

На правах рукописи



Шпорта Елена Юрьевна

**Функциональные производные
олигомерных фосфазенов и силоксанов**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2014 год

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. В последние годы получило существенное развитие направление, связанное с модификацией полимерных стоматологических композиций (ПСК) ненасыщенными олигомерными силоксанами и фосфазенами. Добавки в ПСК 5 ÷ 15 масс. % метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов приводят к значительному повышению механических характеристик и водостойкости указанных композиций. Использование в качестве модификаторов метакриловых производных циклотрифосфазенов улучшает механические свойства ПСК, но практически не влияет на адгезию к тканям зуба и несколько уменьшает водостойкость. Поэтому поиск более эффективных и доступных модификаторов, сочетающих в себе положительные качества указанных типов олигомеров, является актуальным направлением исследований в области химии элементоорганических олигомеров и полимеров.

Для повышения адгезионных характеристик ПСК представляется актуальным использование добавок метакрилатсодержащих линейных фосфазенов. Особый интерес представляют олигомерные фосфазены на основе трихлорфосфазодихлорфосфонила (ТХДФ), органооксипроизводные которых могут также выступать в качестве модельных соединений для исследования превращений линейных полифосфазенов. Наличие в органооксипроизводных ТХДФ метакриловых групп способствует включению их в образующуюся полимерную сетку при сополимеризации с метакриловыми олигомерами базовой ПСК, а вводимые в сетку фосфорильные и Р–ОН группы должны способствовать повышению адгезии композита к тканям зуба, керамике и металлу за счет образования химических связей с указанными субстратами.

Это позволяет считать, несомненно, актуальными исследования функциональных производных ТХДФ, с целью использования их при создании полимерных композиционных материалов.

Цели и задачи настоящей диссертации:

– синтез и идентификация метакриловых и эвгенольных производных фосфазофосфониллов;

– синтез триэтоксисилильных фосфазенсодержащих соединений гидридным каталитическим присоединением триэтоксисилана к эвгенольным производным фосфазофосфонилу;

– синтез новых кремний-фосфорсодержащих олигомеров с функциональными группами в связанных с атомами кремния или фосфора органических радикалах;

– нахождение оптимальных условий синтеза фосфорсодержащих олигосилсесквиоксанов совместной ацидогидролитической поликонденсацией триэтоксисилильных фосфазенов с γ -метакрилоксипропилтриметоксисиланом.

Научная новизна. При акцепторном взаимодействии трихлорфосфазодихлорфосфонилу с β -гидроксиэтилметакрилатом (β -ГЭМ) в присутствии пиридина установлено преимущественное образование тетра- и пентапроизводных фосфазофосфонилу. При алкоголизе в среде ТГФ обнаружены протекание частичной конденсации Р–ОН групп олигомеров с образованием Р–О–Р связей между их молекулами, а также процесс побочной олигомеризации тетрагидрофурана.

Реакцией ТХДФ с Na-производными гваякола (о-метоксифенола) и эвгенола (4-аллил-2-метоксифенола) синтезированы, выделены в чистом виде и охарактеризованы неописанные ранее соответствующие тетра- и пентапроизводные фосфазофосфонилу.

При взаимодействии триэтоксисилана с тетраэвгенольным производным фосфазофосфонилу в присутствии Pt-катализатора обнаружено первоначальное протекание реакции N-силилирования с последующим гидросилилированием аллильных групп. Синтезированы и охарактеризованы неописанные ранее триэтоксисилильные производные тетра- и пентаэвгенолфосфазофосфонилу; их совместной ацидогидролитической поликонденсацией с γ -метакрилоксипропилтриметоксисиланом получены новые олигосилсесквиоксаны с фосфазофосфонильными группами в боковых радикалах.

Теоретическая и практическая значимость работы. Выявлены основные закономерности замещения атомов хлора в ТХДФ на органические радикалы, содержащие ненасыщенные связи (метакриловые, эвгенольные). Предварительные испытания синтезированных метакриловых олигофосфазофосфонилу, проведенные в ЗАО “Владмива” (г. Белгород), выявили существенное повышение (в 3 ÷ 7 раз)

механических и адгезионных показателей отвержденной базовой стоматологической композиции при введении в ее состав 5 – 10 масс. % указанных олигомеров.

Арилоксипроизводные олигофосфазофосфонилов могут быть рекомендованы в качестве комплексообразователей для ионов переходных и тяжелых металлов.

Методология и методы исследования. В настоящей работе использованы следующие методы исследований: ^1H , ^{31}P и ^{29}Si ЯМР спектроскопия, MALDI-TOF масс-спектрометрия, гель-проникающая хроматография. Оценка физико-механических характеристик модифицированных метакрилатсодержащими фосфазофосфонилами наполненных композиций проведена в соответствии с ГОСТ 51202-98.

Положения, выносимые на защиту: получение новых метакриловых и арилоксипроизводных фосфазофосфонила; синтез триэтоксисилильных производных тетра- и пентаэвгенольных фосфазофосфонилов гидросилилированием последних триэтоксисиланом; новый подход к синтезу олигосилсесквиоксанов с фосфазофосфонильными фрагментами совместной ацидогидролитической поликонденсацией этоксисилилфосфазофосфонилов; результаты исследований метакриловых олигофосфазофосфонилов в качестве модификаторов стандартной стоматологической пломбирочной композиции.

Степень достоверности и апробация результатов. Отдельные результаты работы были доложены на XXV и XXVI международных конференциях молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2011» и «МКХТ-2012» (Москва, Россия, 2011, 2012); IV Международной конференции-школе по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры – 2011» (Казань, Россия, 2011); VIII Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, Россия, 2013); XI Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры – 2013» (Ярославль, Россия, 2013).

По результатам работы опубликовано 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и тезисы к 5 докладам на научных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка использованной литературы. Работа изложена на 154 страницах, содержит 37 рисунков и 15 таблиц. Список использованной литературы включает 90 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и перспективность темы работы.

В обзоре литературы проанализированы научные работы и патенты по теме диссертации. Отмечены основные направления исследований в области функциональных фосфазофосфонил, олигосилсесквиоксанов, а также гибридных кремний-фосфазенсодержащих материалов.

В обсуждении представлены основные результаты по теме диссертации.

В экспериментальной части приведены физико-химические характеристики исходных веществ и способы их очистки. Описаны методики синтеза и используемые в работе методы исследования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

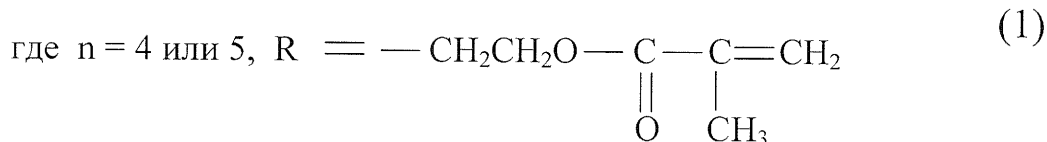
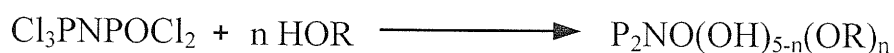
1. Функциональные органофосфазофосфонилы

Известно, что использование метакриловых производных циклотрифосфазеновых олигомеров в качестве модифицирующих добавок полимерных стоматологических композиций заметно увеличивает их механические характеристики, лишь незначительно повышает водопоглощение, и практически не влияет на показатель адгезии к тканям зуба или к металлам. Поэтому использование фосфазеновых олигомеров, имеющих в своем составе наряду с метакриловыми фрагментами Р–ОН и Р=О группы, представляется весьма перспективным направлением в улучшении свойств ПСК, в частности адгезионных.

1.1. Метакрилатсодержащие алкоксифосфазофосфонилы

В отличие от циклических фосфазенов, линейные органофосфазофосфонилы содержат концевые гидроксильные и фосфорильные группы, поэтому введение в органические радикалы указанных соединений метакриловых групп позволяло надеяться на получение более эффективных модификаторов ПСК.

Для синтеза метакриловых производных фосфазофосфонил по схеме 1 использовали как чистый кристаллический ТХДФ с т.пл. 32 ± 2 °С, так и его смесь с высшими гомологами, образующуюся непосредственно после частичного аммонолиза PCl_5 сульфатом аммония.



С целью полного замещения атомов хлора в исходном хлорфосфазене использовали мольное соотношение ТХДФ : β -ГЭМ = 1:6. Указанное превращение осуществляли при комнатной температуре в среде ТГФ или толуола в присутствии в качестве акцептора HCl расчетного количества пиридина.

^{31}P ЯМР спектр продукта взаимодействия чистого ТХДФ с β -ГЭМ в среде ТГФ или толуола содержит два основных сигнала в области 0,5 и $-2,3$ м.д., первый из которых отвечает тетрапроизводному, а второй – пентаалкоксизамещенному фосфазофосфону. Обращает на себя внимание факт различных интенсивностей сигналов: продукт, синтезированный в среде толуола, имеет пик максимальной интенсивности при $-2,3$ м.д., а в случае ТГФ – при $\delta_p = 0,5$ м.д. Этот факт свидетельствует о преимущественном образовании в среде ТГФ тетраалкоксипроизводного. Одновременно в этом же растворителе вследствие конденсации групп P–OH образуются олигомеры с P–O–P связями между алкоксифосфазенильными фрагментами.

Данные MALDI-TOF масс-спектрометрии указывают на образование при алкоголизе ТХДФ β -гидроксиэтилметакрилатом (мольное соотношение 1:6) в среде толуола или ТГФ тетра- и пентаорганоксифосфазофосфонилов ($m/z = 648$ и 760), а также (в меньшем количестве) продуктов конденсации тетразамещенного при взаимодействии P–OH групп.

Замена в реакции алкоголиза кристаллического ТХДФ на неочищенный ТХДФ (ТХДФ-н) приводит к тем же результатам. Сравнение ^{31}P ЯМР спектров продуктов реакций указывает на то, что сигналы атомов фосфора соединений, образующихся из ТХДФ-н в разных растворителях, сохраняются как и в случае чистого ТХДФ. Сигнал в области 0,5 м.д. является более интенсивным в продукте, полученном в ТГФ, а сигнал в области $-2,3$ м.д. – в толуоле. MALDI-TOF масс-спектр продукта, синтезированного в среде толуола, также указывает на образование при алкоголизе ТХДФ-н β -гидроксиэтилметакрилатом двух основных продуктов – пента- ($m/z = 760$) и тетраалкоксифосфазофосфонилов ($m/z = 648$).

Кроме отмеченного выше факта образования олигомеров с P–O–P связями за счет конденсации P–ОН групп, при алкоголизе ТХДФ β -гидроксиэтилметакрилатом в среде тетрагидрофурана также протекает частичная олигомеризация последнего. Об этом свидетельствуют наличие в ЯМР ^1H спектрах продуктов сигналов в области 3,3 и 1,5 м.д., относящихся к протонам тетраметиленовой цепочки. Эти сигналы отсутствуют в случае эфиров, синтезированных в среде толуола. Предложена схема олигомеризации ТГФ под действием ТХДФ, который, являясь кислотой Льюиса, играет роль инициатора олигомеризации.

1.2. Арилоксифосфазофосфонилы

К настоящему времени в литературе имеется ограниченное число работ, посвященных арилоксипроизводным фосфазофосфониллов, а полученные данные носят противоречивый характер. Нам представлялось интересным синтезировать пента- и тетраэвгенольные производные ТХДФ с целью синтеза на их основе новых олигомеров. Для отработки методики получения этих соединений проведено сравнительное исследование реакции ТХДФ с натриевыми солями фенола и гваякола (о-метоксифенола) в среде толуола при комнатной температуре.

При мольном соотношении ТХДФ : фенолят натрия = 1:4 образуются хлортетраарилоксифосфазофосфонилы и пентаарилоксифосфазофосфонилы, причем содержание последних в смеси продуктов составляет до 50 % по данным MALDI-TOF масс-спектров и ^{31}P ЯМР спектров. Наибольший выход пентаарилоксипроизводных ТХДФ наблюдается при мольном соотношении 1:6. Увеличение соотношения ТХДФ : ArONa до 1:8 приводит к преимущественному образованию бис(диарилоксифосфонил)аминов; причиной этого, видимо, является наличие следов воды в исходных фенолах, а также избытка щелочных агентов (таблица 1).

Необходимо отметить, что бис(диарилоксифосфонил)амины $(\text{ArO})_2\text{P}(\text{O})\text{--NH--P}(\text{OAr})_2(\text{O})$ проявляют основные свойства и образуют соответствующие соли при взаимодействии с кислотами.

Таблица 1 – Некоторые характеристики тетра- и пентаарилоксизамещенных фосфазофосфониллов*

Обозначение	Формула	Данные ^{31}P ЯМР-спектроскопии, $\delta_{\text{р}}$, м.д.		Данные MALDI-TOF масс-спектрометрии, m/z	Т. пл., °C	Выход, масс. %	
		$\cong \text{P}=\text{N}-$	$\cong \text{P}=\text{O}$				найдено**
<i>Пентаарилоксифосфазофосфониллы (синтез при соотношении ТХДФ : ArONa = 1:6)</i>							
ФФ-5	$\begin{array}{c} \text{OPh} \\ \\ \text{PhO}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{OPh} \end{array}$	-15÷-16	-21÷-22	558	557	72 ÷ 74	85
ГФ-5	$\begin{array}{c} \text{OGua} \quad \text{OGua} \\ \quad \\ \text{GuaO}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \\ \text{OGua} \quad \text{OGua} \end{array}$	-15÷-16	-22÷-23	708	707	93 ÷ 95	92
ЭФ-5***	$\begin{array}{c} \text{OEug} \quad \text{OEug} \\ \quad \\ \text{EugO}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \\ \text{OEug} \quad \text{OEug} \end{array}$	-16÷-17	-22÷-23	908	907	—	97

Продолжение таблицы 1

Тетраарилкофосфозофонилы (синтез при мольном соотношении ТХДФ : ArONa = 1:8)									
ФФ-4А·НСl****	$\left[\begin{array}{c} \text{OPh} \\ \\ \text{O}=\text{P}-\text{NH}_2-\text{P}=\text{O} \\ \quad \\ \text{OPh} \quad \text{OPh} \end{array} \right]^+ \text{Cl}^-$	—	-11	482	481	110 ÷ 112	36		
ФФ-4А	$\begin{array}{c} \text{OPh} \quad \text{OPh} \\ \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{NH}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \\ \text{OPh} \quad \text{OPh} \end{array}$	—	-9	482	481	67 ÷ 69	85		
ГФ-4А	$\begin{array}{c} \text{OGua} \quad \text{OGua} \\ \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{NH}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \\ \text{OGua} \quad \text{OGua} \end{array}$	—	-6	—	—	74 ÷ 76	92		
ЭФ-4А·НСl****	$\left[\begin{array}{c} \text{OEug} \quad \text{OEug} \\ \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{NH}_2-\text{P}=\text{O} \\ \quad \\ \text{OEug} \quad \text{OEug} \end{array} \right]^+ \text{Cl}^-$	—	-10	763	761	149 ÷ 153	72		
ЭФ-4А	$\begin{array}{c} \text{OEug} \quad \text{OEug} \\ \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{NH}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \\ \text{OEug} \quad \text{OEug} \end{array}$	—	-5	763	761	81 ÷ 83	97		

* — Здесь и далее применена следующая система обозначения арилоксифосфозофонилов: первая буква арилоксигруппа (Ф — феноксильная, Г — гваякольная, Э — эвгенольная группа); вторая буква Ф — фосфозофонил; цифра через дефис — число арилоксизаместителей; буква А после цифры — амидная форма

** — Найденные значения m/z приведены в сумме с молекулярной массой иона Н⁺

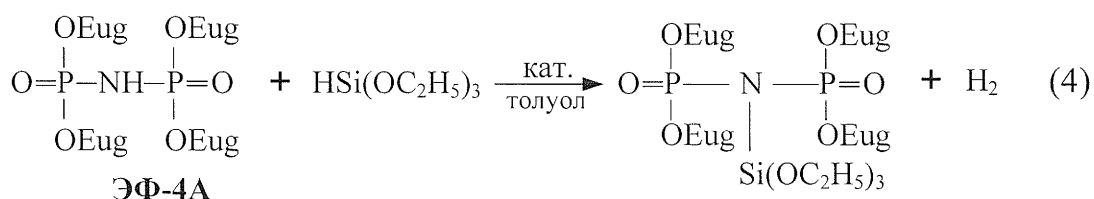
*** — не кристаллизуются

**** — При высокоэнергетическом воздействии матрицы соль ЭФ-4А·НСl диссоциирует и детектором масс-спектрометра фиксируется только ЭФ-4А.

Реакцию эвгенольных производных ТХДФ с триэтоксисиланом (ТЭС) проводили в среде толуола с концентрацией реагентов в растворителе 30 % (масс.) с использованием катализатора Карстедта.

Гидросилилирование чистого тетраэвгенольного производного фосфазофосфонил (ЭФ-4А) проводили с выдержкой реакционной смеси при температурах 60, 70, 80 °С последовательно в течение 4 ч при каждой температуре; использовали мольные соотношения ЭФ-4А : ТЭС равные 1:1 и 1:2.

Оказалось, что гидридному присоединению ТЭС к аллильным группам фосфазофосфонил предшествует процесс дегидроконденсации:



О протекании этой реакции свидетельствует тот факт, что при равномольном или близком к нему соотношении ЭФ-4А : HSi(OEt)₃ продукты присоединения силана к аллильной связи эвгенольного производного фосфазофосфонил, судя по спектрам ЯМР ¹H, в реакционной смеси отсутствуют.

При мольном соотношении ЭФ-4А : силан = 1:2 наряду с Si-N-производными происходит силилирование аллильной связи, подтверждением чему служит появление в ¹H ЯМР спектрах сигналов протонов образовавшейся пропиленовой цепочки в области от 0,6 до 3,8 м.д. Из соотношения интенсивностей сигналов протонов аллильных и пропиленовых фрагментов можно заключить о конверсии в среднем одной аллильной группы на молекулу ЭФ-4А. Этоксисилилфосфазофосфонил, синтезированный при указанном мольном соотношении, использован нами далее под обозначением СЭФ-2. Из практических соображений более рациональным является использование смеси тетра- и пентаэвгенольных фосфазофосфонил с преимущественным содержанием пентапроизводных для уменьшения доли реакции дегидроконденсации. Действительно, гидросилилирование смеси 79 мол. % ЭФ-5 и 21 мол. % ЭФ-4А приводит к преимущественной конверсии в среднем одной аллильной группы и образованием олигомера, обозначенного как СЭФ-1.

^{31}P ЯМР спектры олигомера СЭФ-2 представляют собой синглет в области $-7,8$ м.д., в отличие от спектра СЭФ-1, в котором наблюдается расщепление дублетов, относящихся к пентаэвгенольному производному ТХДФ что, вероятно, обусловлено наличием пространственных изомеров в смеси.

2.2. Совместный ацидолиз триэтоксисилилфосфозофонилов (СЭФ) с γ -метакрилоксипропилтриметоксисиланом (А-174)

Метод ацидогидролитической поликонденсации является весьма перспективным при синтезе олигосилсесквиоксанов, однако его использование в нашем случае ограничено возрастающей с конверсией вязкостью реакционной смеси. Для поиска оптимального соотношения СЭФ : А-174 был проведен ряд экспериментов при мольном соотношении, соответственно 1:1; 1:3; 1:5, мольное соотношение силан/уксусная кислота равно 2, в качестве катализатора использовали концентрированную соляную кислоту. Для облегчения образования силанольных групп процесс осуществляли в присутствии ацетилхлорида (2 % масс.). О протекании реакции судили по количеству выделяющихся летучих продуктов, а также по анализу проб методом ^1H ЯМР спектроскопии.

Из анализа кривых ГПХ реакционных смесей следует (таблица 2), что они содержат до 8 ÷ 23 масс. % фосфазенсилоксановой фракции, олигосилсесквиоксановую фракцию с молекулярной массой 1000 ÷ 3000, аналогичную образующейся при ацидолизе чистого А-174, а также низкомолекулярные продукты неполного ацидолиза и поликонденсации как СЭФ, так и А-174.

Анализ ^{29}Si ЯМР спектров полученных продуктов, в соответствии с литературными данными, позволил сделать следующие отнесения сигналов:

$\delta_{\text{Si}} = -48 \div -51$ м.д. – атомы кремния в фрагментах $\text{RSi}(\text{OH})_2\text{O}_{0,5}$ или $\text{RSi}(\text{OH})(\text{OCH}_3)\text{O}_{0,5}$;

$\delta_{\text{Si}} = -54 \div -58$ м.д. – атомы кремния с γ -метакрилоксипропильными группами в структуре T_6 ;

$\delta_{\text{Si}} = -59 \div -61$ м.д. – $\text{RSiOH}(\text{O}_{0,5})_2$ в структурах $\text{T}_8 \div \text{T}_{\text{лин}}$;

$\delta_{\text{Si}} = -64 \div -70$ м.д. – структуры T_8 , T_{10} , T_{12} , а также линейные лестничные структуры силсесквиоксанов с γ -метакрилоксипропильными группами.

Таблица 2 – Ацидогидролитическая сополиконденсация триэтоксисиллфосфазофосфилов (СЭФ) и А-174 в присутствии 0,2 % масс. HCl и 2 % масс. CH₃COCl при 95 °С в течение 30 ч

Мольное соотношение СЭФ : А-174 : CH ₃ COOH	Степень завершенности реакции, %*	Фракция фосфазенсодержащих олигосилсесквиоксанов			
		содержание в смеси, масс. % **	M _w	M _n	M _w /M _n
ОСЭФ-1					
1:1:4	73	10	4800	3000	1,6
1:3:8	80	17	8200	4500	1,8
1:5:12	86	8	3700	2400	1,5
ОСЭФ-2					
1:1:4	67	18	4500	3500	1,3
1:3:8	91	20	10600	4200	2,5
1:5:12	96	23	7400	3800	1,9

* – по количеству летучих

** – по данным ГПХ

MALDI-TOF масс-спектр олигомера, полученного при соотношении СЭФ-1 : А-174 = 1:5 указывает на наличие в их составе соединений, формулы которых приведены на рисунке 1.

Таким образом, введение в связанные с атомом кремния органические радикалы объемистых арилоксифосфазофосфонильных групп существенно затрудняет как конверсию метокси- и этокси групп, так и конденсацию с участием образующихся силанольных групп. Тем не менее в смеси олигомеров по данным ГПХ и MALDI-TOF содержится до 23 масс. % силсесквиоксановых структур с фосфазофосфонильными группами, содержащими три- и четыре эвгенольных радикала. Что касается отсутствия в масс-спектре пиков фосфазенсилсесквиоксанов с молекулярными массами более 2000, которые проявляются на кривых ГПХ, то это, вероятно, обусловлено их деструкцией в условиях высокоэнергетического воздействия матрицы.

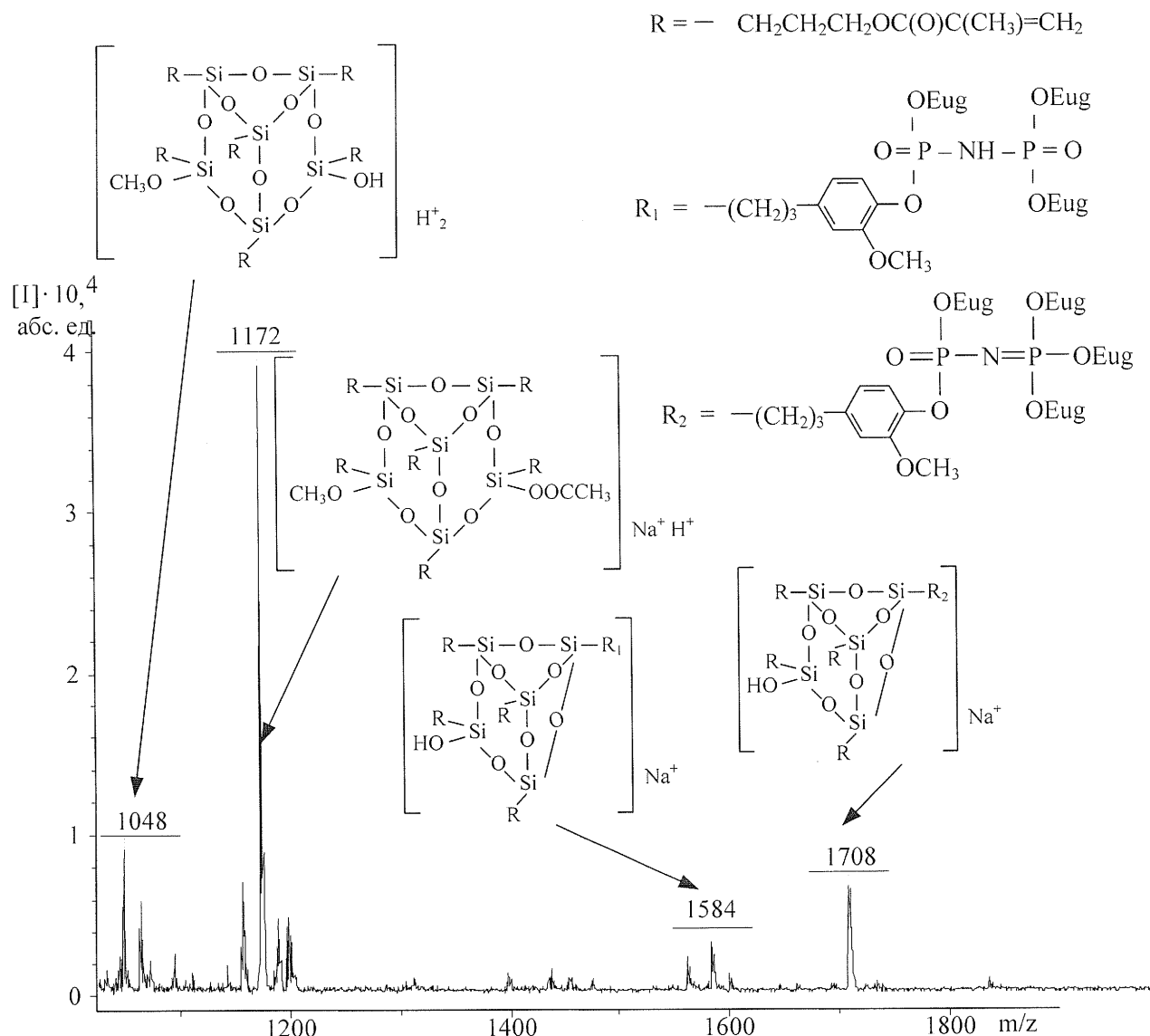


Рисунок 1 – MALDI-TOF масс-спектр продуктов ацидогидролитической поликонденсации СЭФ-1 и А-174 при мольном соотношении 1:5

3. Применение функциональных олигофосфозофонилов

Метакрилатсодержащие производные, полученные алкоголизом ТХДФ β-гидроксиэтилметакрилатом, были использованы в качестве модификаторов пломбирочных стоматологических композиций. Образцы, состав которых приведен в таблице 3, представляли собой вязкие светло-желтые вещества, хорошо совместимые с базовой ПСК, представляющей собой смесь бисфенолдиглицидилметакрилата (бис-ГМА) и диметакрилового эфира триэтиленгликоля (ТГМ-3) в массовом соотношении 7:3.

Таблица 3 – Олигомеры, использованные для модификации базовой стоматологической композиции ($R = -CH_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$)

Обозначение	Формула соединения	Содержание соединений в смеси*
M1	$ \begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \quad \quad \\ \text{RO}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{O} + \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} + \\ \quad \quad \quad \\ \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \\ \text{ПМФ} \quad \quad \quad \text{ТМФ} \\ + \text{ олиго-тетраметиленгликоль (олиго-ТГФ)} \end{array} $	ПМФ – 29 % ТМФ – 66 % олиго-ТГФ – 5 %
M2	то же без олиго-ТГФ	ПМФ – 37 % ТМФ – 63 %
M3	ПМФ + ТМФ, синтезированные в толуоле	ПМФ – 62 % ТМФ – 38 %

* – по данным ЯМР ^{31}P и ^1H спектроскопии

Модификаторы **M1** ÷ **M3** (таблица 3) существенно повышают прочностные характеристики отвержденных стоматологических матриц. Разрушающее напряжение при сжатии и при изгибе при добавлении 10 % модифицирующей добавки в ненаполненные композиции возрастают в среднем на 23 %, а в наполненных – более, чем на 40 %. Максимальное значение прочности при сжатии и при изгибе 370 и 153 МПа, соответственно, показали метакрилатсодержащие линейные олигофосфазены, синтезированные в среде ТГФ (**M1**, **M2**).

Введение большего количества этих модификаторов в композиции приводит к некоторому уменьшению значений разрушающих напряжений при сжатии и при изгибе, а также к некоторому увеличению микротвердости.

Следует отметить, что образец **M1**, полученный в среде ТГФ и содержащий преимущественно тетраэтоксиметакриловое производное ТМФ (таблица 3) сильнее влияет на рост адгезионных и прочностных характеристик. Обнаружено, что при 10%-ном его содержании в базовой ПСК, наблюдается увеличение адгезии к тканям зуба до 16 МПа при одновременном незначительном росте водорастворимости и водопоглощения.

Физико-механические характеристики модифицированных метакрилатсодержащими фосфазофосфонатами наполненных композиций

существенно превышают требования ГОСТ Р 51202-98, что позволяет рекомендовать их для использования при создании реставрационных стоматологических материалов и цементов.

ВЫВОДЫ

1. Взаимодействием трихлорфосфазодихлорфосфонила (ТХДФ) с β -гидроксиэтилметакрилатом, 2-метоксифенолом (гваяколом) и 4-аллил-2-метоксифенолом (эвгенолом) синтезирован и охарактеризован ряд новых олигомерных органофосфазофосфониллов и их триэтоксисилилированных производных. Совместным ацидолизом последних с γ -метакрилоксипропилтриметоксисиланом (А-174) синтезированы и охарактеризованы новые кремний-фосфорсодержащие олигомеры с метакриловыми и эвгенольными группами.

2. Установлено, что при акцепторном алкоголизе ТХДФ β -гидроксиэтилметакрилатом наряду с целевыми тетра- и пентазамещенными соединениями образуются олигомеры с Р-О-Р связями между замещенными фосфазофосфонильными структурами.

3. Обнаружено протекание частичной олигомеризации тетрагидрофурана в процессе акцепторного алкоголиза ТХДФ β -гидроксиэтилметакрилатом в среде ТГФ и отсутствие побочных превращений при осуществлении процесса в толуоле.

4. Реакцией Na-фенолятов и ТХДФ синтезированы и охарактеризованы ранее неописанные тетра- и пентапроизводные фосфазофосфониллов на основе гваякола и эвгенола. На основании анализа ^{31}P ЯМР спектров и MALDI-TOF масс-спектров выявлено образование до 50 % пентаарилоксифосфазофосфониллов при мольном соотношении ТХДФ : фенолят = 1:4.

5. В противоположность пентаэвгенольному производному ТХДФ его тетразамещенный аналог способен к образованию соли с HCl и N-силилированию вследствие дегидроконденсации с триэтоксисиланом. Каталитическим гидридным присоединением последнего к тетра- и пентаэвгенольным фосфазофосфонилам синтезированы этоксисилилпроизводные, совместной ацидогидролитической поликонденсацией которых с А-174 получены и охарактеризованы фосфазенсодержащие олигосилсесквиоксаны с молекулярными массами до 10000.

6. Выявлена возможность модификации стандартной стоматологической пломбировочной композиции на основе смеси бис-метакрилатов введением до 10 масс. % метакрилатсодержащих олигофосфазофосфониллов, приводящей к существенному улучшению прочностных и адгезионных характеристик указанной композиции.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Бредов Н.С., Шпорта Е.Ю., Горлов М.В., Киреев В.В., Четверикова А.И., Посохова В.Ф., Чуев В.П. Полимерные композиции, модифицированные метакриловыми производными фосфазофосфониллов // Химическая промышленность сегодня. 2013. № 2. С. 30-33.
2. Бредов Н.С., Шпорта Е.Ю., Yanqing Liu, Киреев В.В., Борисов Р.С., Горлов М.В., Посохова В.Ф., Чуев В.П. Синтез олигоорганосилесквioxанов ацидогидролитической поликонденсацией // Высокомолек. соед. Б. 2013. Т. 55, № 8. С. 1122-1127.
3. Шпорта Е.Ю., Бредов Н.С. Получение арилоксициклотрифосфазенов с функциональными карбоксильными и аллильными группами // Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т. XXV, №3. С. 91-96.
4. Шпорта Е.Ю., Бредов Н.С. Получение новых олигомерных производных гексахлорциклотрифосфазена // Тез. докл. IV Междунар. конференц.-школы по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры – 2011». Казань, 2011. С. 213.
5. Бредов Н.С., Шпорта Е.Ю., Горлов М.В., Киреев В.В. Метакриловые производные трихлорфосфазодихлорфосфонилла для модификации полимерных стоматологических композиций // Успехи в химии и химической технологии. Том 26, № 3, Сборник научных трудов. Москва. 2012. С. 77-81.
6. Бредов Н.С., Шпорта Е.Ю., Киреев В.В., Горлов М.В., Четверикова А.И., Чуев В.П. Метакрилатсодержащие линейные фосфазены – модификаторы полимерных композитов стоматологического назначения // Тез. докл. VII Санкт-Петербург. конф. молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах». С.-Петербург. 2012. С. 124.
7. Шпорта Е.Ю., Бредов Н.С., Горлов М.В., Киреев В.В., Жук Ю.А. Синтез новых функциональных арилоксифосфазофосфониллов // Тез. докл. XI Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Ярославль. 2013. Т. 2. С.83.