные оксиариленокси-радикалами два и даже три фосфазеновых цикла.
3. Использование при синтезе ФЭО вместо ГХФ его тетрахлорспирооксидиариленокси-производного степень замещения атомов хлора в последнем уменьшается и при этом понижается эпоксидное число конечного продукта реакции.
4. Реакцией ФЭО с метакриловой кислотой в толуоле при 100°C получены фосфазен-метакрилатные олигомеры с различным содержанием фосфора, способные к гомо- и сополимеризации с метакриловыми мономерами.

5. Использование 10-15% масс. ФМО в качестве модификаторов базового связующего для стоматологической пломбировочной композиции приводит к возрастанию в 3÷4 раза ее адгезии к тканям зуба при сохранении и даже превышении необходимых механических и физико-химических характеристик выпускаемых ныне промышленных составов.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

Бис-ГМА	– 2,2-Бис-[п-(3-метакрилоилокси-2-гидроксипропокси)-фенил] пропана
ГАРФ	– Гидроксиарилоксициклофосфазен
ГХФ	– Гексахлорциклотрифосфазен
ДФП	– Дифенилолпропан
ДГЭБА	– Диглицидиловый эфир бисфенола А
МАК	– Метакриловая кислота
МБПА	– 4,4'-метилен-бис-(2,6-изопропиланилин)
МГФ	– Метакрилат-гидроксифосфазен
ММА	– Метилметакрилат
ПКМ	– Полимерные композиционные материалы
УФ	– Ультрафиолетовый
ФМО	– Фосфазен-метакрилатный олигомер
ФЭО	– Фосфазен-эпоксидный олигомер
СФЭО	– Фосфазен-эпоксидный олигомер со спироциклами
ТГМ-3	– Триэтиленгликольдиметакрилат
ЭО	– Органический эпоксид
ЭФ	– Фосфазеновый эпоксид
ЭХГ	– Эпихлоргидрин

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Оллок Г. Фосфоразотистые соединения. – М. : Мир, 1970. – 564 с.
2. Becke-Goehring M., Fluck E. Der Weg von Phosphorpentachlorid zu den Phosphornitrilchloriden // *Angew. Chem.* – 1962. – V. 74 – P. 382 – 386.
3. Medici A. Functionalization of phosphazenes. 1. Synthesis of phosphazene materials containing hydroxyl groups / A. Medici, G. Fantin, P. Pedrini, M. Gleria, F. Minto // *Macromol.* – 1992. – V. 25 – Iss.10 – P. 2569-2574.
4. Allen C. W., Hernandez-Rubio D. Applicative Aspects of Poly(organophosphazenes) // Nova science Publishers, Inc. New York. – 2004. – P. 119-137.
5. Allcock H. R. The crucial role of inorganic ring chemistry in the development of new polymers // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements.* – 2004. – Vol. 179. – Iss. 4-5. – P. 661-671.
6. Liu H., Wang X., Wu D. Novel cyclotriphosphazene-based epoxy compound and its application in halogen-free epoxy thermosetting systems: Synthesis, curing behaviors, and flame retardancy // *Polymer Degradation and Stability.* – 2014. – Vol. 103. – Iss. 1. – P. 96-112.
7. Liu J. Synthesis of a novel nonflammable eugenol-based phosphazene epoxy resin with unique burned intumescent char / J. Liu, Z. He, G. Wu, X. Zhang, C. Zhao, C. Lei // *Chem. Eng. Journal*, 2020, Vol. 390, p. 124620.
8. You G. A Well-Defined Cyclotriphosphazene-Based Epoxy Monomer and Its Application as A Novel Epoxy Resin: Synthesis, Curing Behaviors, and Flame Retardancy / G. You, Z. Cai, H. Peng, X. Tan and H. He // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements.* – 2014. – Vol. 189. – Iss. 4. – P. 541-550.
9. Chistyakov E.M. Thermal polycondensation of hexa-p-Hydroxymethylphenoxy cyclotriphosphazene / E.M. Chistyakov, V.V. Kireev, S.N. Filatov, I.V. Terekhov, M.I. Buzin, Z.I. Komarova // *Polymer Science.* – Ser. B. – 2012. – Vol. 54. – Iss. 7–8. – P. 407–412.

10. Чистяков Е.М. Синтез и структура гекса-пара-ацетамидофеноксиклотрифосфазена / Е.М. Чистяков, С.Н. Филатов, В.В. Киреев, К.А. Лысенко, М.И. Бузин, В.П. Чуев // ЖОХ. – 2012. – Т. 81. – № 6. – С. 906-909.
11. Sirotin I.S. Oligomeric Hydroxy-Aryloxy Phosphazene Based on Cyclic Chlorophosphazenes / I.S. Sirotin, Yu.V. Bilichenko, K.A. Brigadnov, V.V. Kireev, O.V. Suraeva, R.S. Borisov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – Vol. 86. – Iss. 12. – P. 1903–1912.
12. Kireev V.V. Synthesis and Modification of Oligo(aryloxycyclotriphosphazenes) Based on 4,4'-Dihydroxydiphenyl-2,2'-propane / V.V. Kireev, E.M. Chistyakov, S.N. Filatov, R.S. Borisov, B.M. Prudskov // Polym. Sci. Ser. B. – 2011. – Vol. 53. – Iss. 7–8. – P. 412–419.
13. Lakshmikandhan T. Development of phosphazene imine-modified epoxy composites for low dielectric, antibacterial activity, and UV shielding applications / T. Lakshmikandhan, K. Sethuraman, A. Chandramohan, M. Alagar // Polymer Composites. – 2017. – Vol. 38. – P. E24–E33.
14. Xu G.-R., Xu M.-J., Li B. Synthesis and characterization of a novel epoxy resin based on cyclotriphosphazene and its thermal degradation and flammability performance // Polymer Degradation and Stability. – 2014. – Vol. 109. – P. 240–248.
15. Попова Г.В. Синтез полиаминокислот на циклофосфазеновых темплатах / Попова Г.В., Алекперов Д.А., Sakurai T., Ihara H., Киреев В.В. // ВМС. – 2006. – Т. 48. – № 8. – С. 1514-1518.
16. Chistyakov E.M., Panfilova D.V., Kireev V.V. Carboxyl derivatives of phosphazenes // Russian Journal of General Chemistry. – 2017. – Vol. 87. – Iss. 5. – P. 997–1006.
17. Chistyakov E.M. Synthesis and properties of hexakis-(β -carboxyethenylphenoxy)-cyclotriphosphazene/ E.M. Chistyakov, D.V. Panfilova, V.V. Kireev, V.V. Volkov, M.F. Bobrov // Journal of Molecular Structure. – 2017. – Vol. 1148. – P. 1-6.

- 18.Филатов С.Н. Синтез функциональных производных олигоорганоксидтрифосфазенов и полимеров на их основе. Дис. ... докт. хим. наук. – М., 2015. – 199 с.
- 19.Terekhov I.V. Synthesis of oligomeric epoxycyclotriphosphazenes and their properties as reactive flame-retardants for epoxy resins / I.V. Terekhov, S.N. Filatov, E.M. Chistyakov, R.S. Borisov, V.V. Kireev // *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*. – 2017. – Vol. 192. – Iss. 5. – P. 544-554.
- 20.Sarychev I.A. Synthesis of Resorcinol-Based Phosphazene-Containing Epoxy Oligomers / I.A. Sarychev, I.S. Sirotin, R.S. Borisov, J. Mu, I.B. Sokolskaya, J.V. Bilichenko, S.N. Filatov, V.V. Kireev // *Polymers*. – 2019. – Vol. 11. – Iss. 4. – P. 614.
- 21.Brigadnov K. A. Epoxy Oligomers Modified with Epoxyphosphazenes / K. A. Brigadnov, Yu.V. Bilichenko, V.A. Polyakov, R.S. Borisov, K.I. Gusev, T.A. Rudakova, S.N. Filatov, V.V. Kireev // *Polym. Sci. Ser. B*. – 2016. – Vol. 58. – Iss. 5. – P. 549–555.
- 22.Sirotin I.S. Single-stage synthesis of phosphazene-containing epoxy oligomers / I.S. Sirotin, Yu.V. Bilichenko, K.A. Brigadnov, V.V. Kireev, B.M. Prudskov, R.S. Borisov // *Polym. Sci. Ser. B*. – 2014. – Vol. 56. – Iss. 4. – P. 471–476.
- 23.Kireev V.V. Epoxy oligomers based on eugenol cyclotriphosphazene derivatives / V.V. Kireev, N.S. Bredov, Yu.V. Bilichenko, K.A. Lysenko, R.S. Borisov, V.P. Chuev // *Polym. Sci. Ser. A*. – 2008. – Vol. 50. – Iss. 6. – P. 609–615.
- 24.Биличенко Ю.В. Синтез эпоксифосфазеновых олигомеров, особенности отверждения и физико-механические свойства композиций на их основе / Ю.В. Биличенко, С.Н. Филатов, В.В. Киреев, Д.В. Онучин, И.Ю. Горбунова, И.С. Сиротин // I Коршаковская Всероссийская конференция "Поликонденсационные процессы и полимеры". – М., 2019. – С. 44.
- 25.Gleria M. Oxazoline-containing phosphazene derivatives. Part I: The case of hexakis(4-oxazolinophenoxy)cyclophosphazene / M. Gleria, F. Minto, B. Tiso, R. Bertani, E. Tondello, R. Pò, L. Fiocca, E. Lucchelli, G. Giannotta, N. Cardi // *Designed Monomers and Polymers*. – 2001. – Vol. 4. – Iss 3. – P. 219–238.

26. Bertani R. New phosphazene-based chain extenders containing allyl and epoxide groups / R. Bertani, A. Boscolo-Boscoletto, N. Dintcheva, E. Ghedini, M. Gleria, F. L. Mantia, G. Pace, P. Pannocchia, A. Sassi, R. Scaffaro, A. Venzo // *Designed Monomers and Polymers*. – 2003. – Vol. 6. – Iss. 3. – P. 245–266.
27. Allcock H. R., Fitzpatrick R. J., and Salvati L. Sulfonation of (aryloxy)- and (arylamino)phosphazenes: small-molecule compounds, polymers, and surfaces// *Chem. Mater.* –1991. – Vol. 3. – Iss. 6. – P. 1120–1132.
28. Kariduraganavar M.Y. Ion-exchange membranes: preparative methods for electroanalysis and fuel cell applications / M.Y. Kariduraganavar, R.K. Nagarale, A.A. Kittur and S.S. Kulkarni // *Desalination*. – 2006. – Vol. 197. – P. 225–246.
29. Gleria M., De Jaeger R. Aspects of phosphazene research // *J. Inorg. Organomet. Polym.* – 2001. – Vol. 11. – Iss. 1. – P. 1-45.
30. Lu S.Y., Hamerton I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers // *Prog. Polym. Sci.* 2002. V. 27. P. 1661-1712.
31. Patent 3462518 USA, C07d, C07f, C10m. Oxyslkylates cyclic polymeric bis(hydroxyphenoxy)phosphonitriles. – Publication number: 507679; filed: 15.11.1965; date of publish: 19.08.1969.
32. Reed N.N., Janda K.D. Stealth star polymers: a new high-loading scaffold for liquidphase organic synthesis // *Org. Lett.* 2000. – Vol. 2. – Iss. 9. – P. 1311-1313.
33. Allcock H.R., Cameron C.G. Synthesis and characterization of photo-cross-linkable small-molecule and high-polymeric phosphazenes bearing cinnamate groups // *Macromol.* 1994. – Vol. 27. – P. 3125-3130.
34. Patent 5464932 USA, C08G. Photocrosslinkable polyphosphazenes and their use as microencapsulation materials. – Publication number: 228574; filed: 15.04.1994; date of publish: 7.11.1995.
35. Inoue K. Synthesis of well-defined polystyrene with multi-functional end groups utilizing cyclotriphosphazene / K. Inoue, S. Negayama, T. Itaya, M. Sugiyama // *Macromol. Rapid Commun.* –1997. – Vol. 18. – P. 225-231.

36. Chang J.Y., Ji H.J., Han M.J. Preparation of Star-Branched Polymers with Cyclotriphosphazene Cores // *Macromol.* – 1994. – Vol. 27. – P. 1376-1380.
37. Yuan W. Synthesis, characterization and thermal properties of hexaarmed star-shaped poly(ϵ -caprolactone)-*b*-poly(D,L-lactide-co-glycolide) initiated with hydroxyl-terminated cyclotriphosphazenes / W. Yuan, X. Tang, X. Huang, S. Zheng // *Polymer.* – 2005. – Vol. 46. – P. 1701-1707.
38. Stewart F.F., Harrup M.K. Phosphazene Monomers from the regiospecific reaction of *tert*-butylhydroquinone with hexachlorocyclotriphosphazene: a new composite material precursor // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1999. – Vol. 72. – P. 1085-1090.
39. Сиротин И.С. Циклические хлорфосфазены и эпоксидные олигомеры на их основе. дис. ... канд. хим. наук. – М., 2013. – 129 с.
40. Sirotnin I.S. Synthesis of Phosphazene-Containing, Bisphenol A Based Benzoxazines and Properties of Corresponding Polybenzoxazines / I.S. Sirotnin, I.A. Sarychev, V.V. Vorobyeva, A.A. Kuzmich, N.V. Bornosuz, D.V. Onuchin, I.Yu. Gorbunova and V.V. Kireev // *Polymers.* – 2020. – Vol. 12. – Iss 6. – P. 1225.
41. Pham H.Q., Marks M.J. Epoxy Resins. // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.* – 2005. Vol. 13. – P. 211 – 244.
42. Чурсова Л.В. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующие на их основе / Л.В. Чурсова, Н.Н. Панина, Т.А. Гребенева, И.Ю. Кутергина // Санкт-Петербург: Профессия. – 2020. – 576 с.
43. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители. // Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд. – 1996. – 370 с.
44. Еселев А.Д., Бобылев В.А. Состояние и перспективы развития производства эпоксидных смол и отвердителей для клеев в России. // *Клеи. Герметики. Технологии.* – 2006. – № 7. – С. 2-7.
45. Lee. H., Neville. K. Handbook of Epoxy Resins. // New York: McGraw Hill. – 1967. – 960 p.
46. May K.J., Tanaka Y. Epoxy Resins. Chemistry and Technology. // New York: Marcel Dekker. – 1973. – 1288 p.

47. Batzer V.H., Porret D., Lohse F. Neuere ergebnisse auf dem gebiet der cycloaliphatischen epoxydharze. // *Macromol. Chemie.* – 1966. – Vol. 91. – P. 195 – 211.
48. Кузнецов, Е.В. Современное состояние и перспективы развития НИР и производства эпоксидных смол и материалов на их основе. // Москва: НПО «Пластик». – 1975. – 400 с.
49. Pascualt J.P., Williams R. Epoxy Polymers: New materials and innovation. // Weinheim: Wiley-VCH. – 2010. – 367 p.
50. Беева Д.А., Микитаев А.К., Беев А.А. Синтетические методы получения полигидроксиэфиров. // *Лакокрасочные материалы и их применение.* – 2012. - № 1 - 2. – С. 67 – 61.
51. Dixit V., Nagpal A.K., Singhal R. Influence of phenoxy modifier on mechanical, electrical and morphological properties of epoxy/DDS system. // *International Journal of Plastics Technology.* – 2010. – Vol. 14. – P. 38 – 52.
52. Singhal R. Synthesis and Characterization of Phenoxy Modified Epoxy Blends. // *Malaysian Polymer Journal.* – 2010. – Vol. 5. - № 2. – P. 69 – 83.
53. Сорокин М.Ф., Кочнова З.А., Шодэ Л.Г. Химия и технология пленкообразующих веществ. // М.: Химия. – 1989. – 480 с.
54. Бобылев В.А. Специальные эпоксидные смолы для клеев и герметиков. // *Клеи. Герметики. Технологии.* – 2005. - № 5. – С. 8 – 11.
55. Гольберт М.М. Материалы для лакокрасочного покрытия. // М.: Химия. – 1972. – 344 с.
56. Крыжановский В.К. Производство изделий из полимерных материалов. // СПб.: Профессия. – 2004. – 460 с.
57. Wang C., Shieh J. Phosphorus-containing epoxy resin for an electronic application. // *Applied Polymer.* – 1999. – Vol. 73. – P. 353-361.
58. Wang C.S., Lin C.H. Synthesis and properties of phosphorus-containing epoxy resins by novel method // *Polymer Chemistry.* – 2000. – Vol. 37. – P. 3903-3909.
59. Lin C.H., Wang C.S. Novel phosphorus-containing epoxy resins Part I. Synthesis and properties. // *Polymer.* 2001. – Vol. 42. – P. 1869-1878.

60. Киреев В.В. Эпоксидные олигомеры на основе эвгенольных циклотрифосфазеновых производных / В.В. Киреев, Н.С. Бредов, Ю.В. Биличенко, К.А. Лысенко, Р.С. Борисов, В.П. Чуев // ВМС сер. А. – 2008. – Т. 50. – С. 951-958.
61. Liu R., Wang X. Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardancy of a novel nonflammable phosphazene-based epoxy resin. // Polym. Deg. Stab. – 2009. – Vol. 94. – P. 617-624.
62. Liu F. Preparation and properties of novel inherent flame-retardant cyclotriphosphazene-containing epoxy Resins / F. Liu, H. Wei, X. Huang, J. Zhang, Y. Zhou, X. Tang // Jour. Macromol. Sci. Part B. – Vol. 49. – Iss. 5. – P. 1002-1011.
63. El Gouri M. Thermal degradation of a reactive flame retardant based on cyclotriphosphazene and its blend with DGEBA epoxy resin / M. E. Gouri, A. E. Bachiri, S. E. Hegazi, M. Rafik, A. E. Harfi // Polym. Deg. Stab. – 2009. – Vol. 94. – P. 2101-2106.
64. Allcock H. R. Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) chemistry. // Chem. Rev. – 1972. – Vol. 72. – Iss. 4. – P. 315-356.
65. Kober E., Lederle H., Ottmann G. Reactions of phosphonitrilic chloride with p-nitrophenol. // Inorg. Chem. – 1966. – Vol. 5. – Iss. 12. – P. 2239-2240.
66. Ottmann G. Aminophenoxy- and isocyanatophenoxyphosphonitriles / G. Ottmann, H. Lederle, H. Hooks, E. Kober // Inorg. Chem. – 1967. – Vol. 6. – Iss. 2. – P. 394-395.
67. Гуринова Е. С., Соколова Т.Н. Полимерные материалы в стоматологии. // Методическое пособие по биоорганической химии. – В.: ВГМУ, 2002. – 86 с.
68. Пат. 504752 US. Способ получения метакриловой кислоты. – Заявл. 08.01.1974; опубл. 28.02.1976.
69. Patent 5969178A US. Using methacrolein and methanol as dehydration and absorption agents during production of methyl methacrylate. – Filed: 08.07.1997; date of publish: 19.10.1999.
70. Пат. 26657008C2 RU. Способ получения метакриловой кислоты. – Заявл. 19.04.2013; опубл. 11.04.2014.

- 71.Золотов С.М., Скрипник Е.С., Золотов М.С. Полимерное связующее, наполнители и модифицирующие добавки акриловых клеев повышенной адгезионной и когезионной прочности.// Хальковский национальный университет городского хозяйства имени А.Н. Бекетова. Науково-технічний збірник. – 2013. – № 110. – С. 8-16.
- 72.Patent 2537981 US. Method of producing a glycidyl ester. – Filed: 28.10.1949; date of publish: 16.01.1951.
- 73.Patent 2028012 US. Process for the preparation of esters of unsaturated acids. – Filed: 21.10.1933; date of publish: 14.01.1936.
- 74.Лавров Н.А. Синтез и модификация 2-гидроксиэтилметакрилата. // Пластические массы. – 2018. – № 3-4. – С. 19-22.
- 75.Bowen R.L. Adhesive Bonding of Various Materials to Hard Tooth Tissues. IV. Bonding to Dentin, Enamel, and Fluorapatite Improved by the Use of a Surface-active Comonomer. // Journal of Dental Research. – 1965. – Vol. 44. – P. 906–911.
- 76.Bowen R.L., Misra D.N. Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues: XII. Adsorption of N-(2-hydroxy-3-methacryloxypropyl)-N-phenylglycine (NPG-GMA) on hydroxyapatite. // Journal of Colloid and Interface Science. – 1977. – Vol. 61. – P. 14-20.
- 77.Ринейская О.Н., Романовский И.В. Стоматологические материалы органического происхождения. – Минск : БГМУ, 2020. – 28 с.
- 78.Juaristi E., Reyna, J. D. Use of hexamethylphosphoramide (HMPA) in the alkylation of aromatic amines. // Tetrahedron Letters. – 1984. V. 25. P. 3521 – 3524.
- 79.Alinezhad, Heshmatollah. Efficient and Mild Procedure for Reductive Methylation of Amines Using N-Methylpiperidine Zinc Borohydride. // Synthetic Communications. – 2006. – Vol. 36. – P. 3609-3615.
- 80.Patent 20120123148A1 US. Composition including dialkyl tin oxide and use thereof as a transesterification catalyst for the synthesis of (meth) acrylic esters. – Filed: 26.05.2009; date of publish: 18.05.2010.

81. Пат. 2538062 RU. Способ получения гидрохинона – заявл. 24.12.2013; опубл. 10.01.2015.
82. Patent 2615051A US. Etherification of hydroquinone. – Filed: 10.06.1950; date of publish: 21.10.1952.
83. Пат. 643489 RU. Способ получения п-метоксифенола – Заявл. 19.06.1975; опубл. 25.01.1979.
84. Чистяков Е.М. Синтез органо-неорганических гибридных олигомеров для стоматологии / Е.М. Чистяков, В.В. Киреев, С.Н. Филатов, Ю.В. Иванова // Успехи в хим. и хим. техн. – 2010. – Т. 24. – № 2. – С. 85-89.
85. Чистяков Е. М. Метакриловые производные олигомерных арилоксифосфазенов / Е. М Чистяков, В. В. Киреев, С. Н. Филатов, М. А. Бабушкина // Успехи в хим. и хим. техн., 2008. – Т. 22 – № 5. – С. 101-103.
86. Поюровская И.Я. Стоматологическое материаловедение: учебное пособие. – Гэотар Медицина, 2007 (2008). – 192с.
87. Пат. 2573403 RU. Способ получения эпоксидной смолы, модифицированной эпоксифосфазенами. – заявл. 03.07.2013; опубл. 10.01.2015.
88. Брацыхин Е. А., Шульгина Э. С. Технология пластических масс: Учебное пособие для техникумов. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1982. – 328с.
89. Потоловский Л.А., Динцес А.И. Основы технологии нефтехимического синтеза. – М. : Гостоптехиздат, 1960. – 852с.
90. Fantin G. Functionalization of poly(organophosphazenes) – III. Synthesis of phosphazene materials containing carbon-carbon double bonds and epoxide groups / G. Fantin, A. Medici, M. Fogagnolo, P. Pedrini, M. Gleria, R. Bertani, G. Facchin // Eur. Polym. J. – 1993. – Vol. 29. – Iss. 12. – P. 1571-1579.
91. Patent 2537981 US. Method of producing a glycidyl ester. – Application: 28.10.1949; date of publish: 16.01.1951.
92. Patent 3066112 US. Dental filling material comprising vinyl silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bis phenol and glycidyl acrylate. – Filed: 30.01.1959; date of publish: 27.11.1962.

93. Sandner B. Synthesis of BisGMA derivatives, properties of their polymers and composites / B. Sandner, S. Baudach, K. W. M. Davy, M. Braden and R. L. Clarke // Journal of materials science: materials in medicine. – 1997. – Vol. 8 – P. 39-44.
94. RU patent 2053998 C1, publ. 1996.
95. Ричард ван Нурт. Основы стоматологического материаловедения. – 2-е изд. – Mosby, 2004. – 304с.
96. Поконова Ю. В. Краткий универсальный справочник. – СПб.: [б. и.], 2004. – 280с.
97. Кардашов Д. А. Синтетические клеи. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1976. – 504с.
98. A. Weissberger, E. S. Proskauer, J. A. Riddick and E. E. Toops. Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification, Interscience publishers INC. – New York, 1955.
99. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л. : Изд-во «Химия». – 1972. – 416с.
100. Кузнецов Е.В., Прохорова И. П., Файзуллина Д. А. Альбом технологических схем производства полимеров и пластических масс на их основе. – 2-е изд. – М., «Химия», 1976. – 108с.
101. Воробьев В.А., Андрианов Р.А. Технология полимеров. // Учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. – М.: Высшая школа, 1980. – 303с.
102. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе // А.Ф. Николаев, М: Химия. – 1964. – 780 с.