

на правах рукописи

Четверикова Анастасия Ивановна

**Модификация полимерных стоматологических
пломбировочных композитов
функциональными олигосилоксанами и
олигофосфазенами**

05.17.06-Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертация на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Москва 2016 г.

Работа выполнена на опытно-экспериментальном заводе ЗАО «ВладМиВа» г. Белгород и кафедре химической технологии пластических масс Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Чуев Владимир Петрович
генеральный директор ЗАО «ОЭЗ ВладМиВа»

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Марков Анатолий Викторович
профессор кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Московского технологического университета

кандидат химических наук
Монин Евгений Алексеевич
начальник лаборатории ГНЦ РФ Государственного научно-исследовательского института химии и технологии элементоорганических соединений

Ведущая организация: Белгородский государственный технологический университет имени В.Г. Шухова

Защита диссертации состоится «21» декабря 2016г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.01 в РХТУ им. Менделеева (125047 г.Москва, Миусская пл., д. 9) в ауд. 341.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-информационном центре РХТУ им. Д.И.Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «__» 2016 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.01

Биличенко Ю. В.

Общая характеристика работы.

Актуальность работы. Усовершенствование современных методов восстановления и протезирования зубов невозможно без создания полимерных композиционных материалов с улучшенными механическими и физико-химическими свойствами. В настоящее время находят широкое применение ненаполненные адгезионные композиции на основе метакрилатных олигомеров с кислотными группами, такими как фосфатные или карбоксильные группы. Однако наполненные композиционные материалы, содержащие в своем составе вышеуказанные олигомеры, не обладают достаточной адгезионной активностью по отношению к коллагеновой структуре дентина и гидроксиапатита, являющихся основой твердых тканей зуба.

Согласно литературным данным линейные функциональные полиорганоксифосфазены находят применение в качестве эффективных адгезионных добавок для модификации базовой полимерной композиции стоматологического назначения. Поэтому, представляется необходимой возможность дальнейшего исследования линейных алкоксидифосфазодифосфонилов, карбоксилсодержащих арилоксициклотрифосфазенов, а так же смешанных олигосилсесквиоксанов и фосфазенсодержащих олигометакрилатсилсесквиоксанов и использования указанных соединений для улучшения адгезии наполненных композиционных материалов за счет образования химической связи с дентином и эмалью с сохранением механических характеристик на достигнутом уровне или даже их улучшения.

Цели и задачи исследования. Целью настоящей диссертации является модификация базовой полимерной матрицы композитов стоматологического назначения различными типами функциональных олигосилоксанов, олигофосфазенов и олигосилоксанфосфазенов для улучшения физико-химических и механических характеристик указанных материалов

В соответствии с поставленной целью решали следующие задачи:

- выявление зависимостей между составом и строением функциональных олигомеров и основными свойствами ненаполненных и наполненных композиций;
- установление влияния добавок исследуемых функциональных олигомеров на такие характеристики модифицируемых ими композиций как прочность на сжатие,

прочность при диаметральном разрыве, адгезия к тканям зуба и металлу, водорастворимость, водопоглощение, коэффициент термического расширения, линейная усадка, чувствительность к внешнему освещению и другие;

- выбор наиболее эффективных функциональных олигомеров и их использование в составе выпускаемых в настоящее время стоматологических материалов.

Научная новизна. Установлено что:

- использование в качестве модификаторов олигофенилметакрилоксисилсесквиоксанов приводит к повышению на 20-30% прочности композиций на изгиб и сжатие по сравнению с обычными олигосилсесквиоксанами;

- модифицирование базовой стоматологической композиции метакрилоксифосфозофонилами и их олигомерами, а так же карбоксилсодержащими циклотрифосфазенами более чем 2 раза повышают адгезию к тканям зуба и металлу;

- введение 10 масс.% фосфазенсодержащих олигометакрилатсилсесквиоксанов или их смеси с карбоксилсодержащими олигофосфазенами способствует значительному понижению стойкости композиций к внешнему освещению.

Практическая ценность. Разработанные модифицированные органо-неорганические гибридные композиционные материалы стоматологического назначения успешно прошли клинические и токсикологические испытания, разработана соответствующая документация и начат их выпуск на опытно-экспериментальном заводе ЗАО «ВладМиВа».

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 4 научные статьи, 1 тезис докладов и получен 1 патент РФ.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обоснования выбранного направления работы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка используемой литературы.

Диссертация изложена на 137 страницах машинописного текста, включающего 20 рисунков, 9 схем, 14 таблиц. Библиографический список использованной литературы содержит 99 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражена актуальность и перспективность темы работы.

В литературном обзоре проведен анализ публикаций по теме диссертации. Обозначены основные направления проводимых исследований в области композиционных материалов стоматологического назначения, а так же модификации их функциональными олигофосфазенами и олигосилоксанами с целью улучшения адгезионных и физико-механических характеристик.

В обсуждении результатов представлены результаты по исследованию адгезионных и физико-механических характеристик композитов модифицированных функциональными олигофосфазенами и олигосилоксанами.

В экспериментальной части описаны методики получения олигомеров и композиций, а так же используемые в работе методы исследования.

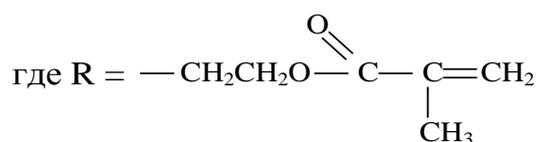
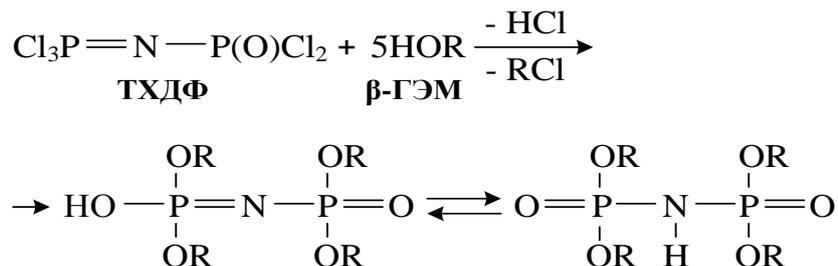
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее на кафедре пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева были синтезированы и охарактеризованы олигоорганоксифосфазены и олигосилсесквиоксаны, содержащие в органических радикалах соединенных с атомами фосфора или кремния гидроксильные и другие функциональные группы, способные к дальнейшим химическим превращениям. Введение 5-10 масс.% этих соединений в стоматологические композиции на основе триэтиленгликольдиметакрилата (ТГМ-3) и бисфенолдиглицидилметакрилата (Бис-ГМА) приводит к существенному улучшению основных физико-механических характеристик отвержденных композиций, но адгезионные показатели к твердым тканям зуба и металлическим ортодонтическим конструкциям требовали улучшения. Поэтому в качестве модификаторов в настоящей работе были исследованы линейные алкоксифосфазофосфонилы, карбоксисодержащие олигомеры на основе арилоксициклотрифосфазенов, а так же смешанные фенилметакрилатсодержащие олигосилсесквиоксаны и фосфазенсодержащие олигометакрилатсилсесквиоксаны.

1. Исходные функциональные олигоорганоксифосфазены и олигосилсесквиоксаны

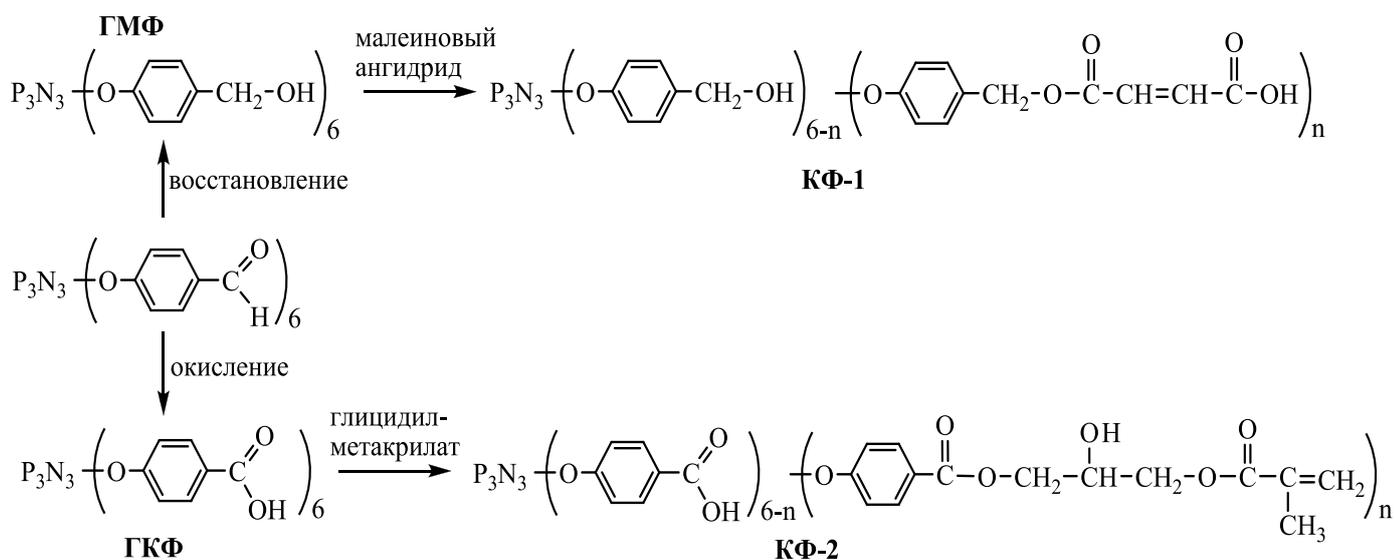
В работе исследованы следующие олигомеры, ранее синтезированные с участием автора на кафедре пластических масс РХТУ им. Д. И. Менделеева:

1. Метакриловые производные трихлорфосфазодихлорфосфонила (ЛФ-1, ЛФ-2, ЛФ-3), содержащие Р-ОН группы, синтезированы в присутствии пиридина при комнатной температуре по следующей схеме:



Полученные образцы метакрилатсодержащих производных трихлорфосфазодихлорфосфонила представляли собой светло-желтые вязкие жидкости, совместимую с базовой композицией.

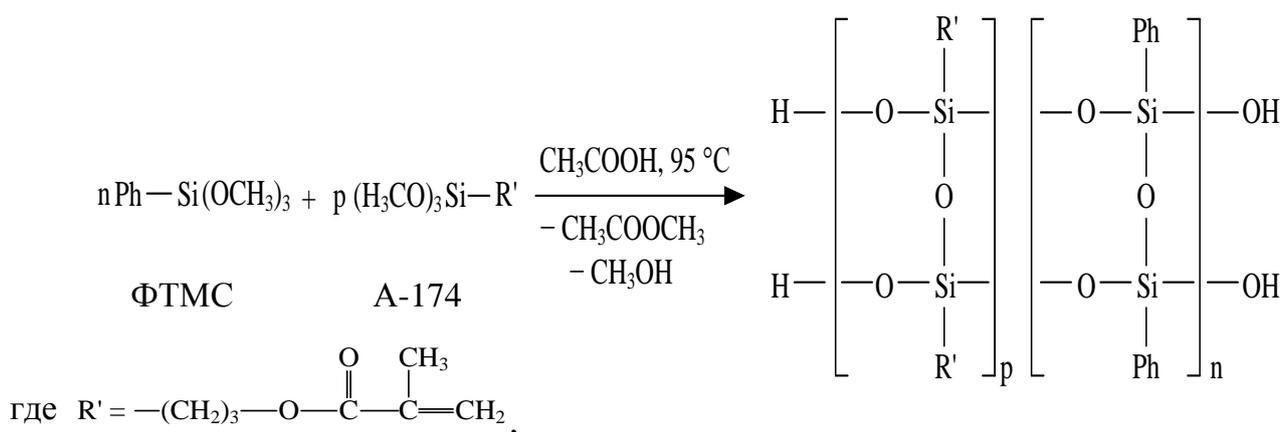
2. Карбоксилсодержащие олигофосфазены (КФ-1 и КФ-2) синтезированы по схеме:



Образцы КФ-1 и КФ-2 представляли собой вязкую массу светлоричного цвета, совместимую с базовой стоматологической композицией. Кислотные числа образцов КФ-1 и КФ-2 находились в пределах 160- 200 и 80-140 мг КОН/г соответственно.

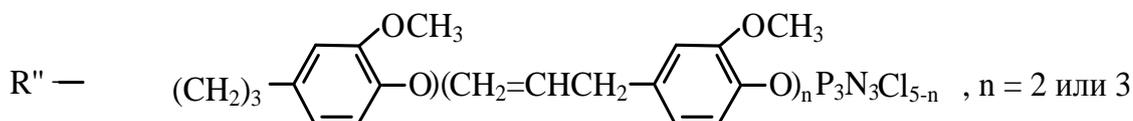
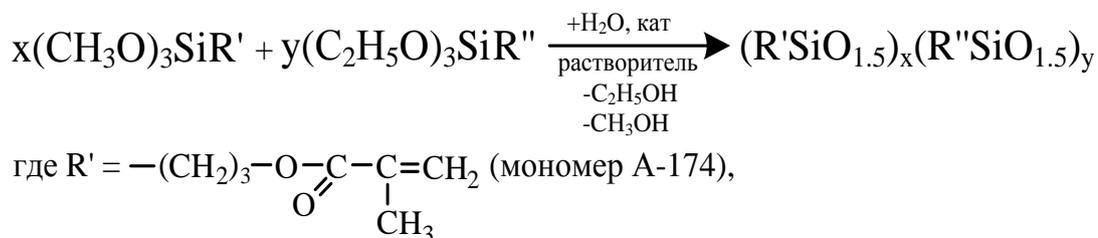
Бромное число образцов составило 0,4-0,6 (КФ-1) и 0,40-0,50 гBr₂/г (КФ-2).

Смешанные фенилметакрилат-содержащие олигосилсесквиоксаны (СС-1, СС-2, СС-3, СС-4, СС-5) синтезировали ацидогидролитической сополиконденсацией равномольных количеств А-174 и фенилтриметоксисилана (ФТМС):



Продукты ацидогидролитической сополиконденсации А-174 и ФТМС при мольном соотношении от 2:1 до 1:2 представляли собой прозрачную вязкую жидкость желтоватого цвета. Олигомер СС-5 содержащий 90% фенильных радикалов – твердое стеклообразное вещество нерастворимое в смеси Бис-ГМА и ТГМ-3.

3. Смешанные олигосилоксаны (СФ-1, СФ-2, СФ-3), содержащие регулируемое количество соединенных с атомами кремния метакрилсодержащих групп и олигофосфазенов с различными функциональными группами, были синтезированы гидролитической сополиконденсацией А-174 и триэтоксисилилциклофосфазеновых соединений:



где СФ-1: n=3, x:y=2:1; СФ-2, n=2, x:y=1:1; СФ-3, n=2, x:y=2:1

При недостатке воды (СФ-1) гидролиз метокси и этокси групп по данным ЯМР ^1H -спектров протекал на 80%, а в случае синтеза СФ-2 и СФ-3 с количеством H_2O больше теоретически необходимого отщепление указанных алкокси-групп проходило полностью.

Образцы СФ-1 - СФ-3 представляли собой вязкие, прозрачные смолообразные массы желтого цвета, хорошо смешивающиеся с базовой стоматологической композицией.

Все полученные образцы охарактеризованы методами ЯМР ^1H , ЯМР ^{31}P , ЯМР ^{29}Si и MALDI-TOF масс-спектрокопии.

2. Влияние метакрилатсодержащих органооксифосфазенов и олигосилсесквиоксанов на механические и физико-химические свойства стоматологических композитов

Большинство отечественных и зарубежных стоматологических композитов содержат в составе полимерной матрицы триэтиленгликольдиметакрилат (ТГМ-3) и бисфенолдиглицидилметакрилат (бис-ГМА) в массовом соотношении 7:3, что дает возможность проведения сравнительного анализа физико-химических характеристик как подобного рода композиций, так и их модифицированных вариантов.

В базовую полимерную матрицу вводили различные количества модификаторов, иницирующие компоненты, наполнители и отверждали при помощи фотополимеризационной лампы ($\lambda=470\text{nm}$) в течение 40 сек. В качестве наполнителя использовали модифицированное бариевое стекло (ср. размер частиц 0,7 мкм), аэросил ОХ-50 (ср. размер частиц 0,04 мкм). Содержание наполнителей в композициях составляет 77 масс. %.. В качестве фотоиницирующей системы использовали 0,75% равномольной смеси камфорохинон-4-этилдиметиламинобензоат.

2.1. Механические характеристики

Для улучшения основных характеристик выпускаемых фирмой «ВладМиВа» реставрационных материалов, были выбраны представленные в таблице 1 силоксановые, фосфазеновые и силоксанфосфазеновые олигомеры в оптимальных

количествах. Из таблицы 1 следует, что в случае олигосилоксана, полученного методом ацидолитической поликонденсации, механические и физико-химические показатели модифицированных композиций не уступают ранее достигнутым. Кроме того замена 10% олигосилоксана полученного гидролитической поликонденсацией мономера А -174 на олигомер содержащий ФТМС повышает прочностные характеристики и значительно (в 2 раза) удешевляет продукт синтеза.

Таблица 1. Сравнительные механические характеристики модифицированных наполненных композиций

Образец №	Модификатор	Количество модификатора, масс.% от смеси ТГМ-3/БисГМА	Разрушающее напряжение, МПа		Модуль упругости, ГПа	Микротвердость, кг/мм ²
			при сжатии	при изгибе		
1	ОМССО*	10%	400±20	150±9	13,7±0,8	110±1,1
2	СС-2	10%	411±24	147±10	14,5±0,6	116±1,2
3	СС-4	10%	416±21	154±10	14,0±0,7	117±1,2
4	СС-4+КФ-2	10%+3%	395±24	141±9	12,5±0,8	109±1,1
5	СС-4 + КФ-2 + +СФ-1	10%+3%+10%	409±20	145±10	14,1±0,5	114±1,2

* данные к.х.н. Посоховой В.Ф. приведены для сравнения

2.2. Адгезионные показатели

Основные механические характеристики отвержденных модифицированных композиций находятся на уровне значительно превосходящем требования ГОСТ 51202-98 (разрушающее напряжение при сжатии не менее 50МПа)

Полифункциональные олигомеры, содержащие группы Р–ОН (ЛФ-1, ЛФ-2, ЛФ-3) и карбоксилсодержащие группы (КФ-1, КФ-2), водимые в состав ненаполненных и наполненных стоматологических композиций, приводят к увеличению адгезии. Следует отметить, что образец ЛФ-1, полученный в среде ТГФ и содержащий преимущественно тетра-3-метакрилоксипропил- производное, существенно повышает адгезионные характеристики композитов (табл.2) не понижая при этом показатели микротвердости и прочности на сжатие.

Таблица 2 Адгезионные показатели модифицированных стоматологических композиций

Добавка	Количество добавки, % от массы связующего	Адгезия, МПа			
		Ненаполненные композиции		Наполненные композиции	
		к тканям зуба	к металлу	к тканям зуба	к металлу
-	0	3,9±0,1	2,8±0,1	2,5±0,1	1,7±0,1
ЛФ-1	5	18,9±0,1	23,6±0,2	14,7±0,2	15,1±0,1
	7	19,9±0,1	25,2±0,2	15,1±0,2	16,7±0,2
	10	20,3±0,2	27,6±0,1	17,9±0,2	18,2±0,1
ЛФ-2	5	17,3±0,2	15,1± 0,1	12,5±0,1	14,5±0,2
	7	18,6±0,1	16,7± 0,2	13,9±0,1	16,1±0,2
	10	19,1±0,2	18,2± 0,1	15,1±0,1	18,4±0,1
ЛФ-3	5	16,4±0,2	16,8± 0,2	10,9±0,1	14,9±0,2
	7	17,9±0,2	17,3± 0,1	12,1±0,1	15,8±0,2
	10	18,3±0,1	17,9± 0,1	13,9±0,2	18,9±0,1
КФ-1	5	11,6±0,2	7,4±0,1	10,5±0,2	7,3±0,1
	7	15,6±0,3	8,1±0,2	13,3±0,3	8,5±0,2
	10	18,8±0,4	10,6±0,2	17,0±0,4	9,8±0,4
КФ-2	5	12,3±0,4	8,2±0,2	11,8±0,1	7,0±0,2
	7	16,7±0,3	9,3±0,1	14,8±0,2	9,6±0,1
	10	19,7±0,2	12,9±0,2	18,9±0,3	11,2±0,2
ГОСТ Р 51202-98	-	-	-	не менее 7	не менее 5

При введении в состав базовой 10масс.% линейного алкоксифосфазофосфонила ЛФ-1 адгезия ненаполненной композиции увеличивается до 20,3 МПа, а наполненной до 17,9 МПа. Повышение адгезии связано с наличием функциональных групп, способных к химическому взаимодействию с тканями зуба, в частности, с функциональными NH₂- и OH- группами коллагеновых волокон или с гидроксиапатитом.

Введение карбоксисодержащих олигомеров на основе арилоксициклотрифосфазенов (КФ-1, КФ-2) в состав стоматологического композита в количестве 7% повышает адгезию к твёрдым тканям зуба, при этом адгезия к металлу уменьшается в 2 раза с сохранением высоких значений физико-механических характеристик.

Использование смешанных фенолметакрилатолигосилсесквиоксанов (СС-1, СС-2, СС-3, СС-4) и фосфазенсодержащих олигометакрилатсилсесквиоксанов

(СФ-1, СФ-2, СФ-3) незначительно увеличивают адгезионные характеристики относительно базовой композиции. При этом значения прочности при сжатии композиций модифицированных смешанными фенилметакрилатолигосилсесквиоксанами, достигает максимального значения для всех исследуемых образцов.

2.3. Коэффициент термического расширения (КТР)

Наиболее оптимальными значениями КТР характеризуются композиции, содержащие в своем составе кремнийорганические олигомеры пространственно-разветвленной трёхмерной структуры без и с фенильными группами (СС-4, СФ-1), а так же линейные алкоксидифосфазодифосфонилы (ЛФ-1). Несмотря на то, что введение в состав наполненной композиции карбоксисодержащего олигомера КФ-2 приводит к существенному увеличению адгезии к твердым тканям зуба, коэффициент термического расширения в 2 раза меньше относительно вышеуказанных исследуемых светоотверждаемых композитов содержащих в своём составе олигомерные добавки СС-4, ЛФ-1 и СФ-1.

Модифицирующая добавка СФ-1 понижает показатель объёмной усадки композита до 2,5%, а СС-2 – до 1,9%. Наибольшей объёмной усадкой 3,7% обладает композит, модифицированный олигомерами КФ-2 и ЛФ-1.

2.4. Устойчивость к внешнему освещению

Устойчивость к внешнему освещению наполненных композиций, в составе которой присутствует олигомер СФ-1, превосходит в 4 раза аналогичные характеристики композиций содержащих олигомеры КФ-2, СС-2, СС-4 и ЛФ-1, что вероятнее всего связано с присутствием фосфазеновых циклов с ненасыщенными функциональными группами в составе силсесквиоксанового олигомера.

3. Модифицированные стоматологические композиции внедренные в производство или рекомендованные к внедрению

На сегодняшний день полимерные композиционные материалы являются основным классом реставрационных (пломбирочных) материалов. Все они различаются как по составу, физико-химическим и механическим свойствам, так и по назначению – реставрация твердых тканей зуба, фиксация ортопедических конструкций и пр.

На протяжении многих лет фирма «ВладМиВа» занимается разработкой и производством материалов под торговыми названиями: «Компоцем», «Дентлайт» - реставрация твердых тканей зуба; «Компофикс» - фиксация металлических и металлокерамических коронок и мостовидных протезов, культовых вкладок из металлических сплавов, керамики и композитов, виниров из керамики, фарфора и композитов марки. Для улучшения и регулирования свойств этих указанных материалов представлялось перспективным создание универсальной модифицирующей добавки, которая бы одновременно улучшала как механические, так и физико-химические показатели. Как следует из вышеизложенного создание такого модификатора является достаточно сложной задачей.

Наиболее перспективными для повышения механических характеристик являются метакрилатсодержащие олигосилсесквиоксаны, полученные как гидролитической поликонденсацией, так и, что особенно важно, более удобным методом ацидолитической поликонденсации СС-1 – СС-4 (табл.1). Для улучшения адгезии к тканям зуба и металлу (металлические и металлокерамические изделия) лучшие показатели демонстрируют линейные метакрилатсодержащие фосфазены ЛФ-1 – ЛФ-3 (табл.2). Так же они повышают физические показатели отвержденных композиций, хотя и не в такой степени как олигосилоксановые. Однако, модификация базовой композиции добавками ЛФ-1 – ЛФ-3 приводит к некоторому ухудшению водорастворимости и водопоглощения, которые, тем не менее, остаются выше показателей требуемых ГОСТ 51202-98.

На основании результатов проведенного в настоящей работе сравнительного исследования влияния олигосилоксанов и олигофосфазенов на свойства стоматологических композитов различного назначения, были выбраны следующие олигомеры: линейные алкоксидифосфазодифосфонилы (ЛФ-1), карбоксисодержащие олигомеры на основе арилоксициклотрифосфазенов (КФ-2), смешанные фенилметакрилат содержащие олигосилсесквиоксаны (СС-2, СС-4) и фосфазенсодержащие олигометакрилатсилсесквиоксаны (СФ-1).

В таблице 3 сопоставлены механические характеристики выпускаемых фирмой «ВладМиВа» модифицированных реставрационных стоматологических материалов с соответствующими лучшими материалами зарубежных фирм.

Как видно из таблицы 3 основные механические показатели, такие как прочность на сжатие и на изгиб, а так же микротвердость материалов «ДентЛайт» находится на уровне материалов немецких фирм Degussa и Dentsply, а материалы класса «Компофикс» значительно превосходят по прочности соответствующий композит японской фирмы KURARAY.

Адгезия к тканям зуба материала «Денталайт» модифицированного арилоксициклотрифосфазеном КФ-2 составила 14,8 МПа, что на 10% выше показателя адгезии материала ранее модифицированного КФ-1. При этом показатель адгезии к металлу также несколько увеличился.

Таблица 3 Сравнительные механические характеристики различных пломбировочных материалов

Торговое название композита	Разрушающее напряжение, МПа		Микротвердость, кг/мм ²	Модуль упругости, ГПа
	при сжатии	при изгибе		
ДентЛайт («ВладМиВа», Россия)	372±8	149±3	11,3±0,5	8,3±6,0
ДентЛайт («ВладМиВа», Россия) С КФ-2	383±10	150±3	11,9±0,4	10,6±6,0
ДентЛайт («ВладМиВа», Россия) С КФ-2 и СФ-1	385±8	155±3	12,0±0,2	10,1±5,0
Degufill Micro-Hybrid («Dentsply», Германия)	329±6	121±4	9,2±0,3	7.5±2,0
DEFINITE, («Degussa» Германия)	415±25	158±12	14,8±0,6	11.6±1,0
Компофикс («ВладМиВа», Россия)	275±5	153±3	9,0±0,6	7,6±4,9
Компофикс («ВладМиВа», Россия) ЛФ-1	301±7	157±4	11,2±0,5	8,3±4,5
PANAVIA 21 («KURARAY», Япония)	243±6	138±3	8,2±0,4	7,2±3,1

Адгезия к тканям зуба материала «Компофикс» модифицированного линейным алкоксидифосфазодифосфонилем ЛФ-1 увеличилась на 18%, а к металлу на 45%. Поэтому олигомер ЛФ-1 рекомендован для композита предназначенного для

фиксации металлических и металлокерамических коронок и мостовидных протезов, культевых вкладок из металлических сплавов, керамики и композитов, виниров из керамики, фарфора и композитов. Объемная усадка материалов модифицированных смешанными олигосилоксанами СС-2 и СС-4 в 2 раза меньше чем у материалов модифицированных КФ-2 и ЛФ-1. Показатели водопоглощения, водорастворимости, коэффициент термического расширения модифицированных композиций лучше, чем не модифицированных. Физико-химические и механические характеристики наполненных стоматологических композиций содержащих полиорганоксифосфазены, удовлетворяют требованиям ГОСТ Р 51202-98 и соответствуют лучшим аналогам мировых производителей или превосходят их.

Было установлено, что фосфазенсодержащие олигометакрилатсилсесквиоксаны СФ-1 с циклотрифосфазеновым радикалом понижают чувствительность материала к внешнему освещению, что позволяет стоматологу работать с композиционным материалом при обычном освещении. При этом отверждения материала ранее установленного времени не происходит. Использование добавки СФ-1 позволяет также отказаться от импорта дорогостоящих светостабилизаторов.

ВЫВОДЫ.

1. Сопоставлено влияние модифицирующих добавок функциональных олигосилоксанов, олигофосфазенов и смешанных силоксанфосфазенов на механические и физико-химические характеристики полимерных пломбировочных стоматологических композитов на основе стандартной смеси олигометакрилатов, и выявлены возможности существенного улучшения указанных свойств при использовании оптимальных количеств каждого из указанных олигомеров.

2. Максимальное повышение адгезии к тканям зуба (17,9МПа) и металлу (18,2 МПа) достигается при модификации базовой композиции добавками (10-15 масс.%) органоксифосфазофосфонилов с 4-5 метакрилоксирадикалами в молекуле при незначительном содержании в молекуле олигомеров с Р-О-Р связями и побочно образующегося при синтезе указанных добавок олиготетрагидрофурана.

3. Установлено существенное повышение адгезионных свойств базовой композиции при введении 7 масс.% карбоксилатсодержащих

органоксициклотрифосфазенов синтезируемых взаимодействием карбоксициклотрифосфазенов с глицидилметакрилатом; адгезия модифицированной композиции к тканям зуба достигает 16,7 МПа, что исключает необходимость применения адгезива.

4. Использование в качестве модификаторов базовой композиции 10 масс.%, фенилметакрилсодержащих олигосилсесквиоксанов позволяет существенно повысить прочность композиций на сжатие и изгиб в сравнении с ныне используемыми метакрилатсодержащими олигосилсесквиоксанами.

5. Введение в базовую композицию 5-10 масс.% олигосилсесквиоксанов с объемистыми органоксициклотрифосфазеновыми группами в связанных с атомами кремния боковых радикалах также приводит к повышению прочностных характеристик, мало влияет на адгезию к тканям зуба и металлу, но в 2-3 раза понижает чувствительность к внешнему освещению, что делает модифицированные композиции более удобными при практическом использовании.

6. Разработанные в рамках настоящей диссертации полимерные стоматологические материалы по основным показателям значительно выше требований ГОСТ 51202-98, находятся на уровне или превосходят соответствующие композиты зарубежных фирм (Degussa (Dentsply, Германия), PANA VIA21 (KURARAY, Япония)). Модифицированные материалы под торговым названием «Дентлайт», «Компоцем» и «Компофикс» в настоящее время сертифицированы и серийно выпускаются на опытно-экспериментальный заводе ЗАО ВладМиВа г. Белгород.

По теме диссертации опубликованы следующие работы.

1. Чистяков Е.М., Филатов С.Н., Киреев В.В., Прудсков Б.М., Четверикова А.И., Чуев В.П., Борисов Р.С. Метакрилатные композиции, содержащие малеиновые производные циклотрифосфазена // Высокомолекулярные соединения Серия Б. 2013. Т. 55. №06. С.718-722.

2. 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.

3. Киреев В.В., Чистяков Е.М., Филатов С.Н., Тупиков А.С., Панфилова Д.В., Четверикова А.И. Полимерные стоматологические композиции, модифицированные метакрилаткарбоксифосфазенами // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. Вып. 5. С.826-830.

4. Четверикова А.И., Посохова В.Ф., Бузов А.А., Чуев В.П., Киреев В.В. Олигомеры, функционализированные силоксановыми и фосфазеновыми фрагментами, для модификации полимерных композиций стоматологического назначения. // Институт стоматологии 2011. №3. С.94-95.

5. 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 // Тезисы докладов VII конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах». С.-Петербург. 2012. С. 124.

6. Патент RU №2509551 Стоматологическая полимерная композиция с повышенной адгезией к тканям зуба / Киреев В.В., Посохова В.Ф., Филатов С.Н., Четверикова А.И., Чистяков Е.Н., Чуев В.П.