

**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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2022

Работа выполнена на кафедре химической технологии пластических масс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель: кандидат химических наук **Сиротин Игорь Сергеевич**

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор **Дебердеев Тимур Рустамович**, заведующий кафедрой технологии переработки полимеров и композиционных материалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»;

доктор технических наук, профессор **Симонов-Емельянов Игорь Дмитриевич**, заведующий кафедрой химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет»;

кандидат химических наук **Солодухин Александр Николаевич**, менеджер и научный сотрудник по разработкам и исследованиям общества с ограниченной ответственностью «Уралхим Инновация».

Защита состоится **«04» июля 2022 г. в 14⁰⁰ часов**

на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.05

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047 г. Москва, Миусская пл., 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке

и на сайте https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат разослан «____» _____ 2022 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета РХТУ.2.6.05

кандидат химических наук, доцент

Биличенко Юлия Викторовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Полимерные композиционные материалы (ПКМ) находят все возрастающее 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 повышенной термостойкостью и огнестойкостью, способностью к переработке существующими методами. Так разработанные на кафедре химической технологии пластических масс 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.

Степень разработанности темы. 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 эпоксиэфосфазен : метакриловая кислота (МАК) является 30%-ный 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%-ом 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.

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:

1. Синтез исходных фосфазен-эпоксидных олигомеров с уменьшенным содержанием в их молекулах атомов хлора;

2. Синтез фосфазен-эпоксидных олигомеров со спироциклами и изучение их строения;

3. Синтез фосфазен-метакрилатных олигомеров; оценка их способности к самопроизвольной полимеризации;

4. Использование фосфазен-метакрилатных олигомеров в качестве сшивающих агентов при сополимеризации с метилметакрилатом;

5. Применение фосфазен-метакрилатных олигомеров для модификации стоматологических композиционных материалов.

Степень достоверности результатов.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на международных конференциях: 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» (Москва, Россия, 2020); XXVIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021» (Москва, Россия, 2021); LVI-LVII международной научно-практической конференции «Химия, физика, биология, математика: теоретические и прикладные исследования» (Интернаука, Москва, Россия, 2022).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 научных работ, в том числе 3 статьи в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 5 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов. Получено 1 патент РФ.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка работ, опубликованных автором. Общий объем работы 104 страниц, включая 34 рисунка, 10 таблиц, 43 схем и библиографию из 102 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели исследования, изложена научная новизна и практическая значимость.

В первой главе обобщены основные направления исследований в области синтеза фосфазеновых олигомеров, а также особенности их применения в композиционных составах.

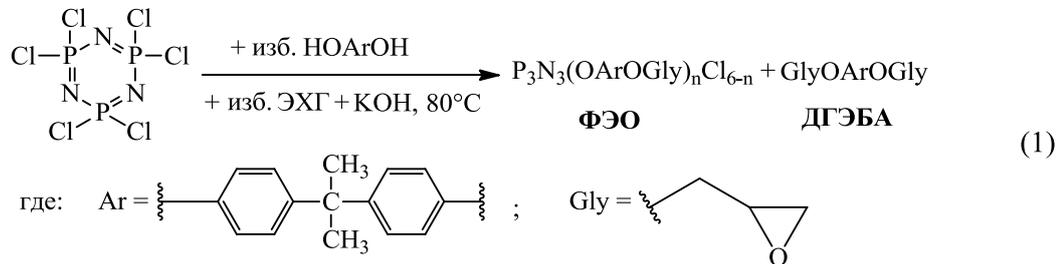
Во второй главе представлены и обсуждены оригинальные результаты по теме диссертации.

В третьей главе приведены физико-химические свойства исходных веществ и способы их очистки, описаны методики получения фосфазеновых олигомеров и их применение в качестве модификаторов полимерных композиционных материалов стоматологического назначения. Приведены используемые в работе методы исследования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Синтез исходных фосфазен-эпоксидных олигомеров (ФЭО)

Для получения фосфазен-метакрилатных олигомеров были использованы ФЭО, синтезированные ранее одно- или двухстадийными методами по схеме:



Ранее было установлено, что при одностадийном осуществлении указанного превращения при $50\div 60^\circ\text{C}$ и разных мольных соотношениях ГХФ : дифенол продукты состоят в основном из тетра- и пентазамещенных соединений с $n = 4$ и 5 . С целью повышения степени замещения в настоящей работе указанную реакцию осуществляли при 80°C и мольном соотношениях ГХФ : дифенол = 1:8 (ФЭО-8), полагая, что повышение температуры не приведет к возрастанию доли побочных превращений.

ЯМР ^{31}P -спектр полученного олигомера (рисунок 1) практически не содержит сигналов типа AB_2 и в основном соответствует пентазамещенному соединению с незначительным содержанием гекса-изомера $\text{P}_3\text{N}_3(\text{OArOGly})_6$ с $\delta_{\text{P}} = 10$ м.д.

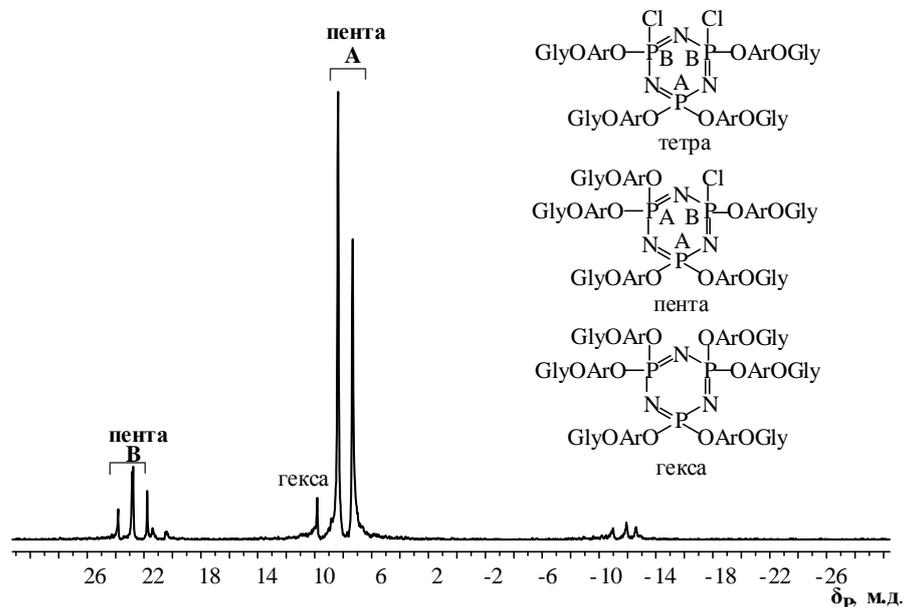


Рисунок 1 – ЯМР ^{31}P -спектр ФЭО-8

Более полную информацию о составе полученных ФЭО дают MALDI-TOF масс-спектры (рисунок 2), которые свидетельствуют о более сложном составе продуктов, полученных при повышенной температуре.

Основное отличие, которое вытекает из сопоставления лазерных спектров олигомеров, заключается в содержании в составе последних соединений с двумя

фосфазеновыми циклами, соединенными диоксиариленовыми радикалами (таблица 1).

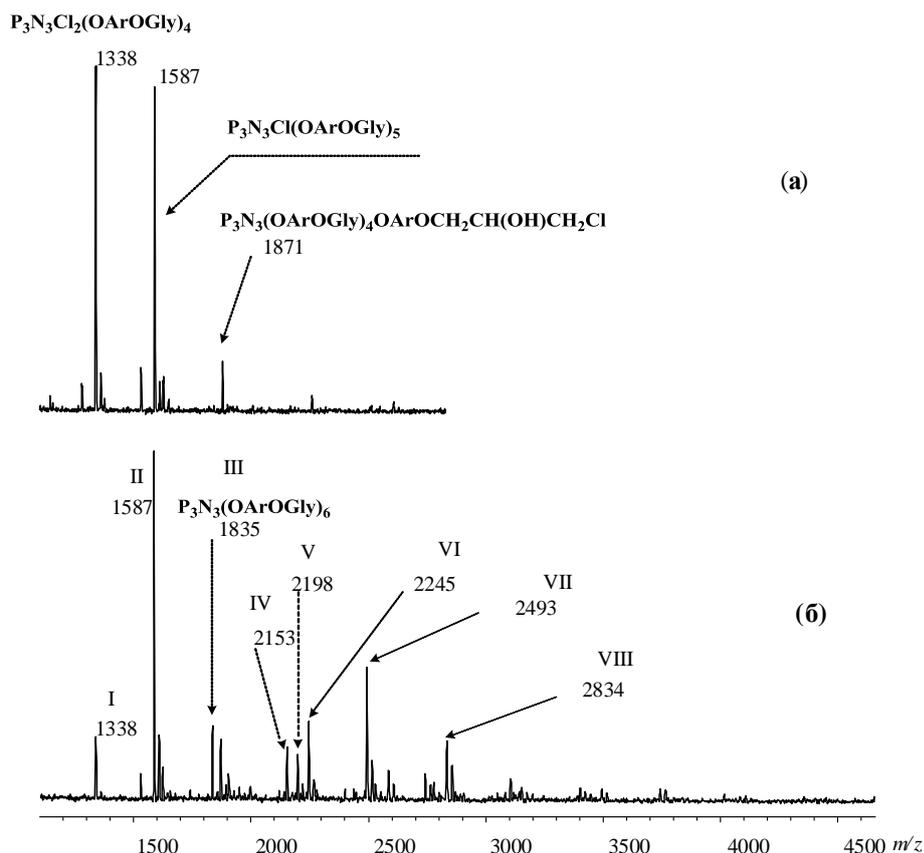


Рисунок 2 – MALDI-TOF спектры ФЭО-8, полученных при температуре синтеза: 60°C (а) и в настоящей работе 80°C (б)

Таблица 1 – Соединения, содержащиеся в ФЭО, синтезированные при 80°C



| Обозначение | n | число атомов Cl в R' | R' | Содержание соединения, %* | m/z |
|-------------|-----|----------------------|---|---------------------------|------|
| I | 4 | 2 | - | 7 | 1338 |
| II | 5 | 1 | - | 42 | 1587 |
| III | 6 | - | - | 9 | 1835 |
| IV | 3 | 1 | OArOCH ₂ CH(OH)CH ₂ OArOGly | 6 | 2153 |
| V | 4** | 3 | -OArO-/2*** | 5 | 2198 |
| VI | 5 | 3 | -OArO-/2 | 9 | 2198 |
| VII | 5 | 2 | -OArO-/2 | 16 | 2493 |
| VIII | 8 | 2 | -OArO-/1 | 6 | 2834 |

* По данным MALDI-TOF

** Радикал –OArOH

*** -O-Ar-O- один (VIII) или два (V-VII) диоксиариленовых радикала, соединяющих два фосфазеновых цикла

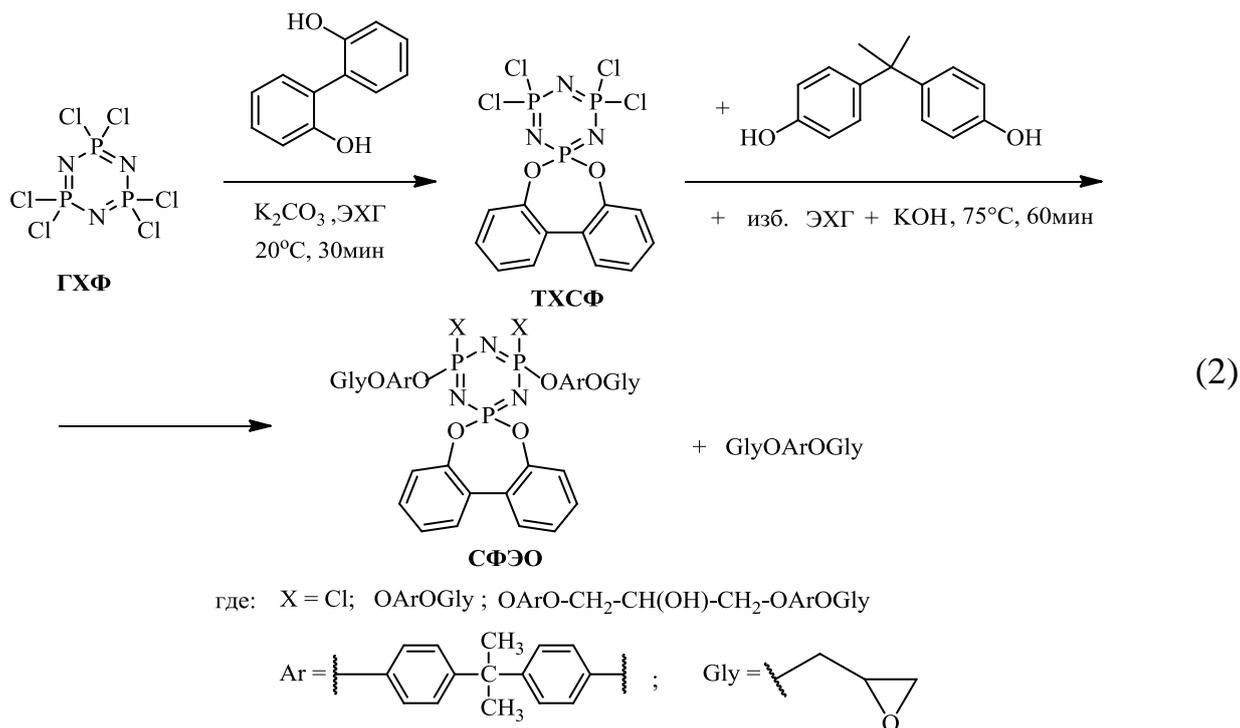
Вследствие возрастающих стерических затруднений степень замещения в бициклических соединениях уменьшается, и они содержат по 2-3 атома хлора в молекуле. Тем не менее общее его количество в ФЭО не превышает 1% (таблица 2) при повышенном содержании фосфора (4,2÷8,6%).

Наличие в ФЭО бициклических соединений в смеси олигомеров повышает их вязкость, которая при 50°C составляет ~50 Па*с (35 Па*с для аналога, синтезированного при 60°C).

2. Синтез фосфазен-эпоксидных олигомеров со спироциклами (СФЭО)

С целью уменьшения функциональности ГХФ для синтеза вместо него был использован 2,2-спироциклодиоксифенилентетрахлорциклотрифосфазен (ТХСФ).

Процесс осуществляли двухступенчато: сначала при равномольном соотношении ГХФ : ортодифенол в среде избытка эпихлоргидрина и в присутствии K_2CO_3 перемешивали смесь в течение 30 минут, полагая, что в этих условиях преимущественно протекает взаимодействие ГХФ и дифенола при отсутствии ощутимого образования последним СФЭО. После добавления избытка дифенилолпропана и порционного введения (за 60 минут) твердого КОН реакционную массу перемешивали еще 60 минут при 75°C.



^{31}P ЯМР-спектр реакционной смеси после первой стадии содержит характерную систему сигналов системы AB_2 в области 24÷25 м.д. (дуплет) 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 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). О неполном замещении хлора свидетельствует также пониженное значение эпоксидного числа 15,8% при расчетном для тетраэпоксида 19,1%.

Более полную информацию о составе фосфазен-эпоксидных олигомеров со спироциклами дает его спектр MALDI-TOF (рисунок 3).

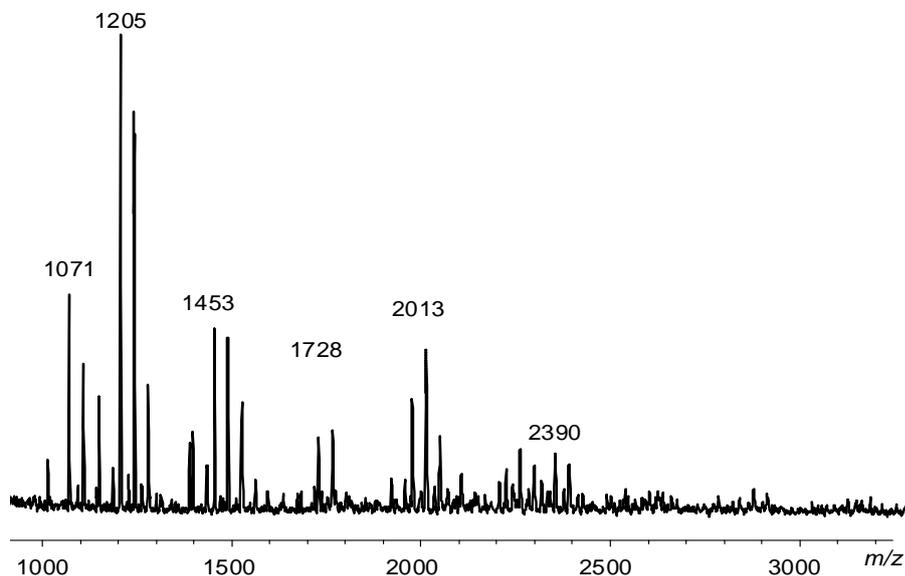


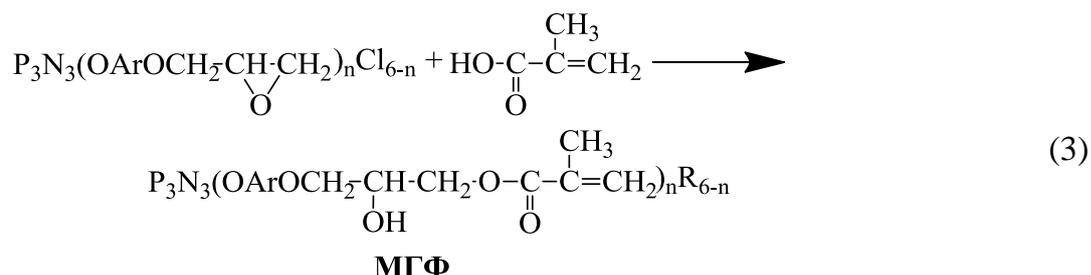
Рисунок 3 – MALDI-TOF масс-спектр полученного СФЭО

Как видно из рисунка 3, помимо основного полностью замещенного соединения с $m/z = 1453$, в продукте реакции преимущественно присутствуют соединения с двумя атомами хлора ($m/z = 1071$), или одним ($m/z = 1205$).

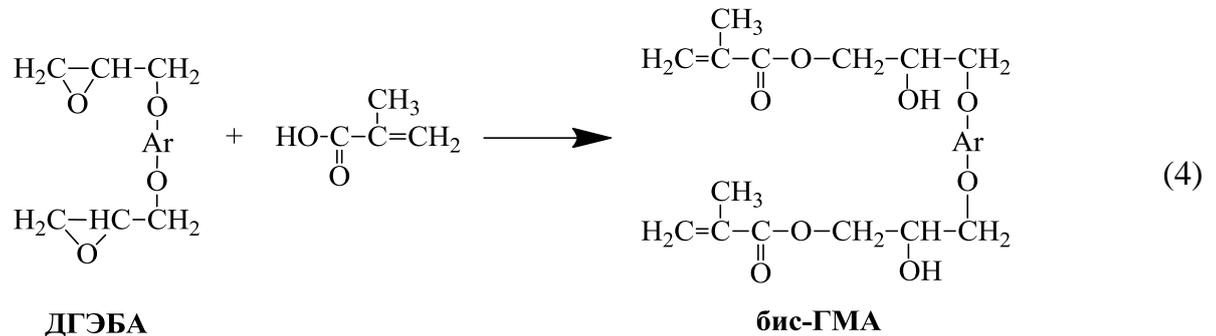
Продукты с $m/z = 1728$ и $m/z = 2013$ соответствуют полностью замещенным соединениям с группами $-\text{OArOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OArOGly}$ – с одной ($m/z = 1728$) или двумя ($m/z = 2013$) указанными группами. СФЭО представляет собой твердое при обычной температуре вещество, размягчающееся выше 70°C , которое при 80°C имеет вязкость $200 \text{ Па}\cdot\text{с}$.

3. Синтез фосфазен-метакрилатных олигомеров (ФМО)

В отличие от известного и малоудобного в экспериментальном плане метода синтеза ФМО реакцией гидроксиарилоксициклофосфазенов с метакрилоил-хлоридом, в настоящей работе указанные олигомеры синтезированы взаимодействием олигоэпоксифосфазенов с метакриловой кислотой:



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.



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

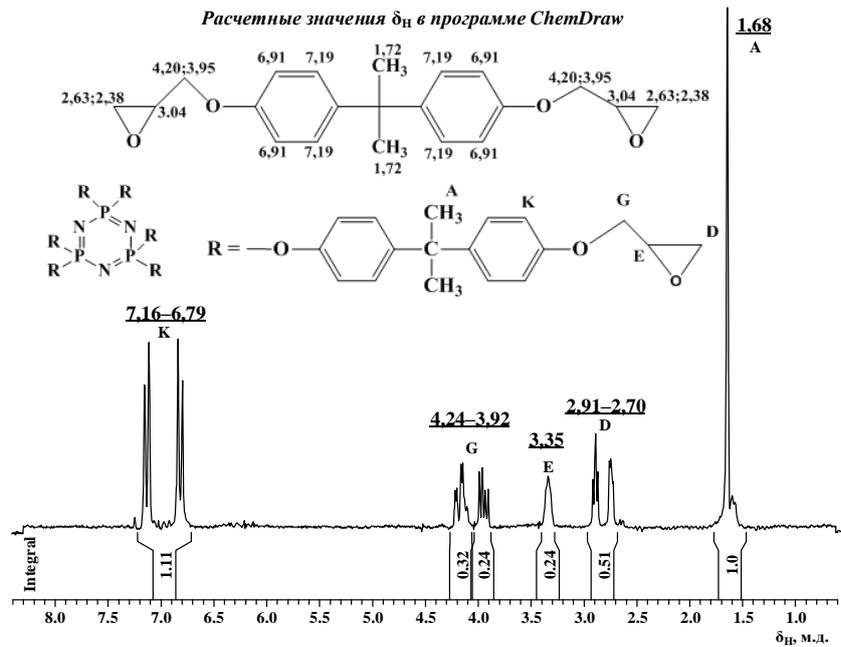
Исходные ФЭО представляют собой смеси эпоксифосфазеновых олигомеров ЭФ (32÷59%) и диглицидилового эфира бисфенола А (ДГЭБА). Некоторые характеристики исходных ФЭО представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристики исходных фосфазеносодержащих эпоксидных олигомеров

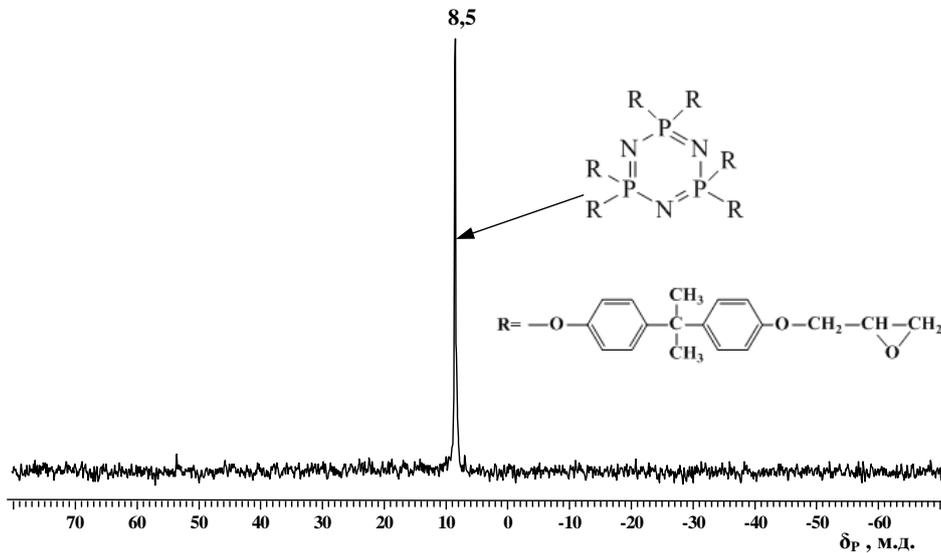
| Мольное соотношение ГХФ:ДФП при синтезе гидроксиарил-оксифосфазенов | Обозначение | Содержание фосфора, % | Эпоксидное число *, % | Содержание фосфазеновой фракции в ФЭО*, % |
|---|-------------|-----------------------|-----------------------|---|
| 1:12 | ФЭО-12 | 2,40 | 18,6/20,0 | 59/47 |
| 1:16 | 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.

Строение исходных ФЭО было подтверждено спектрами ЯМР ^1H и ^{31}P (рисунок 4); последние характеризуются синглетным сигналом $\delta_p = 8,5$ м.д. (для всех олигомеров). 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.



(a)



(б)

Рисунок 4 – ЯМР-спектры ^1H ФЭО-24 (а) и совпадающие спектры ^{31}P олигомеров ФЭО-12, ФЭО-16 и ФЭО-24 (б)

Более полную информацию о составе полученного ФЭО-24 дает MALDI-TOF масс-спектр (рисунок 5), который свидетельствует о полном замещении атомов 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.

Сопоставление ЯМР ^{31}P -спектров трех полученных ФМО позволяет заключить о полном протекании реакции (3) 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 содержит незначительные по интенсивности сигналы в области $\delta_p = 8,0$ м.д., соответствующие, предположительно, соединениям с одной или двумя непрореагировавшими эпоксидными группами.

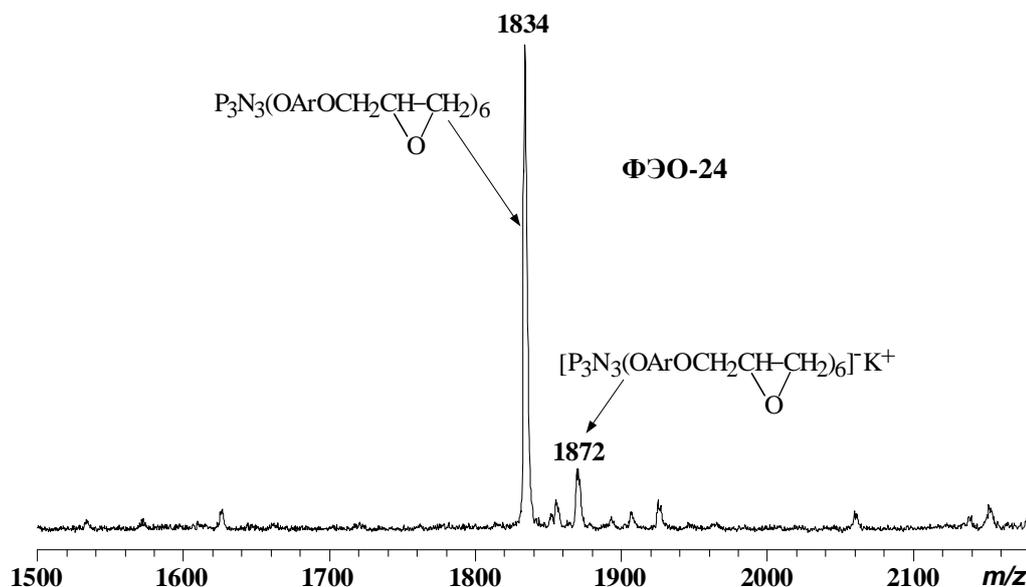


Рисунок 5 – MALDI-TOF масс-спектры ФЭО-24

Состав фосфазеновых фракций в ФМО подтверждают их лазерные масс-спектры (рис. б): основным продуктом является искомый $P_3N_3[OArOCH_2CH(OH)CH_2OC(O)-C(CH_3)=CH_2]_6$ с $m/z = 2372 (+Na)$. Второй по интенсивности пик с $m/z = 2283 (+Na)$ соответствует соединению с пятью метакрилокси-группами.

Основные характеристики синтезированных ФМО представлены в табл. 3. 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 3 – Характеристики фосфазеносодержащих метакриловых 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 содержанию фосфазеновой фракции

** По соотношению исходных веществ

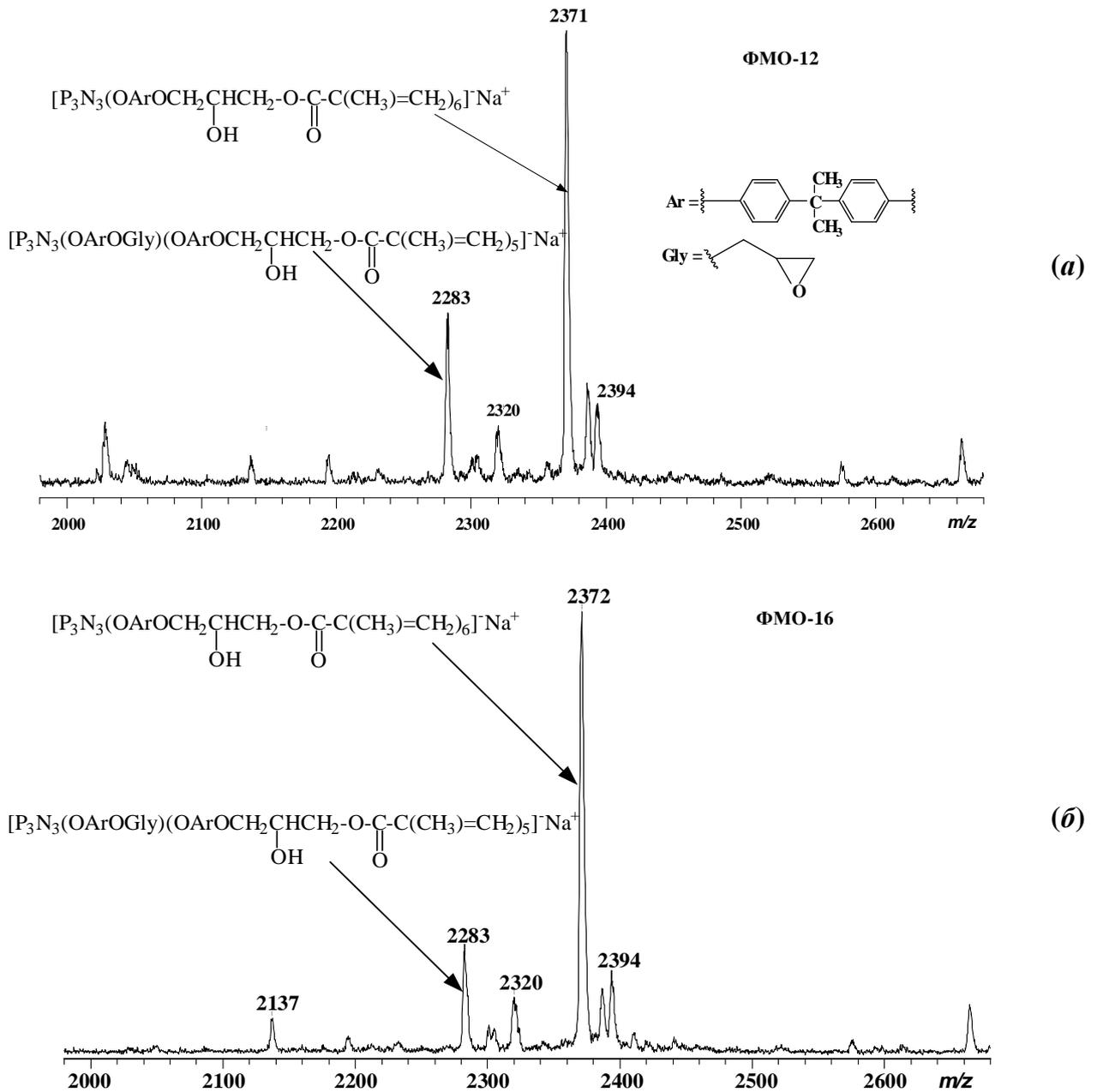


Рисунок 6 – MALDI-TOF масс-спектры: ФМО-12 (а) и ФМО-16 (б)

Для оценки способности ФМО к самопроизвольной полимеризации была определена их стабильность при хранении. Как видно из рисунка 7 нарастание динамической вязкости олигомера ФМО-24 стабилизированного 0,5%-ым гидрохиноном происходит плавно и возрастает за 8 недель хранения с 100 до 3000 Па*с, сохраняя, таким образом, возможность их применения для последующего использования.

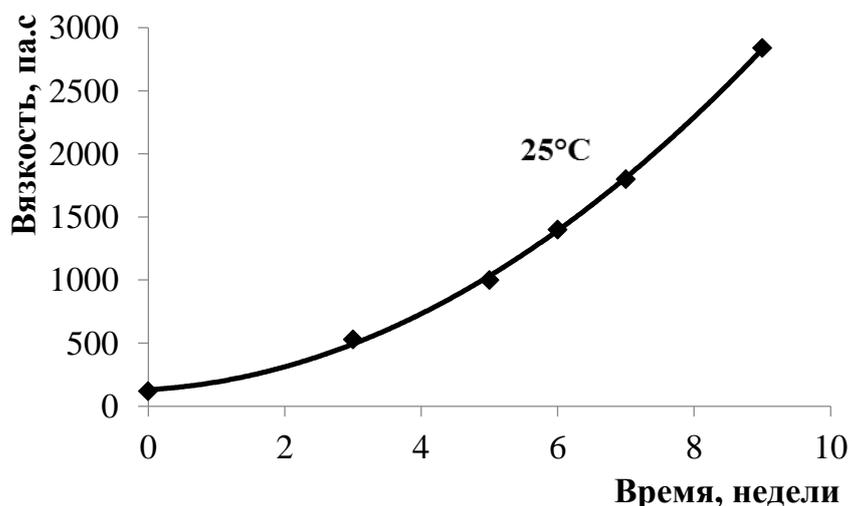


Рисунок 7 – Изменение динамической вязкости ФМО-24 в процессе выдержки при 25°C в присутствии 0,5 мас.% гидрохинона

4. Применение фосфазен-метакрилатных олигомеров для модификации композиционных материалов стоматологического назначения

Как известно базовым связующим для пломбировочных материалов является композиция на основе бис-(3-метакрилокси-2-гидроксипропокси)-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 4 это действительно наблюдается как для ненаполненных, так и для наполненных композиций, для которых значение адгезии в 3-4 раза превышает таковые для немодифицированных связующих.

Адгезия наполненных композиций по сравнению с ненаполненными несколько понижается, но все равно оказывается выше значений, требуемых стандартами (ГОСТ 31574-2012) при содержании модификаторов в количестве 10-15%, особенно для ФМО-16. Что касается механических характеристик и водостойкости, то эти показатели модифицированных с добавками ФМО наполненных и отвержденных композиций близки или превосходят таковые в случае модификации ныне применяемого состава с олигометакрилоксисилсесквиоксанами.

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.

Таблица 4. 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 31574-2012 | - | - | - | не менее 7 | не менее 5 |

* – наполнитель 70 % от массы связующего

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.

Перспективы дальнейшей разработки темы 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 фосфазенсодержащих 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 оксиариленоксид-радикалами два и даже три фосфазеновых цикла.

3. Использование при синтезе ФЭО вместо ГХФ его тетрахлор-спирооксиариленокси-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.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ:

1. Sirotin I.S. Methacrylate-Containing Phosphazene Oligomers / I.S. Sirotin, **Vu Xuan Son**, Yu.V. Bilichenko, R.S. Borisov, E.A. Gorbunova and V.V. Kireev // Polym. Sci. Ser. B. – 2022. – V. 64. – Is. 2 – P. 109-116. DOI: 10.1134/S1560090422020129 (Scopus, WoS).
2. Сиротин И.С. Состав и некоторые свойства эпоксидных олигомеров на основе гексахлорциклотрифосфазена и дифенилолпропана / И.С. Сиротин, **Ву Суан Шон**, Е.А. Горбунова, Р.С. Борисов, Ю.В. Биличенко, Т.И. Кузнецова, В.В. Киреев // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2022. – № 2. – С. 30-37. DOI: 10.31044/1994-6260-2022-0-2-30-37 (ВАК, Scopus, WoS).
3. Биличенко Ю.В. Синтез фосфазенметакрилатных олигомеров и их использование для модификации стоматологических композиционных материалов / Ю.В. Биличенко, **Ву Суан Шон**, Фам Ван Тхуан, И.С. Сиротин, В.В. Киреев, В.П. Чуев, Б.В. Клюкин, В.Ф. Посохова // Пластические массы. – 2022. – Т. 2. – № 3-4. – С. 30-33. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-30-33 (ВАК).
4. Пат. 2743697 Российская Федерация, МПК C08K5/5399 C08L85/02 C08G79/25 C07F9/6521 A61K6/884. Фосфазенсодержащий олигоэфиракрилат и способ его получения / Сиротин И.С., Горбунова Е.А., **Ву Суан Шон**, Онучин Д.В., Киреев В.В.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» – № 2019145319; заявл. 30.12.2019; опубл. 24.02.2021. Бюл. № 6. – 12 с.
5. Горбунова Е.А. Синтез метакриловых фосфазенсодержащих олигомеров / Е.А. Горбунова, **Ву Суан Шон**, В.В. Киреев, И.С. Сиротин // I Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция. Программа и тезисы докладов. – М., 2019. С. 83.
6. **Ву Суан Шон**. Синтез метакриловых фосфазенсодержащих олигомеров / Ву Суан Шон, Е.А. Горбунова, Н.В. Павлов // XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019», секция «Химия». – М.: Изд. «Перо», 2019. С. 183.
7. **Ву Суан Шон**. Синтез акриловых и бензоксазиновых фосфазенсодержащих олигомеров / Ву Суан Шон, Е.А. Горбунова, А.А. Кузмич, А.Ю. Пичугин, В.В. Воробьева // XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020». Электронное издание по ссылке [«https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2020/data/section_39_19565.htm»](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2020/data/section_39_19565.htm) – № по списку 33.

8. **Ву Суан Шон.** Синтез и свойства спирофосфазен-содержащих эпоксидных олигомеров / Ву Суан Шон, Е.А. Горбунова // XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021». Электронное издание по ссылке «https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2021/data/section_39_21998.htm» – № по списку 34.
9. **Ву Суан Шон.** Синтез и свойства содержащего спироциклические фрагменты эпоксифосфазена / Ву Суан Шон, И.С. Сиротин // Химия, физика, биология, математика: теоретические и прикладные исследования: сб. ст. по материалам LVI-LVII междунар. науч. – практ. конф. – № 1-2(45). – М., Изд. «Интернаука», 2022. С. 50–58.

Подписано в печать 01.06.2022

Тираж 100 экз.

Формат А5. Печать цифровая (1+1), бумага блок 80 г/кв.м., обл. 160 г/кв.м.

Типография «Принт-Сервис»

ИП Маринченко Е.А. ИНН 773307096816

125481, г.Москва, ул.Туристская, д.27, корп.1

Тел. 8(495) 496-07-37