

На правах рукописи



Ле Фу Шоан

**Синтез метакрилатсодержащих
олигосилсесквиоксанов
ацидогидролитической поликонденсацией в
среде метакриловых мономеров**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2017 год

Работа выполнена на кафедре химической технологии пластических масс
Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель:

кандидат химических наук

Бредов Николай Сергеевич

доцент кафедры химической технологии
пластических масс Российского химико-
технологического университета имени
Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Белова Лия Олеговна

профессор кафедры химии и технологии
элементоорганических соединений
Московского технологического университета

кандидат технических наук

Алексеева Елена Ильинична

ведущий научный сотрудник
Государственного научно-исследовательского
института химии и технологии
элементоорганических соединений

Ведущая организация:

Институт нефтехимического синтеза имени
А.В. Топчиева Российской академии наук

Защита диссертации состоится «21» сентября 2017 г. в 13⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 212.204.01 в РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г.
Москва, Миусская пл., д. 9), в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре
РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан « ____ » _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.01

Биличенко Ю.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.

Метакриловые полимеры и композиции на их основе являются интересными в научном отношении и важными в практическом плане материалами в связи с возможностями их использования в различных отраслях техники и медицины. Так современные триплексные безосколочные стекла на основе акриловых форполимеров постепенно приходят на смену классическим пленочным триплексам. Неоценимую роль играют (мет)акриловые полимерные композиции в стоматологии, в частности, при изготовлении конструкционных материалов для протезов, мостов и, особенно, пломбировочных композиций.

Ранее на кафедре химической технологии пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева совместно с ЗАО «ВладМиВа» (г. Белгород) методом гидролитической поликонденсации γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана (А-174) были синтезированы и охарактеризованы метакрилатсодержащие олигосилсесквиоксаны (ОМССО). Была установлена высокая эффективность ОМССО в качестве модификаторов-добавок для стоматологических пломбировочных композиций, существенно улучшающих механические и физико-химические свойства указанных материалов, начат их опытно-промышленное производство на опытном заводе ЗАО «ВладМиВа».

В связи с увеличивающимся объемом выпуска ОМССО стала актуальной задача совершенствования технологии их производства и расширения областей использования.

Целью настоящей диссертации явилась разработка метода синтеза ОМССО ацидогидролитической поликонденсацией мономера А-174, исключающего использование воды в процессе и позволяющего сохранить необходимые строение и состав образующихся олигомеров, а также уменьшающего многостадийность процесса.

В соответствии с поставленной целью необходимо было решить следующие задачи:

– выявить оптимальные условия ацидолиза мономера А-174 или его смеси с фенилтриметоксисиланом в среде метакриловых мономеров;

– установить состав и строение образующихся ОМССО и сопоставить указанные параметры с таковыми для олигомеров, образующихся при гидролитической поликонденсации А-174 или при ацидолизе в массе;

– оценить эффективность полученных ОМССО в качестве модификаторов стоматологических полимерных композиций, а также в качестве удлинителей цепей и сшивающих агентов для (мет)акриловых полимеров в массе.

Научная новизна. Установлена возможность осуществления ацидогидролитической поликонденсации органотриметоксисиланов в среде метакриловых мономеров и показана идентичность образующихся при этом олигомеров с олигомерами, синтезируемыми гидролитической или ацидогидролитической поликонденсацией указанных силанов.

Получены и с использованием ЯМР ^{29}Si спектроскопии и лазерной масс-спектрометрии охарактеризованы как однородные, так и смешанные метакрилоксипропил- и фенилсилсесквиоксаны.

Показана эффективность синтезированных в среде метакриловых мономеров метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов в качестве модификаторов промышленных стоматологических пломбирочных материалов, способствующих существенному улучшению физико-химических характеристик последних.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость диссертации состоит в разработке методики расчета содержания метакрилатсодержащих и фенильных радикалов в смешанных олигоорганосилсесквиоксанах на основании данных лазерной масс-спектрометрии. Ацидогидролитический метод синтеза ОМССО в среде метакриловых мономеров рекомендован для производства указанных олигомеров на опытном заводе ЗАО «ВладМиВа» как более простой и технологичный. Синтезированные ОМССО также рекомендованы в качестве сшивающих агентов для акриловых форполимерных систем, используемых при изготовлении триплексных стекол.

Методология и методы исследования. В настоящей работе использованы следующие методы исследований: ^1H и ^{29}Si ЯМР спектроскопия, MALDI-TOF масс-спектрометрия, гель-проникающая хроматография. Оценка механических и физико-химических характеристик модифицированных метакрилатсодержащими

олигосилсесквиоксанами наполненных композиций проведена в соответствии с ГОСТ 51202-98.

Положения, выносимые на защиту:

- синтез метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов методом ацидогидролитической (со)поликонденсации в среде метакриловых мономеров;
- влияние добавок метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов на молекулярно-массовые характеристики суспензионного полиметилметакрилата;
- результаты исследований метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов, полученных в среде бисметакрилатов, в качестве модификаторов промышленной стоматологической пломбировочной композиции.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов диссертации подтверждается квалифицированным использованием современных методов исследования – ЯМР-спектроскопия, лазерная масс-спектрометрия, гель-проникающая хроматография, механические и физико-химические методы. Отдельные результаты работы были доложены на XXIX международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2015» (Москва, Россия, 2015). По результатам работы опубликовано 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и тезисы 1 доклада на научной конференции.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка использованной литературы. Работа изложена на 126 страницах, содержит 30 рисунков и 21 таблицу. Список использованной литературы включает 104 наименования.

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 синтеза олигомерных и полимерных силсесквиоксанов, оценка их свойств и областей практического использования.

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 Олигомерные метакрилоксипропилсилсесквиоксаны в качестве удлинителей цепей и сшивающих агентов для полиметилметакрилата

Все возрастающее применение (мет)акриловых полимеров в стоматологии делает необходимым получение суспензионного полиметилметакрилата (ПММА) и сополимерных акрилатов с повышенной молекулярной массой (ММ), обеспечивающей механические характеристики изделий из этого полимера. В связи с ограниченными возможностями увеличения ММ известными методами в настоящей работе были использованы в качестве удлинителей цепей промышленная смесь бисметакрилатов – бисметакрилата дифенилолпропана (Бис-ГМА) и триэтиленгликольдиметакрилата (ТГМ-3), а также полифункциональный олигометакрилоксипропилсилсесквиоксан, ранее полученный на кафедре методом гидролитической поликонденсации.

Полифункциональность указанных удлинителей ограничивала их количество в смеси с мономером в связи с возможностью сшитого трехмерного ПММА. Как видно из таблицы 1, как в случае смеси бисметакрилатов, так и полифункционального ОМССО (8–10 метакриловых групп в молекулах олигомера) образование трехмерного полимера начинается при превышении содержания добавки свыше 0,06 мас. %. В случае ОМССО это дает основание полагать, что значительная доля метакриловых групп силсесквиоксана не принимает участия в образовании трехмерной структуры, скорее всего, из-за стерических затруднений. Указанное предположение согласуется с данными по влиянию добавок олигомера ОМССО-Ф, в котором половина метакрилоксипропильных радикалов заменена на фенильные (таблица 1). В случае ОМССО-Ф начало образования трехмерного полимера наблюдается при более высоком количестве олигосилоксана, одновременно существенно уменьшается количество гель-фракции.

Приведенные в таблице 1 значения вискозиметрической молекулярной массы ПММА, полученного с добавками удлинителей, хорошо согласуются с приведенными ниже данными гель-хроматографического анализа (таблица 2).

Таблица 1 – Выход и молекулярная масса ПММА, полученного суспензионной полимеризацией метилметакрилата (ММА) в присутствии полифункциональных метакрилатов

Опыт №	Добавка, мас. %	Растворимость в хлороформе	Гель-фракция, мас. %	Молекулярная масса, $M_n \times 10^{-3}$	Выход %
Добавка – смесь Бис-ГМА + ТГМ-3					
1	0	да	нет	300	85
2	0,01	да	нет	469	90
3	0,03	да	нет	515	87
4	0,05	да	нет	549	90
5	0,06	частично	75	–	89
6	0,10	нет	96	–	86
Добавка – ОМССО на основе γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана					
7	0,01	да	нет	376	88
8	0,03	да	нет	488	88
9	0,05	да	нет	502	86
10	0,06	частично	70	–	90
11	0,10	нет	94	–	90
Добавка – ОМССО-Ф*					
12	0,10	да	нет	397	88
13	0,13	да	нет	511	88
14	0,15	частично	80	693**	82
15	0,20	нет	75	–	75
16	0,30	нет	77	–	77
17	1,00	нет	82	–	82

* – Продукт совместной ацидогидролитической поликонденсации А-174 и фенилтриметоксисилана в мольном соотношении 1:5.

** – Молекулярная масса золь-фракции.

При сопоставлении значений M_w и M_n с величинами M_n видно, что $M_n < M_n < M_w$, при этом все образцы характеризуются близкой и достаточно высокой полидисперсностью, свойственной для полимеров синтезируемых суспензионной полимеризацией. В то же время предгелевые величины молекулярных масс (при содержании добавки 0,05 мас. % ОМССО или промышленной смеси бисметакрилатов) отличаются не сильно, что наводит на мысль о возможном микрогелевом характере последующего формирования сетки.

По данным термомеханических измерений растворимых ПММА с добавками 0,01÷0,05 мас. % ОМССО имеют совпадающие с немодифицированным полимером температуры стеклования в интервале 110÷120 °С, но отличаются по значениям

температур текучести, которые на 20÷40 °С превышают таковые для чистого ПММА и характеризуются четко выраженной эластичностью в области 140÷180 °С.

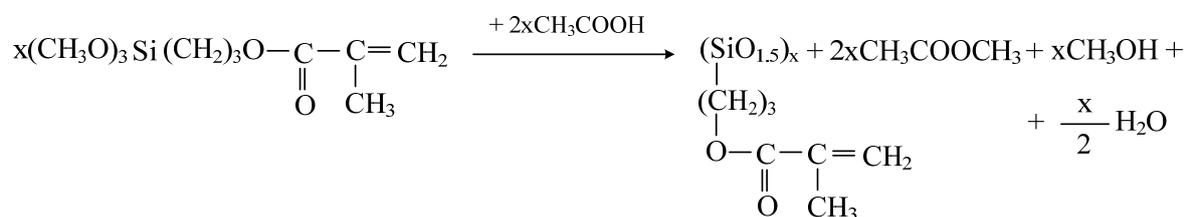
Таблица 2 – Молекулярно-массовые характеристики ПММА и его образцов, синтезированных с добавками ОМССО

№ образца из таблицы 1	Количество ОМССО, мас. %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1	0	232	1260	5,4
7	0,01	285	1140	4,0
8	0,03	198	1200	6,0

Таким образом, метакрилатсодержащие олигосилсесквиоксаны могут быть использованы в качестве удлиняющих или сшивающих агентов для получения изделий из синтезируемых методом блочной полимеризации акрилатов, например, триплексных стекол. В связи с этим представлялось интересным осуществить синтез ОМССО ацидолизом непосредственно в среде метилметакрилата и других акрилатов.

2 Синтез олигомерных метакрилатсодержащих силсесквиоксанов ацидогидролитической поликонденсацией в среде метакриловых мономеров

С целью упрощения процесса и улучшения его технологичности ацидогидролитическую поликонденсацию γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана (А-174) проводили в среде метакриловых мономеров, в частности в метилметакрилате или в смеси Бис-ГМА с ТГМ-3 в присутствии каталитических количеств соляной кислоты.



В соответствии с ранее полученными на кафедре результатами мольное соотношение А-174:уксусная кислота было выбрано 1:1,75÷2,00.

При ацидогидролитической поликонденсации А-174 в среде ММА степень завершенности реакции растет с увеличением концентрации силана в смеси (таблица 3) и достигает значений ~ 90 % при массовом соотношении А-174:ММА равном 70:30.

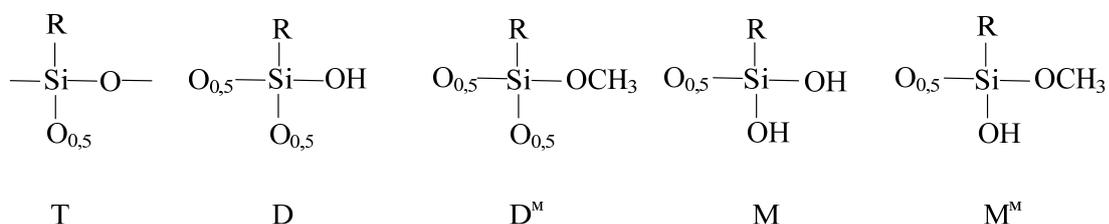
Значительно медленнее АГПК протекает в смеси бис-ГМА и ТГМ-3, в среде которых 80 %-ная завершенность АГПК достигается только при их 15 %-ном содержании.

Таблица 3 – Зависимость степени завершенности процесса ацидогидролитической поликонденсации А-174 от содержания силана в реакционной смеси

Содержание силана в смеси с метакрилатами, %	Степень завершенности АГПК, %	
	в ММА	в смеси бисметакрилатов
5	0	0
30	1	0
40	56	6
50	82	18
70	90	52
80	92	62
90	95	92

Анализ ЯМР ^1H -спектров показал, что по мере течения процесса уменьшается интенсивность сигнала протонов метоксигрупп в области $\delta_{\text{H}} = 3,52$ м.д., хотя значительное их количество присутствует в составе ОМССО, синтезированных при содержании силана 30 мас. % в смеси с ММА. Это свидетельствует о незавершенности АГПК. Однако при увеличении количества исходного силана в ММА до 50÷70 % метоксигруппы по завершению АГПК проявляются на ЯМР ^1H -спектре лишь в следовых количествах. При проведении АГПК в бисметакрилатах сигналы метоксигрупп на ЯМР ^1H спектре исчезают лишь в случае осуществления процесса при содержании А-174 в смеси ~ 80 мас. %.

Для анализа ЯМР ^{29}Si -спектров и описания предполагаемых брутто-формул полученных олигомеров использованы следующие условные формулы фрагментов молекул олигосилсесквиоксанов (где $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ или Ph):



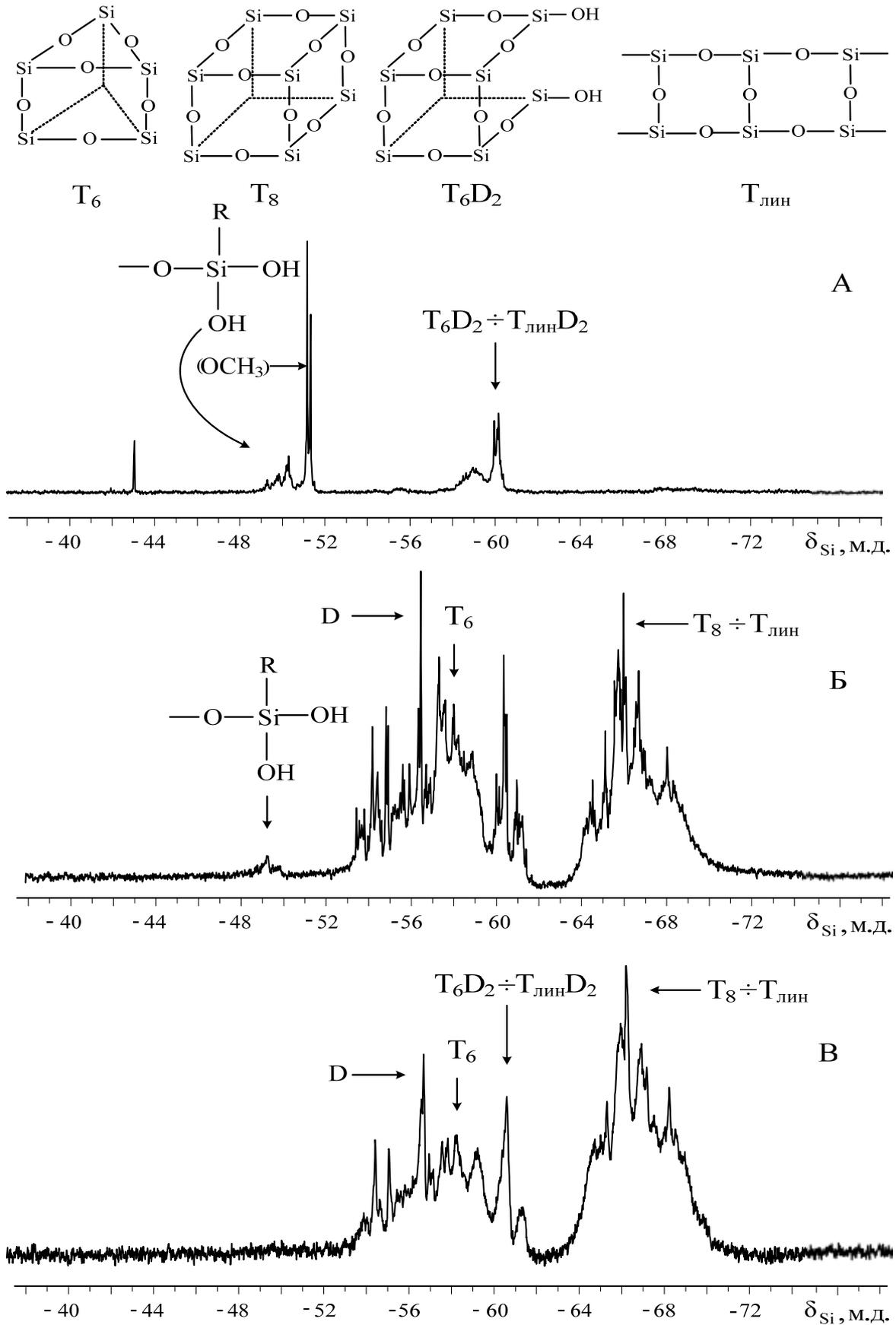


Рисунок 1 – ЯМР ^{29}Si спектры продуктов АГПК А-174 в среде ММА при 30 (А), 50 (Б) и 70 (В) мас. % А-174 в ММА.

Как видно из рисунка 1А, сигналы атомов кремния в ЯМР ^{29}Si -спектрах ОМССО, синтезированных при малом содержании силана в реакционной смеси, являются четкими и хорошо разрешимыми, свидетельствуя о преимущественном содержании соединений с дисиланольными и метоксигруппами ($\delta_{\text{Si}} = -49 \div -52$ м.д.).

По мере увеличения концентрации А-174 в ММА ЯМР ^{29}Si спектры образующихся олигомеров усложняются: вместе с уменьшением интенсивности сигналов атомов кремния с силанольными группами в области $\delta_{\text{Si}} = -49 \div -52$ м.д., появляются мультиплетные сигналы в области $-54 \div -60$ и $-64 \div -70$ м.д. (рисунки 1Б и 1В), характерные для циклических, клеткоподобных и лестничных структур. Их схематическое строение также приведено на рисунке 1.

В масс-спектрах MALDI-TOF продуктов ацидогидролитической поликонденсации А-174 в среде метакрилатов (рисунок 2) наблюдаются многочисленные пики со значениями m/z от 750 до 4400 для степеней завершенности реакции $\sim 90\%$ (70 мас. % А-174 в ММА) и от 590 до 3200 для степени завершенности $\sim 60\%$ (80 мас. % А-174 в смеси бис-ГМА-ТГМ-3). Несмотря на визуальное различие спектров, они имеют практически идентичный набор пиков в области значений m/z 750÷3200. Олигомеры, полученные в среде ММА, содержат набор соединений с 4÷19 силоксановыми звеньями, а образующиеся в смеси бис-ГМА/ТГМ-3 ОМССО – 3÷17 (таблица 4).

Следует отметить хорошее совпадение основных значений m/z олигомеров, синтезированных как в ММА, так и в среде бис-акрилатов – молекулярные массы 775, 945, 1134, 1303, 1681, 1834, 2038, 2229, 2397, 2943.

Таким образом, ацидогидролитическая поликонденсация А-174 в среде акриловых мономеров приводит к образованию ОМССО, подобных получаемым ацидогидролитической поликонденсацией указанного мономера в среде уксусной кислоты. Единственным отличием является более высокое содержание в ОМССО, синтезируемых в среде метакрилатов, соединений с молекулярными массами от 700 до 1000. Однако в обоих типах олигосилсесквиоксанов присутствуют и более высокомолекулярные соединения с m/z до 3500÷4000.

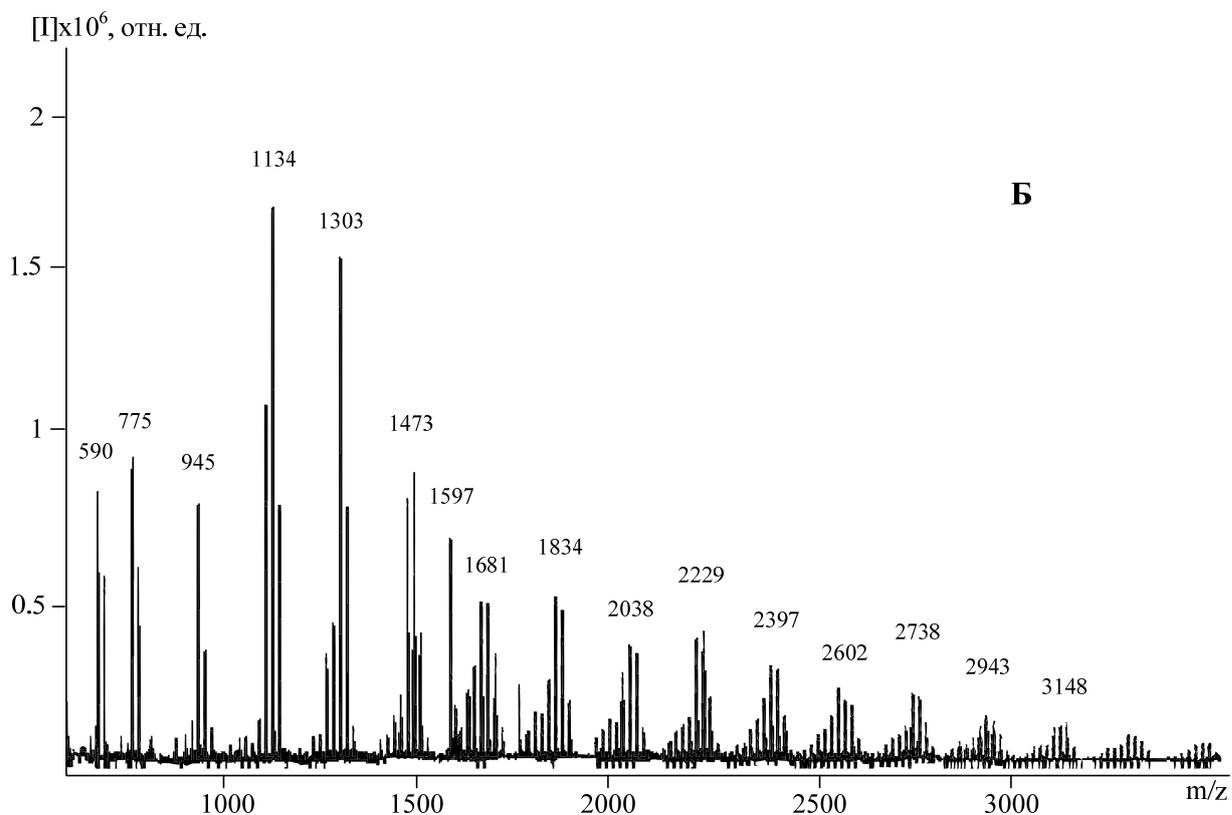
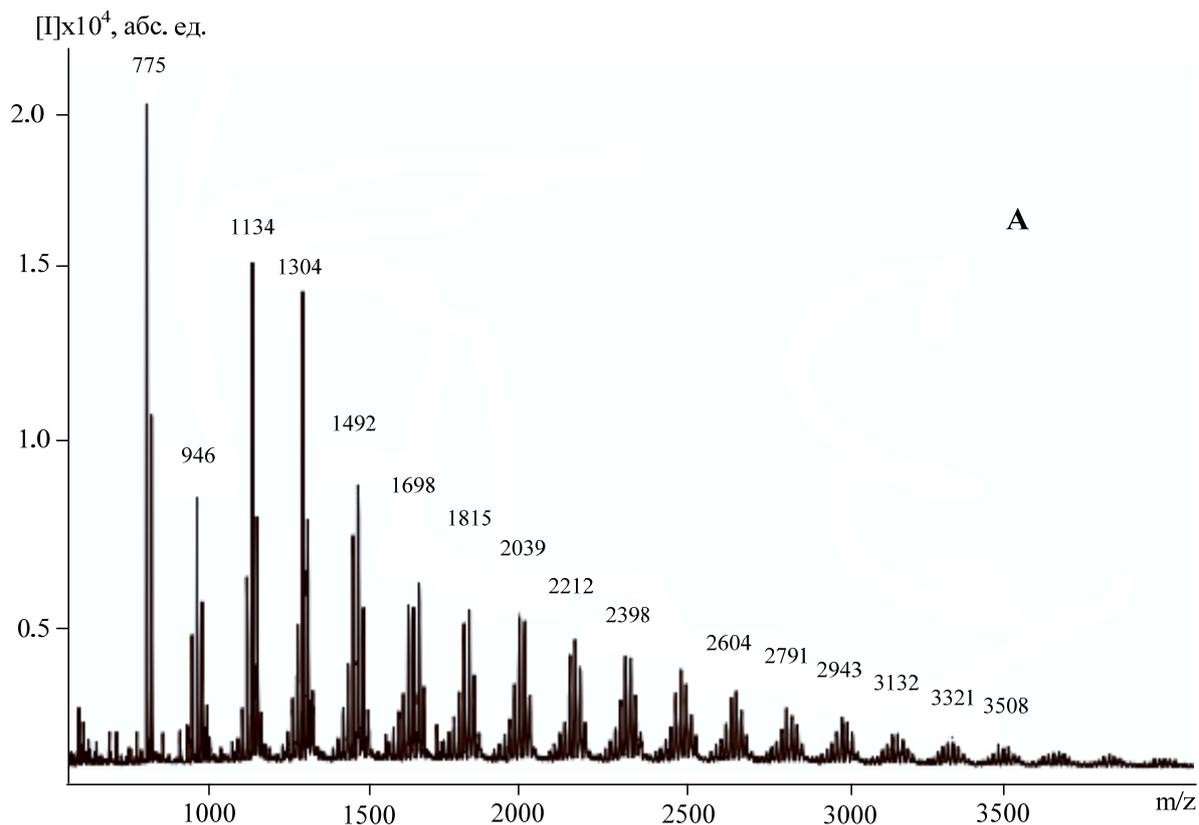
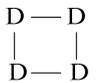
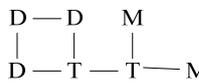
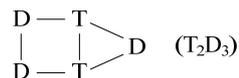
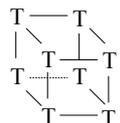
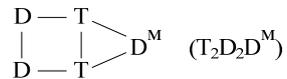
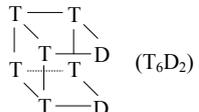
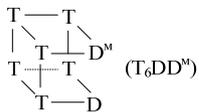
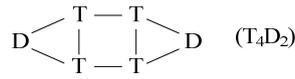
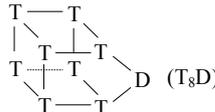
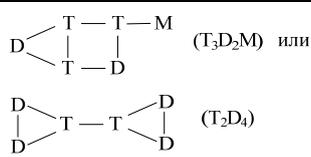
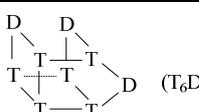
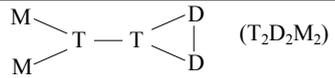
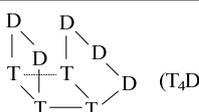
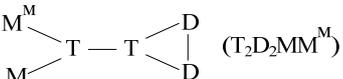
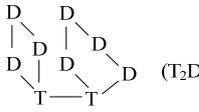
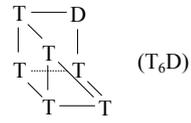
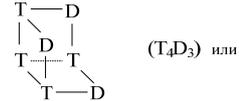
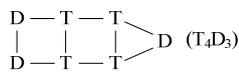
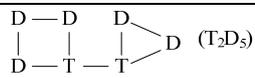


Рисунок 2 – MALDI–TOF масс-спектры продуктов АГПК А-174 в ММА (А) и в смеси бис-ГМА/ТГМ-3 (Б). Массовое соотношение А-174:акрилат 70:30 (А) и 80:20 (Б). На спектре Б не показаны максимально интенсивные пики со значениями m/z до 550, соответствующие исходным бисметакрилатам.

Таблица 4 – Возможные структуры олигосилоксанов, синтезируемых АГПК в среде метакриловых мономеров

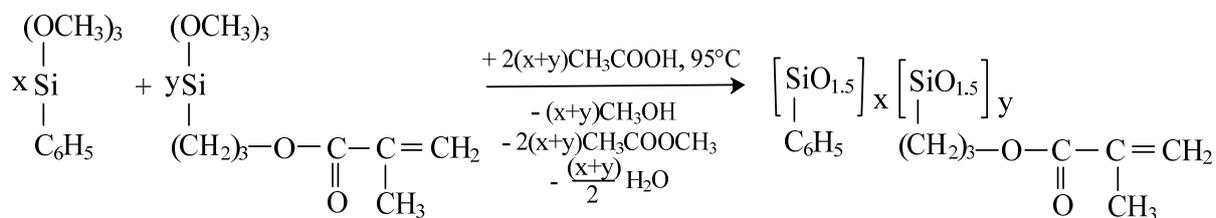
Количество Si–O звеньев	Структура	m/z*	Количество Si–O звеньев	Структура	m/z*
1	2	3	4	5	6
4	 (D ₄)	775	7	 (T ₂ D ₃ M ₂)	1337–1339
5	 (T ₂ D ₃)	946	8	 (T ₈)	1457
	 (T ₂ D ₂ D ^M)	959–963		 (T ₆ D ₂)	1473–1475
6	 (T ₆)	1099	9	 (T ₆ DD ^M)	1492
	 (T ₄ D ₂)	1115–1117		 (T ₈ D)	1645
	 (T ₃ D ₂ M) или (T ₂ D ₄)	1133–1135		 (T ₆ D ₃)	1661–1663
	 (T ₂ D ₂ M ₂)	1151		 (T ₄ D ₅)	1680–1683
	 (T ₂ D ₂ MM ^M)	1165		 (T ₂ D ₇)	1698–1700
7	 (T ₆ D)	1285–1287	10	T ₁₀	1815
	 (T ₄ D ₃) или (T ₄ D ₅)	1304		T ₈ D ₂	1834
	 (T ₄ D ₅)			T ₆ D ₄	1851–1854
	 (T ₂ D ₅)	1319–1321		T ₄ D ₆	1868
				T ₂ D ₈	1885

(Продолжение таблицы 4)

1	2	3	4	5	6
11	T ₈ D ₃	2021	14	T ₄ D ₁₀	2621
	T ₆ D ₅	2039	15	T ₁₂ D ₃	2738
	T ₄ D ₇	2056		T ₆ D ₉	2791
	T ₂ D ₉	2073		T ₄ D ₁₁	2809
12	T ₁₂	2195	16	T ₁₂ D ₄	2925
	T ₁₀ D ₂	2212		T ₁₀ D ₆	2943
	T ₈ D ₄	2230		T ₈ D ₈	2962
T ₁₀ D ₃	2380	T ₆ D ₁₀		2979	
13	T ₈ D ₅	2398	17	T ₁₀ D ₇	3132
	T ₆ D ₇	2414		T ₈ D ₉	3149
	T ₄ D ₉	2432	18	T ₁₂ D ₆	3301
T ₁₀ D ₄	2547	T ₁₀ D ₈		3321	
T ₈ D ₆	2585	T ₈ D ₁₀		3335	
14	T ₆ D ₈	2604	19	T ₁₀ D ₉	3508

* – Полужирным курсивом выделены наиболее интенсивные пики соединений, образующихся как в ММА, так и в смеси бисметакрилатов.

Для регулирования функциональности ОМССО по метакриловым группам был осуществлен совместный ацидолиз А-174 и фенилтриметоксисилана (ФТМС) в среде смеси бисметакрилатов:



Мольное соотношение А-174:ФТМС составляло 1:1 или 1:5, а содержание силианов в смеси с бисметакрилатами было постоянным – 80 %. Анализ ¹H ЯМР спектров реакционных смесей показал, что как и в случае гомополиконденсации А-174, метоксигруппы в силианах исчерпываются уже при 70÷80 %-ной завершенности процесса, а вот ЯМР ²⁹Si спектры существенно усложняются.

Анализ кремниевых спектров, в свою очередь, указывает на существенное влияние продолжительности процесса на состав продуктов конденсации. В ²⁹Si ЯМР спектре продукта АГПК, полученного при мольном соотношении А-174:ФТМС, равном 1:1, после 10 ч реакции наряду с образованием целевых Т структур наблюдаются значительные сигналы М и D фрагментов. При увеличении

продолжительности процесса до 20 ч интенсивности сигналов атомов кремния, отвечающие М и D звеньям, значительно снижаются. М-звенья в продукте АГПК А-174 и ФТМС, взятых в мольных соотношениях 1:5, отсутствуют.

Лазерные масс-спектры продуктов совместного ацидолиза А-174 и ФТМС, как и следовало ожидать, свидетельствуют о большем числе индивидуальных соединений в сравнении с олигомерами на основе только одного А-174 (рисунки 2А и 2Б). Очевидно, это связано с более широким набором изомеров с разным соотношением алифатических и ароматических радикалов с существенно различающимися молекулярными массами.

В таблице 5 приведены предполагаемые формулы соединений, входящих в состав продуктов совместного ацидолиза, в сопоставлении с расчетными значениями их молекулярных масс. Как видно, наблюдается хорошее соответствие фиксируемых MALDI-TOF спектрами молекулярных масс и рассчитанных величин для предполагаемых брутто-формул. Примечательно, что даже в случае значительного содержания в исходной смеси ФТМС, практически все фракции содержат соединения с метакрилоксипропильными радикалами.

3 Стоматологические композиции, модифицированные олигометакрилоксипропилсилсесквиоксанами

Для модификации базовой стоматологической композиции использовали образцы ОМССО, синтезированные совместным ацидолизом в среде бисметакрилатов А-174:ФТМС в мольном соотношении соответственно 1:1 (образец I), 1:5 (образец II) и 1:0 (образец III).

Сопоставление влияния добавок модификаторов I–III на механические свойства отвержденных ненаполненных композиций показало, что введение всех модификаторов увеличивает как значения разрушающего напряжения при сжатии, так и микротвердость композиций. Оптимальным количеством модифицирующих добавок для улучшения прочности композиций на сжатие в случае олигомеров I–III следует считать 3÷6 мас. %, в то время как микротвердость возрастает на 25÷30 % при меньшем их содержании. Хотя значимых различий между добавками олигомеров I–III не наблюдается, следует признать некоторые преимущества ОМССО синтезированных в настоящей работе.

Таблица 5 – Возможные соединения в продуктах совместной АГПК А-174 и ФТМС в смеси бисметакрилатов. Мольное соотношение А-174:ФТМС = 1:5

Кол-во Si–O звеньев	Брутто-формула*	m/z**	Кол-во Si–O звеньев	Структура*	m/z**
6	$[T_6-1]Na^+H_2^+$	849	8	$[T_6D_2-1]Na^+$	1123
	$[T_2D_4-1]Na^+$	883		$[T_4D_4-1]Na^+$	1141
	$[T_6-2]Na^+H_2^+$	899		$[T_8-2]Na^+H_2^+$	1157
7	$[T_2D_4-2]Na^+$	933	9	$[T_6D_2-2]Na^+$	1173
	$[T_4D_3]Na^+$	953		$[T_4D_4-2]Na^+$	1191
	$[T_4D_2D^M]Na^+H_2^+$	969	9	$[T_6D_3-1]Na^+$	1261
	$[T_4D_3-1]Na^+$	1003		$[T_4D_5-1]Na^+$	1279
	$[T_4D_2D^M-1]Na^+H_2^+$	1019		$[T_6D_3-2]Na^+$	1311
	$[T_2D_3M_2-1]Na^+$	1039	10	$[T_6D_4-1]Na^+$	1399
	$[T_4D_3-2]Na^+$	1053		$[T_4D_6-1]Na^+$	1417
	$[T_4D_2D^M-2]Na^+H_2^+$	1069		$[T_6D_4-3]Na^+$	1499
	$[T_2D_3M_2-2]Na^+H_2^+$	1091	11	$[T_8D_2D^M-2]Na^+H_2^+$	1585
	$[T_4D_3-3]Na^+$	1103		$[T_{10}D-3]Na^+$	1601

* – Числа в брутто-формулах после тире – количество γ -метакрилоксипропильных групп у атомов кремния, остальные группы – фенильные. В брутто-формулах также указаны катионы (H^+ , Na^+), принятые в расчетах молекулярных масс соединений.

** – Полужирным шрифтом выделены наиболее интенсивные пики, характерные для соединений с наибольшим их содержанием.

Наполненные композиции, содержащие в составе базовой композиции по 3 мас. % олигомеров I–III, также демонстрируют повышение указанных выше механических свойств (таблица 6). Но, что существенно важно, они значительно улучшают физико-химические показатели, в частности, уменьшают водопоглощение (в 2–3 раза) и водорастворимость (~ в 3 раза).

Таблица 6 – Некоторые характеристики отвержденных наполненных* композиций, содержащих 3 мас. % модификаторов I–III от массы смеси бис-ГМА/ТГМ-3

Модификатор	Разрушающее напряжение, МПа		Микротвердость, кг/мм ²	Водопоглощение, мг/мм ³	Водорастворимость, мг/мм ³	Объемная усадка, %	КТР**, ×10 ⁻⁶ К ⁻¹
	при сжатии	при изгибе					
нет	250,9±5,6	92,5±2,8	96,2±0,9	24,4±0,5	1,3±0,03	-	-
олигомер на основе А-174***	405,2±20,0	149,9±9,7	110,5±1,1	10,0±0,6	0,42±0,02	1,8±0,1	21,0±0,2
I	439,3±24,1	154,7±10,3	127,2±1,1	7,5±0,7	0,30±0,02	1,5±0,1	11,9±0,1
II	441,0±21,7	157,4±10,1	125,2±1,2	4,3±0,7	0,12±0,03	1,6±0,21	15,0±0,1
III	410,5±21,7	142,4±10,1	114,8±1,1	9,4±0,7	0,37±0,03	1,8±0,1	19,4±0,1
Требования ГОСТ 51202-98	-	не менее 50	-	не более 50.0	не более 5.0	-	-

* – Наполнитель – 77 мас. % мелкодисперсного порошка натрий-бариевого стекла.

Испытания проведены в ЗАО “ВладМиВа” под руководством Чуева В.П.

** – Коэффициент термического расширения.

*** – Для сравнения из работы Polymer Science, Ser. B, 2013, V. 55, I. 7, pp. 472–477.

ВЫВОДЫ

1. Ацидогидролитической поликонденсацией γ -метакрилоксипропил-триметоксисилана (А-174) в среде метилметакрилата синтезированы олигомерные метакриласодержащие силсесквиоксаны (ОМССО) с молекулярной массой 700-4000, состоящие по данным ЯМР ²⁹Si-спектроскопии и лазерной масс-спектрометрии из силоксановых соединений полициклического и полиэдрического строения.

2. Завершенность процесса ацидолиза, оцениваемая по данным ЯМР ¹H-спектроскопии и количеству летучих продуктов (СН₃СООСН₃, СН₃ОН), растет с увеличением концентрации А-174 в метилметакрилате и достигает 90 % при содержании силана в смеси 70 мас. %.

3. Показано, что наличие в метилметакрилате 0,01÷0,05 мас. % ОМССО позволяет более чем на 50 % повысить молекулярную массу полиметилметакрилата, образующегося при суспензионной полимеризации мономера.

4. Ацидогидролитическая поликонденсация γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана в смеси бис-метакрилатов, применяемой в качестве связующего стоматологических пломбирочных материалов, также приводит к образованию ОМССО по составу и строению аналогичных получаемым в метилметакрилате, однако 90 %-ная завершенность достигается при более высокой концентрации силана (≥ 85 %).

5. Уменьшение содержания метакриловых групп в ОМССО осуществлено совместной ацидогидролитической поликонденсацией А-174 с фенилтриметоксисиланом. По данным лазерной масс-спектрометрии установлено статистическое распределение метакрилатсодержащих и фенильных радикалов в смешанных олигомерах, при этом даже в случае 5-кратного мольного избытка фенилтриметоксисилана в смеси с А-174 все образующиеся в составе ОМССО соединения содержат метакриловые радикалы.

6. При использовании концентрированных растворов ОМССО в смеси бис-метакрилатов в качестве модификаторов базовой пломбирочной композиции установлено, что введение их в количестве 3÷6 мас. % уменьшает в 2-3 раза водорастворимость и водопоглощение композиций, повышает на 25÷30 % их микротвердость и сохраняет неизменными прочность на сжатие и на изгиб.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Бредов Н.С., Ле Фу Шоан, Киреев В.В., Быковская А.А., Сокольская И.Б., Горлов М.В., Есин А.С., Бекмухамедова С.Р., Поляков В.А. Синтез метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов ацидогидролитической поликонденсацией в среде метакриловых мономеров // Высокомолек. соедин. Б. 2017. Т. 61. № 3. С.197–204.
2. Бредов Н.С., Ле Фу Шоан, Киреев В.В., Быковская А.А., Сокольская И.Б., Посохова В.Ф., Клюкин Б.В., Чуев В.П. Метакрилатсодержащие полимерные композиции для стоматологии // Журнал прикл. химии. 2017. Т 90. № 4. С. 499–506.
3. Ле Фу Шоан, Шпорта Е.Ю., Бредов Н.С., Горлов М.В., Киреев В.В. Метакрилатсодержащие олигоорганосилсесквиоксаны // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29, № 10. С. 32–34.