

На правах рукописи

Бредов Николай Сергеевич

**Новые функциональные
олигосилсесквиоксаны и
олигофосфазены для модификации
полимерных композиций
стоматологического назначения**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения
05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2011

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последние годы установлена эффективность использования для модификации полимерных композиционных материалов олигомерных силоксанов и фосфазенов, содержащих в соединенных с атомами кремния или фосфора органических радикалах различные функциональные группы – гидроксильные, эпоксидные, метакриловые. Так, при введении 10÷15 мас.% метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов в полимерные матрицы стоматологических полимерных композиций (СПКМ) существенно повышаются их физико-механические характеристики и одновременно уменьшаются полимеризационная усадка, водорастворимость и влагопоглощение. Модификация СПКМ метакрилатсодержащими олигофосфазенами наряду с улучшением тех же показателей одновременно приводит к росту микротвердости и повышению адгезии к тканям зуба. Силоксановые и фосфазеновые олигомеры с гидроксильными и эпоксидными группами представляют интерес также для модификации других полимерных композиций, в частности, на основе эпоксидных смол.

В связи с уже начавшимся практическим применением функциональных олигосилоксанов и олигофосфазенов в производстве модифицированных СПКМ выявилась необходимость дальнейшего совершенствования методов синтеза указанных олигомеров, улучшения их основных характеристик, повышения эффективности действия, расширения сырьевой базы и понижения стоимости.

Целью настоящей диссертации явились:

- синтез смешанных олигосилсесквиоксанов, содержащих регулируемое количество соединенных с атомами кремния метакрилатсодержащих групп;
- синтез олигофосфазенов с функциональными группами в связанных с атомами фосфора органических радикалах;
- разработка новых гибридных олигомеров и полимеров с функционализированными силоксановыми и фосфазеновыми фрагментами;
- модификация синтезированными олигомерами полимерных композиционных материалов стоматологического назначения.

Научная новизна. Обнаружено протекание фосфазен-фосфазеновой перегруппировки в продуктах реакции гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) с

монометакриловым эфиром триэтиленгликоля в присутствии гетерогенного акцептора HCl (K_2CO_3). Использование для синтеза олигомеров вместо ГХФ специально синтезированного трис-(4-аллил-2-метоксифенокс)трихлорциклотрифосфазена позволило существенно уменьшить долю этой перегруппировки и получить функциональные олигомеры с двумя типами двойных связей – метакриловыми и аллильными. Взаимодействием эвгенольных производных ГХФ с гидридсодержащими силанами и силоксанами синтезированы и охарактеризованы новые силоксанфосфазеновые олигомеры и полимеры с кремнийгидридными или алкоксисилановыми функциональными группами.

Синтезированы и с использованием ЯМР-спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии охарактеризованы новые олигосилсесквиоксаны с молекулярной массой от 900 до 2000 и с различным соотношением фенильных и γ -метакрилоксипропильных радикалов, а также гибридные олигосилсесквиоксаны, содержащие циклотрифосфазеновые заместители.

Практическая ценность результатов диссертации. Функциональные метакрилатсодержащие олигосилсесквиоксаны и олигофосфазены испытаны в качестве модификаторов базовой стоматологической композиции. Олигоорганосилсесквиоксаны, полученные гидролитической сополиконденсацией γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана (А-174) с фенилтриметоксисиланом, оказались эффективными, но более дешевыми модификаторами стоматологических полимерных композиций.

Апробация работы. Отдельные результаты работы доложены на конференции IV International Summer School: Supramolecular Systems in Chemistry and Biology (Туапсе, Россия, 2008); XXII и XXIII Международных конференциях молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2008» и «МКХТ-2009» (Москва, Россия, 2008, 2009); X Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры 2009» (Волгоград, Россия, 2009).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 11 печатных работ, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, тезисы к 7 докладам на научных конференциях.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы.

В обзоре литературы проведен анализ публикаций по теме диссертации. Отмечены основные направления исследований в области функциональных олигофосфазенов, олигосилоксанов, а также гибридных материалов на их основе.

В экспериментальной части описаны методики синтеза и очистки исходных соединений, получения олигомеров и полимеров, а также используемые в работе методы исследования.

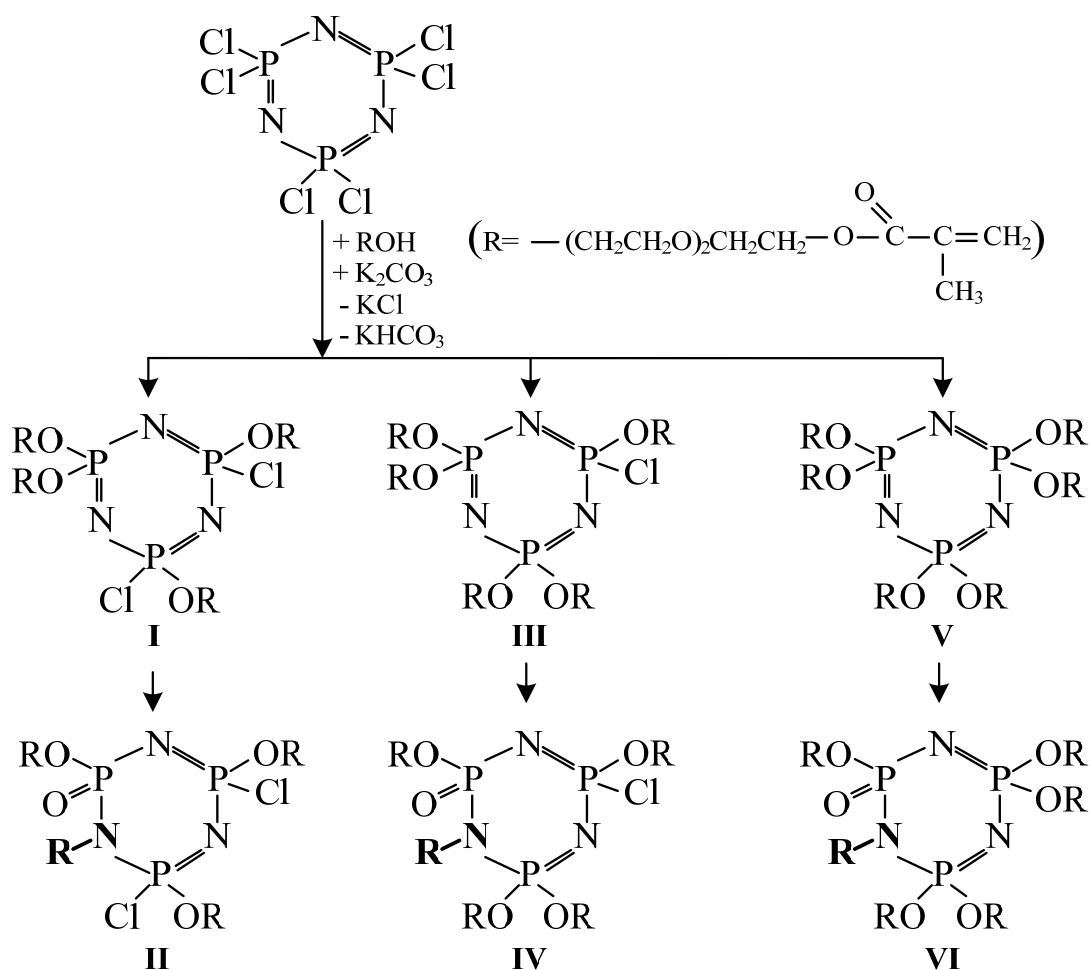
В главе обсуждения результатов представлены оригинальные результаты по теме диссертации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Синтез олигоорганоксифосфазенов

Ранее на кафедре химической технологии пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева были синтезированы и охарактеризованы олигоарилоксициклотрифосфазены (ОАФ), содержащие в присоединенных к атомам фосфора ароматических радикалах гидроксильные, эпоксидные, аллильные и метакриловые функциональные группы.

Метакрилатсодержащие ОАФ оказались эффективными модификаторами промышленных пломбирочных стоматологических композиций на основе триэтиленгликольдиметакрилата (ТГМ-3) и бисфенолдиглицидилметакрилата (бис-ГМА). Введение в состав указанных композиций 5÷10% полифункциональных ОАФ (3÷5 метакриловых групп в молекуле циклофосфазена) приводит к существенному улучшению основных физико-механических характеристик отвержденной композиции (прочности на сжатие и изгиб, адгезии к ткани зуба, влагостойкости). С целью дальнейшего улучшения свойств пломбирочных композитов представлялось целесообразным использовать для их модификации фосфазеновые аналоги ТГМ-3, которые в настоящей работе были синтезированы по схеме:



При мольном соотношении ГХФ:монометакрилат триэтиленгликоля (МТЭГ) 1:6 на ЯМР ^{31}P спектре продуктов реакции преобладают сигналы атомов фосфора тетразамещенного алкоксициклотрифосфазена **I** и продукта его фосфазен-фосфазановой перегруппировки **II**. Содержание остаточного хлора соответствует предполагаемому строению продуктов реакции для **I** и **II**: найдено Cl – 4,3 %, вычислено – 3,4 %.

При использовании избытка МТЭГ по отношению к гексахлорциклотрифосфазену (мольное соотношение ГХФ:МТЭГ = 1:24) в ЯМР ^{31}P спектре продуктов (рис. 1, б) наблюдаются сигналы всех трех фосфазен-фосфазановых продуктов: вышеприведенных тетрафосфазен-фосфазана **II**, пентафосфазен-фосфазана **IV** (16,5, 3,0 и –8,5 м.д.) и гексазамещенного фосфазен-фосфазана **VI** (13,5 и –6,5 м.д.). Характерным является отсутствие в ЯМР ^{31}P спектре синглетного сигнала атома фосфора гексазамещенного продукта циклотрифосфазена, что свидетельствует о практически полной перегруппировке в фосфазановый цикл.

Еще одной особенностью ЯМР ^{31}P спектра продукта реакции при избытке МТЭГ является наличие малоинтенсивных сигналов в области $+4 \div -1$ м.д., характерных для атомов фосфора в группировках $\text{P}=\text{O}$ и $\text{P}-\text{OH}$. Их появление вероятнее всего обусловлено частичным расщеплением неустойчивых к гидролизу фосфазановых связей

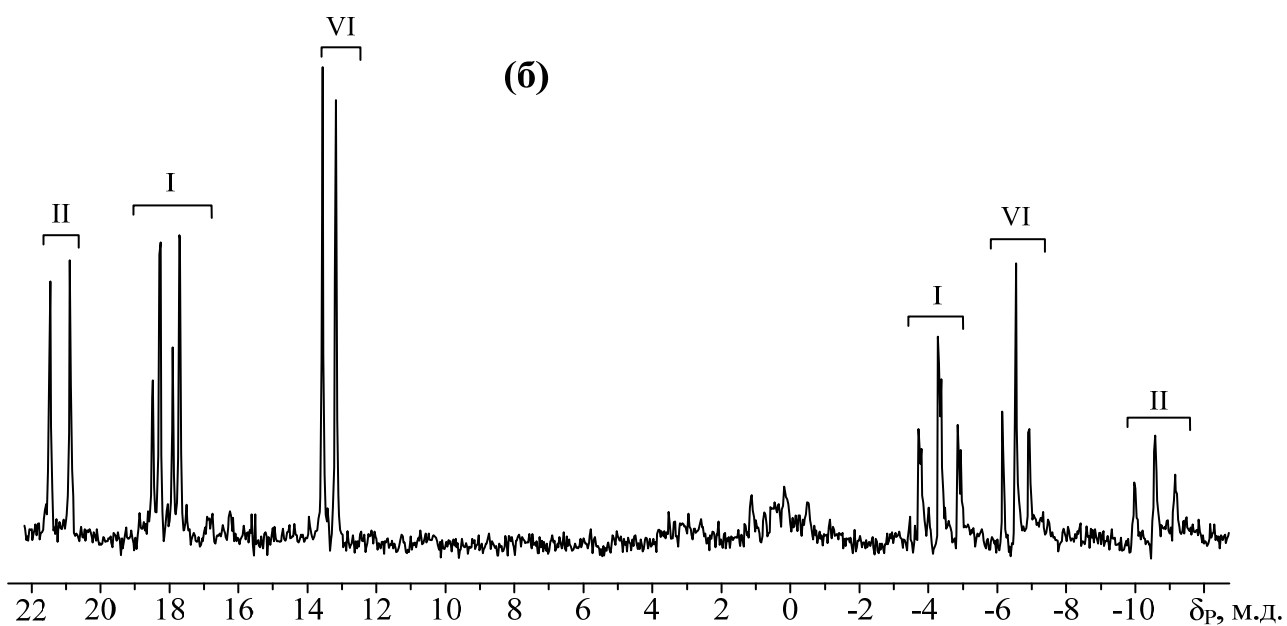
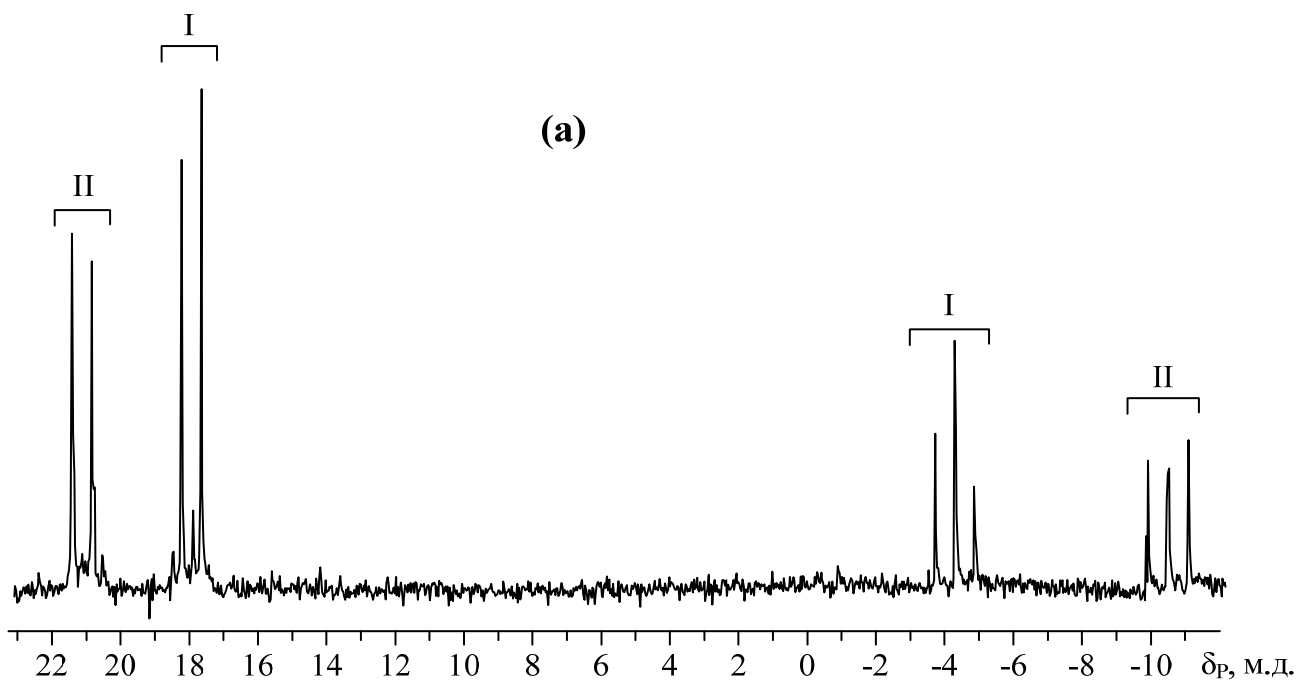
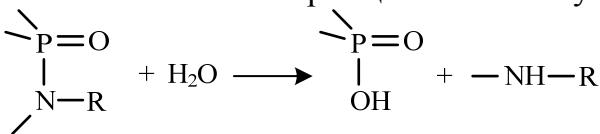
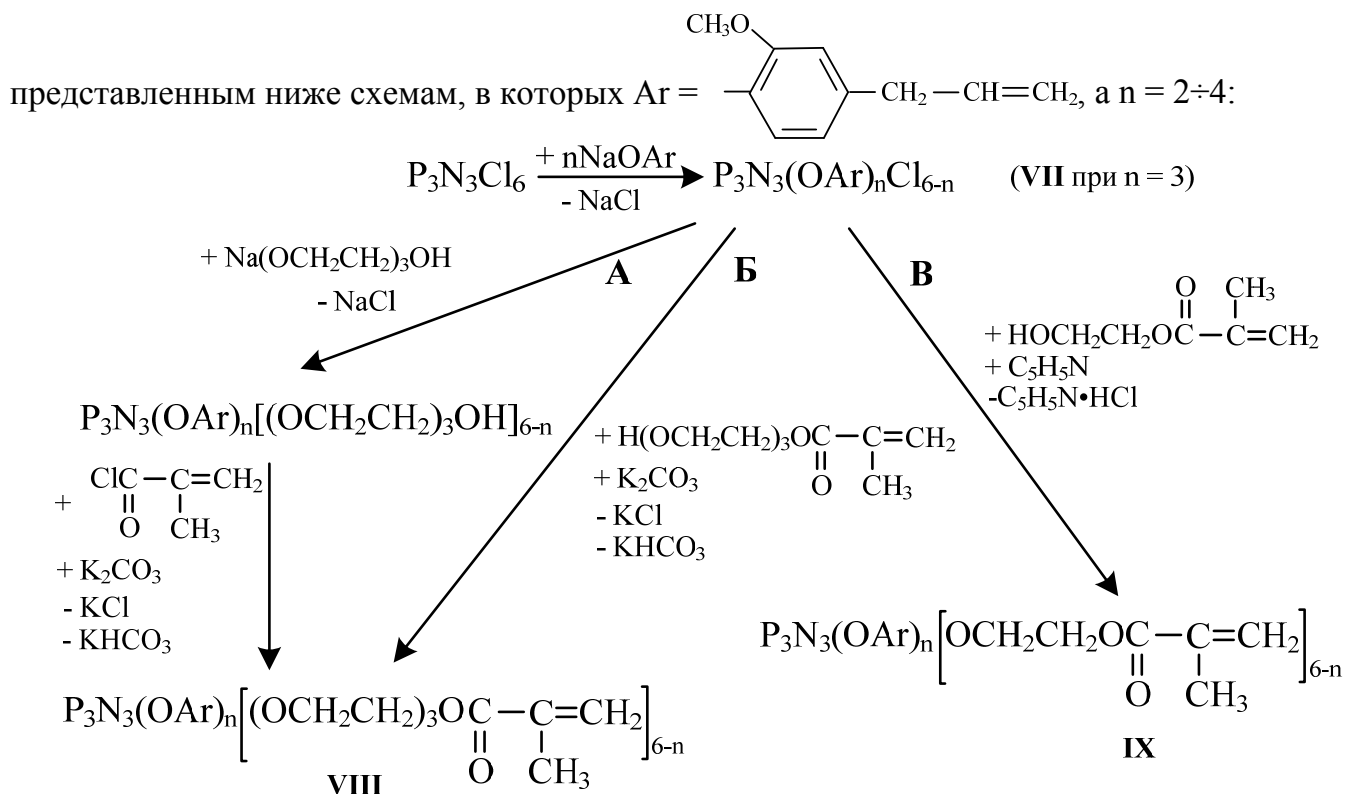


Рис. 1. ЯМР ^{31}P спектры продуктов реакции, полученных при соотношении ГХФ:монометакрилат триэтиленгликоля 1:6 (а) и 1:24 (б).

С точки зрения улучшения адгезионных свойств стоматологических композиций к тканям зуба наличие в составе фосфазенового модификатора групп Р-ОН и Р=О, является положительным фактором, однако применению указанных соединений будет препятствовать их гидролитическая неустойчивость. Поэтому, основываясь на литературных данных о незначительной склонности к фосфазен-фосфазановой перегруппировке алкоксиарилоксициклотрифосфазенов мы осуществили синтез указанных алкоксиарилоксициклотрифосфазенов по



Введение эвгенольных радикалов в ГХФ проводили из расчета замещения в среднем около трех атомов хлора (ГХФ:Na-эвгенолят = 1:3,5), имея ввиду неизбежность образования также ди- и тетрапроизводных (n = 2 и 4 соответственно). Из смеси этих веществ было выделено ранее неописанное белое кристаллическое соединение – трис-(4-аллил-2-метоксифенокс)трихлорциклотрифосфазен с т. пл. 68 ± 1 °С и $\delta_p = 18,14$ м.д., оказавшееся по данным ЯМР спектроскопии непарным цис,цис,цис-изомером.

Замещение оставшихся атомов хлора в смеси ди-, три- и тетраэвгенольных производных ГХФ на остатки триэтиленгликоля или его монометакрилового эфира происходит, судя по содержанию остаточного хлора, достаточно полно лишь при алкоголятном методе (путь А на схеме). Однако ЯМР 1H спектры свидетельствуют о

частичном протекании олигомеризации по двойным связям метакриловых групп, а также соолигомеризации их с аллильными.

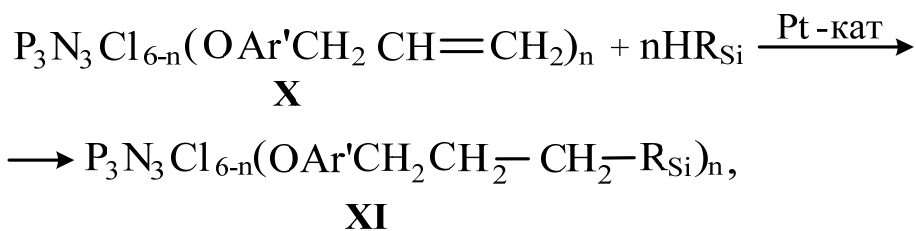
Акцепторное замещение оставшихся атомов хлора в частично замещенных эвгенольных производных ГХФ на остатки β-гидроксиэтилметакрилата (путь **В** на схеме) сопровождается расщеплением фосфазенового цикла и образованием сложной смеси фосфорсодержащих продуктов. Наиболее стабильные образцы этих соединений были испытаны в качестве модификаторов базовой стоматологической композиции.

2. Синтез силоксанфосфазеновых олигомеров

С целью получения комбинированных соединений, сочетающих полезные свойства силоксановых и фосфазеновых модификаторов стоматологических полимерных композиций, в настоящей работе с использованием реакции каталитического гидросилилирования синтезированы смешанные силоксанофосфазеновые олигомеры.

В качестве исходных органофосфазенов были выбраны трис-(4-аллил-2-метоксифенокси)трихлорциклотрифосфазен (ТЭФ), его смеси с ди- и тетраэвгенольными производными, гексакис-(4-аллил-2-метоксифенокси)-циклотрифосфазен (ГЭФ) и смесь последнего с пентаэвгенольным производным ГХФ. Состав смесей определяли с помощью ЯМР ³¹P спектров.

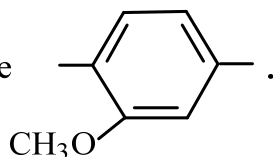
Гидросилилирование эвгенольных циклотрифосфазенов проводили в толуоле в присутствии Pt-катализатора Карстеда по схеме:



где $n = 3 \div 6$, $\text{R}_{\text{Si}} = -\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$,

$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_6\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$ или

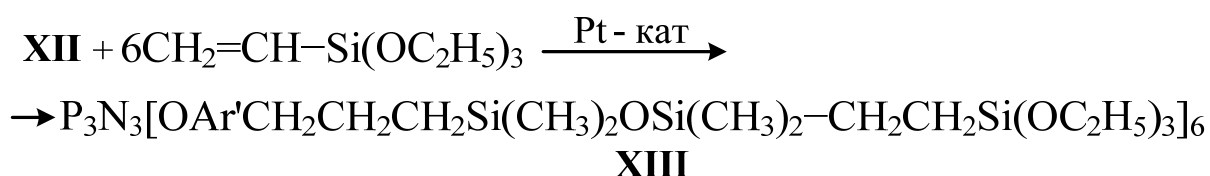
$-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, Ar' — здесь и ниже



По данным ЯМР ^1H спектров гидросилилирование олигомеров **X** кремнийорганическими гидридами происходит преимущественно в α -положение двойной связи, при этом даже в случае небольшого избытка гидридов удается конвертировать практически все аллильные группы, о чем свидетельствует исчезновение на спектрах сигналов протонов этих групп при δ_{H} 5,1 и 5,9 м.д.

Реакцией ГЭФ с многократным избытком тетраметилдисилоксана получено гексазамещенное соединение $\text{P}_3\text{N}_3[\text{OAr}'\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}]_6$ (**XII**), которое по данным ТСХ не оказалось индивидуальным соединением, видимо, из-за наличия в нем некоторого количества продуктов внутримолекулярного гидросилилирования.

Олигомер **XII** был превращен в гексакис-триалкоксисилановое производное по схеме:



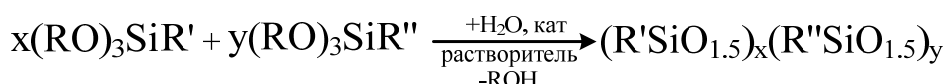
Однако более удобным в синтетическом плане методом синтеза силоксанфосфазенов с функциональными этоксисилановыми группами является гидросилилирование **X** триэтоксисиланом, приводящее к образованию олигомеров общей формулы



Соединение **XIII**, содержащее в молекуле 18 связанных с атомами кремния этоксигрупп, при длительном хранении твердеет и теряет растворимость, видимо, за счет самопроизвольной гидролитической поликонденсации. Поэтому для последующего синтеза фосфазенсодержащих олигосилсесквиоксанов нами были использованы более стабильные олигомеры формулы **XIV** со средними значениями $m = 1 \div 2$, $n = 0 \div 3$. Состав этих олигомеров оценивали по их ИК-, ЯМР (^1H , ^{29}Si , ^{31}P)-спектрам.

3. Гидролитическая поликонденсация функциональных триалкоксисиланов

Совместной гидролитической поликонденсацией (ГПК) смесей двух различных триалкоксисиланов синтезированы новые олигосилсесквиоксаны, содержащие наряду с метакриловыми группами различное количество фенильных радикалов или фосфазеновых фрагментов:

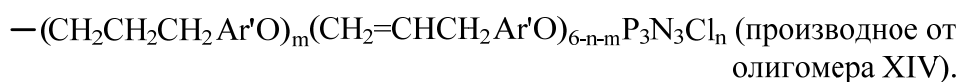


Здесь и ниже: $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (мономер А-174),

$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_3\text{N}\left[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2\right]_2$ (мономер П-61),

$\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5$ (ФТМС),

$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, R'' – циклотрифосфазеновый радикал общей формулы



ГПК осуществляли в гомогенных условиях в среде смешиваемых с водой растворителей (ацетон, диоксан, ТГФ) в присутствии кислых (HCl, HF) или основных (тетралкиламмониевые гидроксиды или их соли) катализаторов. Температуру варьировали от комнатной до температуры кипения растворителей ($50 \div 100$ °C), концентрация силанов не более 10%, продолжительность до 7 суток, количество воды $1,5 \div 3,0$ моль на 1 моль силанов.

В случае пары П-61:ФТМС при их мольном соотношении 1:1÷1:9 продукты ГПК представляли собой прозрачные, бесцветные или белые, твердые вещества, лишь частично растворимые в органических растворителях. Установлено, что как и в ранее исследованных процессах совместной ГПК П-61 с А-174 причиной этого является не образование силоксановой сетки, а самопроизвольная частичная полимеризация метакриловых групп.

Замена триалкоксисилана П-61 в смеси с ФТМС на мономер А-174 в аналогичных условиях ГПК приводит к образованию с выходом 60÷80% прозрачных вязких олигосилсесквиоксанов. В ЯМР ^1H спектрах этих олигомеров отсутствуют сигналы протонов метокси-групп при $\delta_{\text{H}} = 3,52$ м.д., а соотношение интенсивностей

сигналов протонов фенильных и метакриловых групп соответствует мольному соотношению триметоксисиланов в исходной смеси (рис. 2, А).

В кремниевых спектрах продуктов согидролиза А-174 и ФТМС при различных их соотношениях (рис. 2, Б, В) присутствуют сигналы в области $-65\div-70$ м.д. и $-75\div-80$ м.д., соответствующие структурам T_6 , $T_8\div T_{\text{лин}}$, а также не полностью конденсированным фрагментам в области $-57\div-63$ и -72 м.д.

Продукты ГПК А-174/ФТМС (1:9) были исследованы с помощью лазерной масс-спектрологии. Анализ MALDI-TOF масс-спектров показал, что природа растворителя мало влияет на молекулярные массы образующихся олигомеров; они представляют собой преимущественно соединения смешанной структуры, в которых, наряду со звеньями типа T_6 , T_8 , T_{10} , T_{12} , содержатся линейные двухтяжевые фрагменты с концевыми Si-OH группами (рис. 3).

Масс-спектры MALDI-TOF позволяют кроме точной оценки молекулярных масс отдельных соединений, образующихся при совместной ГПК смесей двух триалкоксисиланов, оценить соотношение связанных с кремнием различных радикалов. Так, например, три группы пиков на рис. 3, $1073\div 1123\div 1173$, $1332\div 1382$ и $1591\div 1641\div 1691$ отличаются в каждой из групп на величину 50, соответствующую разнице молекулярных масс γ -метакрилоксипропильных и фенильных радикалов.

Если принять, что первый пик в первой группе соответствует соединению брутто-формулы $Si_8O_{13}R_8H_2$ с $R = Ph$, в которой все связанные с кремнием радикалы фенильные, то второй и третий пики этой группы отвечают соединениям с одной и двумя γ -метакрилоксипропильными радикалами.

Некоторые характеристики смешанных фенил- γ -метакрилоксипропил-содержащих олигосилсесквиоксанов приведены в табл. 1.

Для согидролиза с А-174 были также использованы синтезированные нами ранее неописанные триэтоксифосфазены общей формулы **XIV** – гидросилилированная триэтоксисиланом смесь 78% пента- и 22% гексаэвгенольного циклотрифосфазена (олигомер **XIVa**, $n = 0$ или 1; $m = 1$) и гидросилилированное тем же гидридсиланом триэвгенольное производное ГХФ (олигомер **XIVб**, $n = 3$, $m = 1$). Соотношение исходных алкоксисиланов А-174:триэтоксисилилфосфазен **XIV** было 1:1 или 2:1, соответственно.

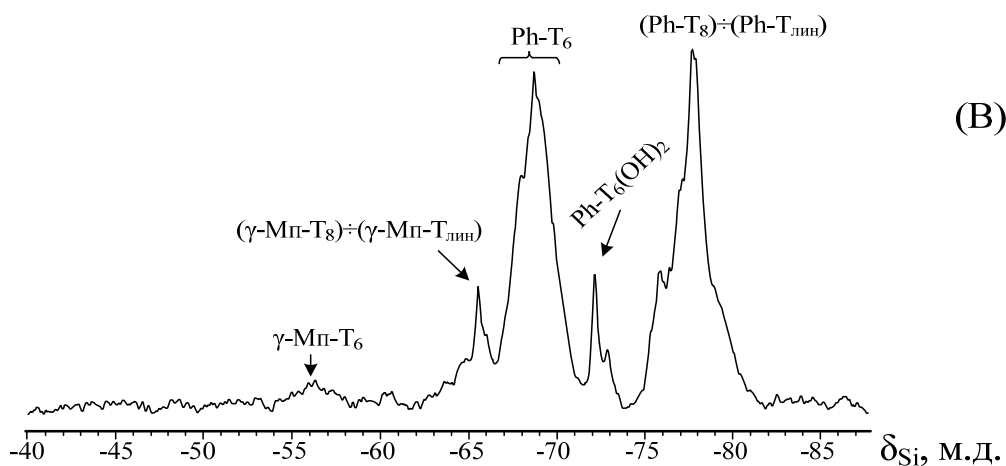
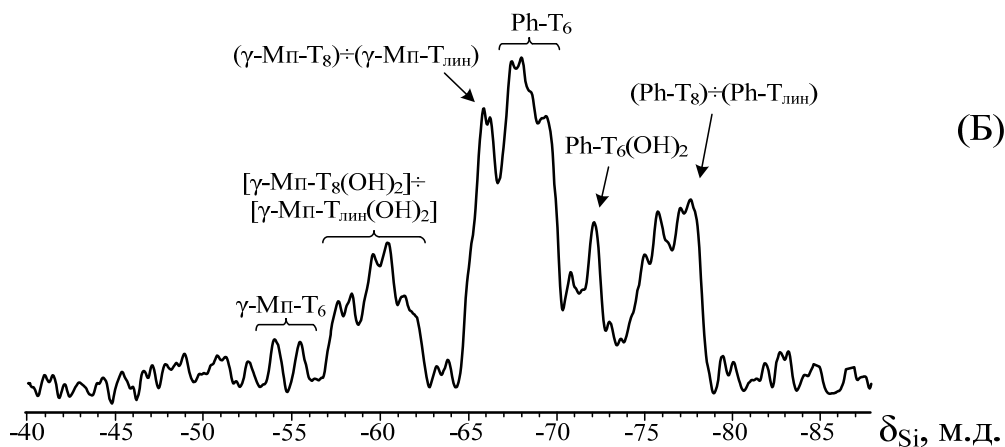
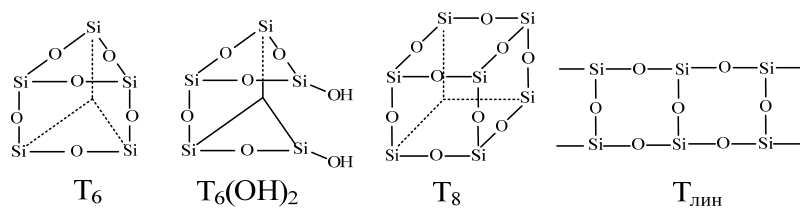
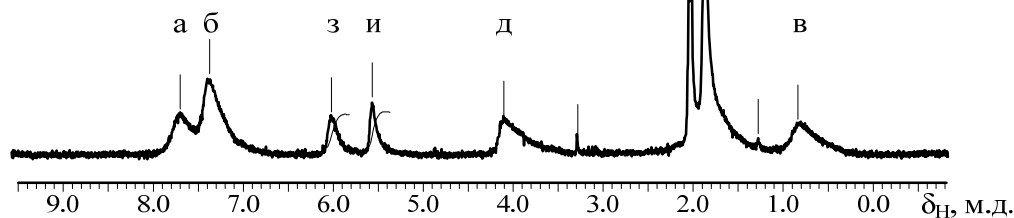
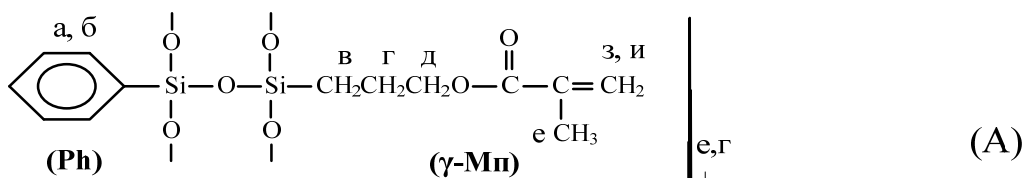


Рис. 2. ЯМР ^1H (А) и ^{29}Si (Б, В) спектры продуктов ГПК А-174 и ФТМС в ацетоне при суммарной концентрации силианов 10 мас.%; $T = 56^\circ\text{C}$, продолжительность – 7 суток. Мольное соотношение А-174:ФТМС 1:1 (А, Б) и 1:9 (В).

Хотя гидролитическое отщепление алкокси-групп в исходных силанах, судя по ЯМР ^1H спектрам, происходило количественно, дальнейшая конденсация протекала неполностью. Так по данным ЯМР ^{29}Si спектров продукты согидролиза содержали в среднем $5\div 30\%$ звеньев $-\text{RSi}(\text{OH})_2\text{O}_{0.5}-$, $20\div 30\%$ звеньев $-\text{RSi}(\text{OH})(\text{O}_{0.5})_2-$ и $50\div 65\%$ силсесквиоксановых фрагментов $-\text{RSiO}_{1.5}-$. Значения M_n фосфазенсилоксановых олигомеров, определенные методом ГПХ, составили $3\div 5$ тыс., а $M_w - 19\div 20$ тыс.

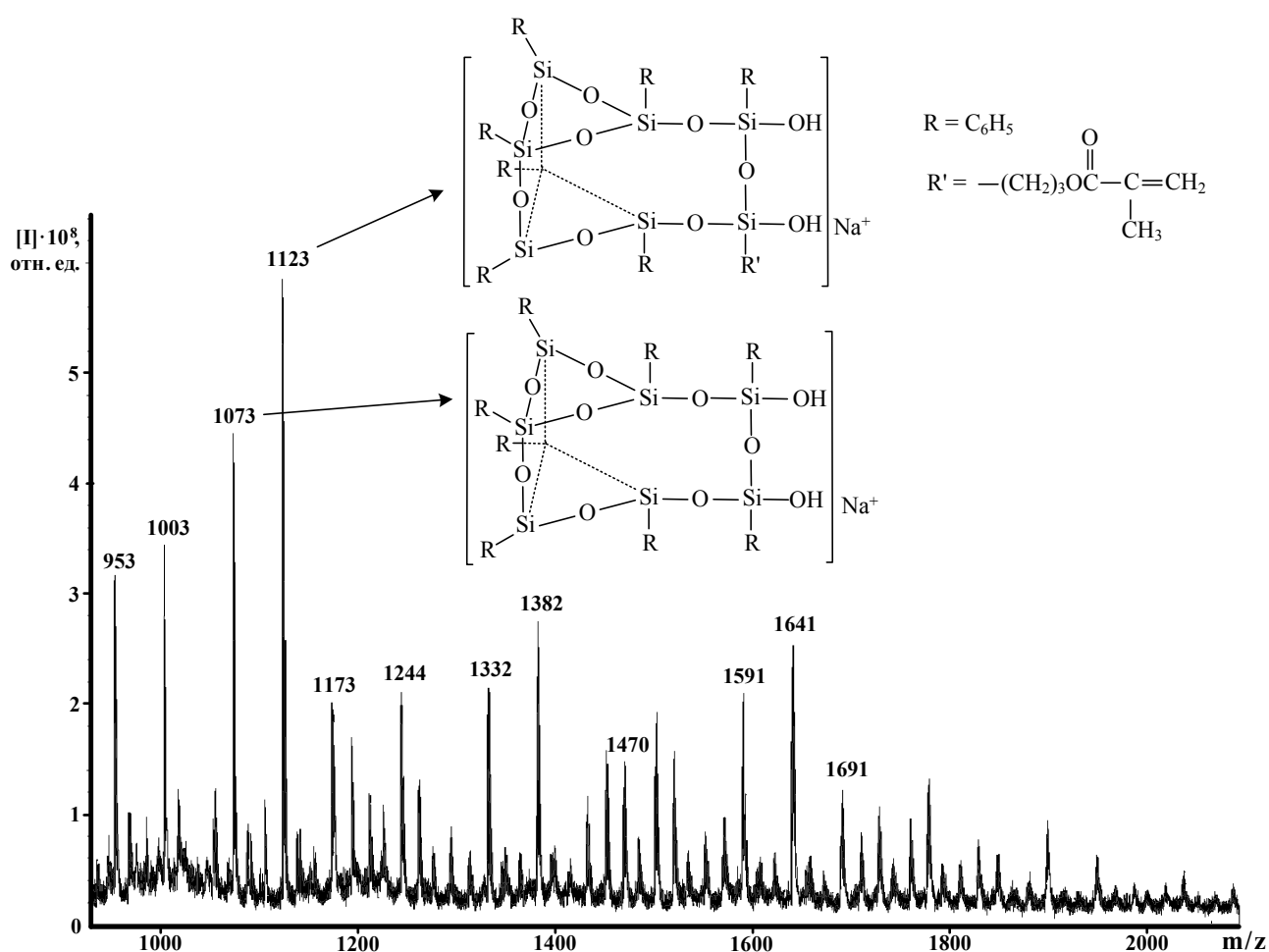


Рис. 3. Масс-спектр MALDI-TOF продуктов согидролиза А-174 и ФТМС (1:9) в диоксане. В качестве примеров показаны предполагаемые структуры соединений, соответствующие максимальным по интенсивности пикам.

Таблица 1

Значения бромного числа и содержания SiOH-групп для продуктов согидролиза ФТМС и А-174 в различных соотношениях

Образец №	Мольное соотношение ФТМС/А-174	Бромное число, гBr/100г*	Si-OH, % (по Верлею)
1	1/3	60,8/72	2,07
2	1/2	54,3/65,6	2,14
3	1/1	45,6/51,9	1,95
4	2/1	44,5/36,6	2,51
5	3/1	40,5/28,23	2,06

* в числителе найдено, в знаменателе – вычислено.

4. Применение функциональных олигосилсесквиоксанов и олигофосфазенов

Анализ физико-механических характеристик модифицированных метакрилатсодержащими олигосилсесквиоксанами базовых стоматологических композиций показал, что композиция, модифицированная продуктом гидролитической сополиконденсации ФТМС/А-174=1/1, обладает практически идентичными характеристиками с композицией, содержащей применяемый в настоящее время модификатор на основе А-174 (табл. 2).

При введении в базовую стоматологическую композицию в качестве модификатора 10% масс. метакрилатсодержащего алкоксифосфазена на основе гексахлорциклотрифосфазена и монометакрилового эфира триэтиленгликоля в 1,9 раза увеличивает показатели адгезии связующего к тканям зуба и металлу, а введение 15% масс. уменьшает водопоглощение на 30%, водорастворимость на 60%, а также оказывает положительное влияние на полноту отверждения наружного слоя композита, уменьшая толщину ингибированного кислородом воздуха слоя на 45%, по сравнению с показателями немодифицированной базовой композиции.

Таблица 2

Физико-механические характеристики наполненной композиции, модифицированной олигомером №3 (табл. 1)*

Композиция	Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Модуль упругости, ГПа	Микротвердость, кг/мм ²	Водопоглощение, мкг/мм ³	Водорастворимость, мкг/мм ³
Базовая	250, 9±5,6	92,5±2,8	9,5±0,9	96,2±0.9	24,4±0,5	1,3±0,03
Модифицированный олигомером на основе А-174	400,2±4,0	129±2,8	11.7±0.8	110.5±1.1	10.0±0.6	0.42±0.02
Модифицированный продуктом ГПК равномолярной смеси ФТМС и А-174 (Образец №3 табл. 1)	398,0±5,0	130±2,1	12.5±0.6	110.4±1.2	9.8±0.5	0.43±0.02
Требования ГОСТ 51202-98	-	не менее 50	-	-	не более 50.0	не более 5.0

* Состав базовой композиции (вес. ч.): наполнитель – 65,0; бис-ГМА/ТГМ – 35,0. Состав модифицированной композиции (вес. ч.): наполнитель – 65,0; бис-ГМА/ТГМ-3 – 29,75; образец №3 – 5,25. В качестве наполнителя использовано модифицированное бариевое стекло (ср. размер частиц – 0,7 мкм), аэросил ОХ-50 (ср. размер частиц – 0,04 мкм).

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы и охарактеризованы новые олигосилсесквиоксаны и гибридные силоксанфосфазеновые олигомеры с метакриловыми, кремнийгидридными и триэтоксисилановыми функциональными группами. Установлена высокая эффективность использования указанных олигомеров для модификации полимерных композиционных материалов стоматологического назначения.
2. Выделен в кристаллическом виде ранее неописанный трис-(4-аллил-2-метоксифенокси)трихлорциклотрифосфазен, строение которого подтверждено данными ЯМР спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии.

3. Исследован алкоголиз гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) монометакриловым эфиром триэтиленгликоля и установлено, что в процессе замещения атомов хлора в фосфазеновом цикле протекает фосфазен-фосфазановая перегруппировка, которая в значительной степени подавляется при использовании вместо ГХФ его триэвгенольного производного.
4. Реакцией каталитического присоединения кремнийгидридных соединений к аллильным группам эвгенольных производных циклотрифосфазена синтезированы и охарактеризованы новые гибридные силоксанфосфазены, в том числе и триэтоксисилил-содержащие.
5. Гидролитической сополиконденсацией фенилтриметоксисилана с γ -метакрилоксипропилтриметоксисиланом (А-174), N,N-бис-(3-метакрилокси-2-гидроксипропил)-3-аминопропилтриэтоксисиланом, а также гибридных триэтоксисилилфосфазенов с А-174 синтезированы метакрилатсодержащие олигосилсесквиоксаны, которые охарактеризованы методами ЯМР ^1H , ^{29}Si , ^{31}P спектроскопией и MALDI-TOF масс-спектрометрией.
6. Проведенные предварительные испытания синтезированных олигосилоксанов, олигофосфазенов и гибридных силоксанфосфазеновых олигомеров в качестве модификаторов базовой стоматологической композиции показали возможность существенного улучшения физико-механических и адгезионных характеристик указанной композиции.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Киреев В.В., Бредов Н.С., Биличенко Ю.В., Лысенко К.А., Борисов Р.С., Чуев В.П. Эпоксидные олигомеры на основе эвгенольных циклотрифосфазеновых производных // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50, № 6. С. 951-958.
2. Посохова В.Ф., Чуев В.П., Бредов Н.С., Санжиева Е.В., Киреев В.В. Гидролитическая поликонденсация метакрилатсодержащих триэтоксисиланов // Химическая промышленность сегодня. 2010. № 7. С. 31-35.
3. Гапочкина Л.Л., Чуев В.П., Посохова В.Ф., Бредов Н.С., Чистяков Е.М., Санжиева Е.В., Киреев В.В. Модифицированные метакриловыми производными органофосфазенов полимерные композиты стоматологического назначения // Химическая промышленность сегодня. 2010. № 10. С. 26-31.

4. Киреев В.В., Бредов Н.С., Прудсков Б.М., Му Jianxin, Борисов Р.С., Сокольская И.Б. Олигомерные и полимерные силоксанфосфазены на основе эвгенольных циклотрифосфазеновых производных // Высокомолек. соед. Б. 2011. Т. 53, №2. С. 307-315.
5. Bredov N.S., Bilichenko Yu.V., Lyssenko K.A., Kireev V.V. Cyclotriphosphazene Derivatives Supramolecular Assemblies: Synthesis and Properties // Supramolecular Systems in Chemistry and Biology: Тез. докл. IV International Summer School. Туапсе, 2008. С. 43.
6. Бредов Н.С., Биличенко Ю.В., Киреев В.В., Чистяков Е.М. Эпоксидирование эвгенольных циклотрифосфазеновых производных // Успехи в химии и химической технологии. 2008. Т. XXII, № 4. С. 86-90.
7. Гусев К.И., Киреев В.В., Биличенко Ю.В., Бредов Н.С. Модификация композиционных материалов эпоксидными циклотрифосфазеновыми производными // Успехи в химии и химической технологии. 2008. Т. XXII, № 4. С. 98-101.
8. Ким М.А., Чуев В.П., Посохова В.Ф., Филатов С.Н., Бредов Н.С. Синтез и исследования метакрилатсодержащих олигоорганосилсесквиоксанов // Успехи в химии и химической технологии. 2008. Т. XXII, №5. С. 17-20.
9. Чистяков Е.М., Киреев В.В., Биличенко Ю.В., Бредов Н.С. Метакриловые производные олигомерных арилоксифосфазенов // Успехи в химии и химической технологии. 2008. Т. XXII, № 5. С. 101-103.
10. Киреев В.В., Бредов Н.С., Биличенко Ю.В., Тарасенков А.Н. Модификация полимерных композиционных материалов стоматологического назначения функциональными органооксифосфазенами // Успехи в химии и химической технологии. 2009. Т. XXIII, № 3. С. 45-49.
11. Киреев В.В., Биличенко Ю.В., Бредов Н.С., Му Jianxin, Сокольская И.Б. Олигомерные силоксанфосфазены на основе эвгенольных циклотрифосфазеновых производных // Тезисы докл. X междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры 2009». Волгоград, 2009. С. 74.