

на правах
рукописи

Четверикова Анастасия Ивановна

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

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор Чуев В.П.

Москва 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	7
1.1 Классификация реставрационных материалов стоматологического назначения.....	8
2 Основы адгезионной техники при реставрации зубов.....	15
1.3 Олигомерные композиции, используемые в производстве стоматологических композитов	17
1.4 Модификации полимерной матрицы композиций стоматологического назначения	21
1.5 Адгезионно-активные олигомеры стоматологического назначения....	24
1.6 Олигофосфазены, используемые в стоматологии.....	29
1.6.1 Органофосфазены.....	32
1.6.2 Линейные производные фосфазенов.....	34
1.6.3 Циклические производные фосфазенов.....	36
1.7. Органо-неорганические мономеры и олигомеры стоматологического назначения.....	46
2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	58
2.1. Исходные функциональные полиорганоксифосфазены и олигосилсесквиоксаны.....	58
2.1.1 Линейные алкоксифосфазофосфонилы.....	58
2.1.2 Карбоксисодержащие олигомеры на основе арилоксициклотрифосфазенов.....	63
2.1.3 Смешанные фенилметакрилат-содержащие олигосилсесквиоксаны.....	67
2.1.4 Фосфазенсодержащие олигометакрилатсилсесквиоксаны.....	77

2.2 Модификация базовой полимерной стоматологической композиции функциональными полиорганоксифосфазенами.....	82
2.2.1 Механические характеристики модифицированных полимерных стоматологических композиций	83
2.2.2 Адгезионные показатели модифицированных композиций.....	87
2.2.3 Коэффициент термического расширения	90
2.2.4 Полимеризационная усадка.....	93
2.2.5 Водопоглощение и водорастворимость.....	94
2.2.6 Токсикологические характеристики.....	95
2.2.7 Чувствительность к внешнему освещению модифицированных композиций.....	96
2.2.8 Модификация стоматологических композитов разработанными олигомерными добавками и сравнение их свойств с аналогами других производителей.....	98
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	102
3.1 Характеристика исходных соединений	102
3.2 Типовые методики синтеза органооксифосфазенов.....	104
3.3 Методы исследования синтезированных полимеров и олигомеров	108
3.4 Методы исследования физико-механических свойств полимерных композиций	111
ВЫВОДЫ.....	121
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	123
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	132

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ГМА – глицидилметакрилат;
БИС-ГМА – 2,2-бис-[4-(2-гидрокси-3-метакрилоилоксипропил)фенил]пропан или бисфенолглицидилметакрилат;
БИС-ЭМА – этоксилированный бисфенолглицидилметакрилат;
УДМА – 1,6-бис-[2-метакрилоилоксиэтоксикарбониламино]-2,4,4-триметилгексан;
ТГМ-3 – триэтиленгликольдиметакрилат;
ГЭМ – β -гидроксиэтилметакрилат;
ТСБ – продукт реакции β -гидроксиэтилметакрилата и бутан 1,2,3,4-тэтракарбоновой кислоты;
НФГ-ГМА – продукт реакции N-фенилглицина и глицидилметакрилата;
4-МЕТА – продукт реакции β -гидроксиэтилметакрилата с ангидридом тримеллитовой кислоты;
ПМДМ – продукт реакции пиромеллитового диангирида и β -гидроксиэтилметакрилат;
ТМКДИ - $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетраметил-мета-ксилилендиизоцианат;
ГХФ – гексахлорциклотрифосфазен;
ПАРФ – полиарилоксифосфазен;
МЭ-ПАРФ – метакриловый эфир полиарилоксифосфазена;
ГМА-ПАРФ – продукт взаимодействия полиарилоксифосфазена с глицидилметакрилатом;
МЭ-ПАЛФ - метакриловый эфир полиалкоксифосфазена;
АГМ-9 (3-амино-пропил)-триэтоксисилана;
ЛФ – линейные алкоксифосфазофосфонилы;
КФ – карбоксисодержащие олигомеры на основе арилоксициклотрифосфазенов;
АФ – алкоксифосфазен;
АРХФ – арилоксихлорциклотрифосфазен;
ТГФ – тетрагидрофуран;
MALDI-TOF – матричная лазерная десорбционная ионизационная времяпролетная масс-спектрометрия;
ПОСС - полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны;
ПОС - полиэдральные олигомерные силикаты;
ТЭОС – тетраэтоксисилан;
трет-БМА - трет-бутилметакрилат;
СС – смешанные фенилметакрилат содержащие олигосилсесквиоксаны;
СФ – фосфазенсодержащие олигометакрилатсилсесквиоксаны;
Д₃МА – декадиолдиметакрилат;
А-174 - 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан;
П-61 - 3-[N,N-бис(2-гидрокси-3-метакрилокси)-пропиламино]пропилтриэтоксисилан;
ОМССО - продукт гидрополиконденсации мономера А-174;
КТР – коэффициент термического расширения;
ГПК – гидролитическая поликонденсация.

ВВЕДЕНИЕ

Модернизирование современных методов восстановления и протезирования зубов не представляется возможным без создания полимерных композиционных материалов с улучшенными механическими и физико-химическими свойствами. В настоящее время обширное применение находят ненаполненные адгезионные композиции на основе метакрилатных олигомеров с кислотными группами, такими как фосфатные или карбоксильные. Тем не менее, наполненные композиционные материалы, с вышеуказанными олигомерами в составе, не обладают достаточной адгезионной активностью по отношению к коллагеновой структуре дентина и гидроксиапатита, составляющих твердые ткани зуба. Как следствие этого, предопределяется поиск новых связующих, обладающих наряду с высокими механическими показателями повышенной адгезией к структуре зуба.

Согласно литературным данным, линейные функциональные полиорганоксифосфазены находят применение как эффективные адгезионные добавки для улучшения свойств базовой полимерной композиции стоматологического назначения. Поэтому довольно интересной представляется возможность получения и дальнейшего исследования свойств линейных алкоксидифосфазодифосфонилов, карбоксисодержащих олигомеров на основе арилоксициклотрифосфазенов, фосфазенсодержащих олигометакрилатсилсесквиоксанов и смешанных олигосилсесквиоксанов, с целью увеличения адгезии наполненных композиционных материалов, за счет образования химической связи с дентином и эмалью, с сохранением механических характеристик на достигнутом уровне или в сторону их улучшения. Учитывая неоднородность строения и состава твердых тканей зуба, получение такой композиционной системы представляет собой весьма сложную задачу. Изучению путей регулирования свойств стоматологических композитов, в частности адгезионных свойств, посвящена настоящая работа. В рамках данной диссертации были разработаны модифицированные органо-неорганические гибридные пломбировочные материалы, которые

прошли клинические и токсикологические испытания, получен сертификат Министерства Здравоохранения РФ и начат их выпуск на опытно-экспериментальном заводе ЗАО «ВладМиВа».

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Композиционные материалы применяются в стоматологической практике уже более 30 лет. На данный момент они занимают основное место среди реставрационных пломбировочных материалов. В последние годы, с целью достижения наилучшего «сцепления» композитного материала с твердыми тканями зуба, особое внимание уделяется адгезионным системам, которые способны улучшить фиксирование стоматологического пломбировочного материала не только с поверхностью эмали, но и с дентином [1]. На современном этапе развития совершенствование материалов стоматологического назначения и адгезионных технологий значительно расширило возможности реставрационной терапии дефектов твердых тканей зубов [2].

Современные технологии при реставрации зубов предъявляют все более жесткие требования к полимерным восстановительным композиционным материалам. Несмотря на их многообразие, в настоящее время не существует материала, который бы полностью соответствовал по своим свойствам утраченным структурам зуба. Одновременно ужесточаются требования к олигомерным соединениям, которые входят в состав полимерной матрицы композитов [2]. Современные реставрационные материалы, предназначенные для восстановления анатомической формы, функций и внешнего вида зуба должны максимально отвечать следующим требованиям:

1. биологическая совместимость с тканями зуба, периодонта, слизистой оболочки рта и организма в целом;
2. устойчивость реставрации к воздействию жевательных нагрузок.
3. отсутствие усадки материала;
4. высокая адгезия, обеспечивающая оптимальную герметичность соединения с твердыми тканями зуба;

5. идентичность коэффициентов линейного расширения твердых тканей зуба и композиционного материала;
6. эстетичность реставрации;
7. хорошая полируемость;
8. цветовая стабильность;
9. рентгеноконтрастность, облегчающая контроль качества и плотности краевого прилегания изготовленных реставраций [3].

1.1 Классификация реставрационных материалов стоматологического назначения

Развитие современной реставрационной стоматологии не стоит на месте. Поэтому становится необходимым улучшать свойства композиционных материалов, а именно - прочностные, адгезионные и другие. К наиболее интересным и перспективным направлениям относятся наполненные полимерные материалы.

В настоящее время научные исследования в области полимерного материаловедения приводят к развитию новых технологий получения стоматологических композиционных материалов.

При проведении прямых реставраций используют такие материалы как: металлические (амальгама), цементы, полимерные композиционные материалы (композиты, компомеры, ормокеры, силораны).

Металлические: амальгама – самоотвердеющий металлический сплав, который получается при смешивании в определенных пропорциях ртути и порошка, содержащего разные металлы. Учитывая ряд характеристик (долговечность, высокая прочность, износостойкость, высокая рентгеноконтрастность, сохранение антибактериальной активности на протяжении всего срока службы пломбы), амальгама до сих пор является эталоном для сравнения с современными пломбировочными материалами [2].

Применение амальгамы в стоматологии имеет глубокие корни. Первые сообщения об использовании серебряно-оловянной пасты известны из

древних китайских рукописей. В Европе попытки пломбирования зубов металлическим сплавом предпринимались еще в XVII в., однако они не носили системного и научного характера. В начале XIX в. француз Август Тавю разработал амальгаму из ртути и серебряных монет и ввел ее в развивающуюся тогда стоматологическую практику. Со временем состав был значительно усовершенствован: из материала, который готовил для пломбирования сам врач, амальгама превратилась в продукт, получаемый по специальной технологии. Данный вид реставрации до сих пор не утратил актуальности и выдержал испытание временем [2].

Цементы – материалы, имеющие разный химический состав и природу. Подразделяются на: цинксульфатные, цинкоксидаэвгенольные, цинк-фосфатные, поликарбоксилатные, стеклоиономерные. Создание стеклоиономерных цемента было необходимо для замещения силикатных цемента, которые применялись в стоматологии более 80 лет. Первый материал этого класса был разработан А. D. Wilson и В. E. Kent (1971) и введен в производство в начале 70-х гг., в США, компанией De Trey [4]. Основным компонентом стеклоиономерного цемента представляет фторалюмосиликатное стекло, а кислотный компонент — полиакриловая кислота. Стеклоиономерные цементы образуют химические соединения с твердыми тканями зуба [4].

Полимерные композиционные материалы: композиты, компомеры, ормокеры, силораны. За основу полимерной матрицы в композиционных материалах используют мономер БИС-ГМА или его производные (УДМА и др.). Учитывая, что БИС-ГМА имеет высокую вязкость, в матрицу, в качестве разбавителя, дополнительно вводят (ТЕГДМА). В исходном состоянии материал с такой полимерной матрицей, будет текучим или пластичным, а после отверждения обладать стабильной формой, монолитностью, герметичностью [5]. Для наполненности матрицы композиционных материалов используют оксид кремния различной модификации, бариевые, стронциевые и циркониевые стекла, оксид

алюминия, гидроксиапатит и некоторые другие неорганические соединения. На сегодняшний день улучшение рабочих характеристик и физических свойств композитов, происходит, главным образом, за счет изменения наполненности и размеров частиц наполнителя [5]. Поскольку при полимеризации материала, усадке подвергается исключительно полимерная матрица, а объем наполнителя остается неизменным, за счет этого можно снизить общую величину усадки с 10–20%, ненаполненной матрицы до 2–3%. Межфазный слой надежно обеспечивает связь наполнителя с полимерной матрицей. Снижение водопоглощения материала, повышение прочности и износостойкости объясняется повышенной адгезией материала к стенкам ткани зуба [2].

Композиты можно разделить по нескольким критериям: по размеру частиц наполнителя, по составу полимерной матрицы, по типу полимеризации.

По размеру частиц наполнителя композиты бывают:

- макронаполненные (8–12 мкм и более) – эти композиты являлись так называемыми родоначальниками класса. Они имели хорошие физические свойства, но обладали низкой стойкостью к абразивному износу. Шероховатость поверхности реставрации сопровождалась выраженным стиранием эмали зуба. Цветостабильность и процесс полирования напрямую зависели от больших размеров частиц наполнителя. Учитывая эти недостатки, макронаполненные материалы теряют свою актуальность на сегодняшний день [2].
- микронаполненные (0,01–0,1 мкм) появились благодаря новой технологии плазменного разложения кремниевой кислоты, что позволило получить частицы неорганического наполнителя для создания микронаполненных композитов. Их главным преимуществом является полируемость и длительное сохранение блеска поверхности после реставрации. Но, эти материалы обладали определенной полимеризационной усадкой, что связано с невозможностью вводить микронаполнители с высокой концентрацией.

Чтобы решить эту проблему, производители начали использовать предварительно полимеризованные микронаполнители. Это позволило повысить общую концентрацию наполнителей (с 20 до 55 объемных %), а также улучшить основные механические характеристики. Однако такие композиты уступают по некоторым параметрам другим материалам: они имеют недостаточную механическую прочность, не обладают рентгеноконтрастностью, имеют высокий коэффициент водопоглощения и теплового расширения.

- гибридные (0,01–10 мкм) – такие композиты содержат частицы разных размеров. Усовершенствование технологии измельчения неорганического наполнителя способствовало созданию гибридных композитов. Такая технология, наряду с минимизацией размера частиц, обеспечивает придание им формы близкой к сферической [6].

- нанокомпозиты (1–100 нм) – класс реставрационных материалов, содержащий в своем составе новый вид неорганического наполнителя, величина частиц которого порядка нанометра. Нанокомпозиты состоят из частиц кремниево-циркониевого наполнителя, имеющего сферические формы, размеры которых от 1 до 100 нм. При увеличении наполненности композита улучшаются физические свойства материала, снижается полимеризационная усадка (1,5–2,3 %). Они легко и быстро полируются до «сухого» зеркального блеска, который сохраняется в течение длительного времени [2].

По составу полимерной матрицы можно разделить на:

- метакрилатные олигомеры. Альтернативные поиски замены амальгамы, которая является одним из лучших материалов для реставрации жевательных зубов, привели к созданию наполненных композитов (80 масс.%), обладающих повышенной прочностью и устойчивостью к истиранию. Характерная форма наполнителя обеспечивает более прочное соединение с органической матрицей, содержащей многофункциональные мономеры. Композиты характеризуются низким показателем истирания -

1,6–2,0 мкм за год и имеют полимеризационную усадку 1,6–1,8 %. Высокий уровень наполненности композитов ухудшает эстетические характеристики готовых реставраций. Кроме этого, они с трудом адаптируются к стенкам полости, в результате чего на границе «композит – зуб», возможно образование пустот. Еще одним недостатком является плохое смачивание поверхности. Менее наполненные модификации традиционных композитов – называются текучими композитами. Содержание наполнителя в материалах составляет 53–68 % по весу, но они характеризуются значительной полимеризационной усадкой (до 5 %), тем самым, уступают традиционным композитам по показателям прочности и износостойкости [2].

- Метакрилатные олигомеры модифицированные кислотными группами – компомеры. Такие композиты отражают в себе свойства композиционных материалов и стеклоиономеров. Они представляют собой систему, в которой модифицирован как наполнитель, так и полимерная матрица. Если их сравнивать с традиционными композитами, то можно обнаружить недостаток: относительно высокое водопоглощение, которое приводит к ухудшению эстетических характеристик.

- силсесквиоксанные олигомеры – ормокеры. *Ормокерами* называют гибридные органо-неорганические материалы стоматологического назначения. Основная цель разработки таких полимеров заключалась в уменьшении полимеризационной усадки, увеличении твёрдости и цветостабильности, также в улучшении биосовместимости, абразивной стойкости, краевой адаптации, полируемости. Другое название ормокеров – органически модифицированная керамика. Они представляют собой трехмерно сшитые сополимеры, основой которых являются полимеризуемые мономеры, содержащие силоксановые группы. Такие композиты и стоматологические материалы на их основе, были предложены Fraunhofer Silicate Research Institute (Wurzburg, Germany). Название “Ormocer” – это торговая марка компании Fraunhofer Gesellschaft (FHG). Первый стоматологический материал на основе ормокеров был Definite®-ОМС

компании Degussa Dental (Германия). Вторым стоматологическим материалом стала Admira VOCO (Германия) [3].

Разработка «ормокеров» была начата в 90-х гг. XX ст. в Фраунхофер-институте (г. Вюрцбург, Германия). Непрерывные работы исследователей в этом направлении привели к появлению целого класса материалов для реставрации зубов. Наполнителем в таких композитах используется бариевое стекло (со средним размером частиц 1,8 мкм) и модифицированный фторапатит. Степень наполненности составляет 78–80%. Главное отличие такого класса материалов – наличие неорганической составляющей в полимерной матрице. Основные превосходства ормокеров – это более высокая биологическая совместимость, которая определяется сочетанием составляющих органической и неорганической природы в матрице материала, также низкая усадка (1,88 %), достаточная механическая прочность, износостойкость, положительные эстетические характеристики. Эти характеристики позволяют использовать их как универсальный материал для реставраций фронтальных и жевательных зубов [2].

- Олигомеры с раскрытием кольца – силораны. Главная проблема всех композиционных материалов – это полимеризационная усадка, которая представляет собой необратимое уменьшение объема материала за счет образования внутренних химических связей в процессе полимеризации. Причинами полимеризационной усадки являются:

- микроподтекание;
- краевое окрашивание;
- вторичный кариес;
- микротрещины эмали;
- послеоперационная чувствительность [2].

Состав полимерной матрицы очень сильно влияет на полимеризационную усадку, поэтому модификация ее состава играет крайне важную роль в развитии современных композиционных материалов. Силораны являются совершенно новым классом материалов в стоматологии.

Название происходит от химических соединений в их составе: силоксанов и оксиранов. Силоксаны широко применяются в промышленности и обладают хорошей гидрофобностью. Оксираны имеют низкую усадку и высокую стабильность к воздействию различных факторов. При сочетании этих двух компонентов обеспечивается придание необходимых свойств композиту - биосовместимость, гидрофобность, низкая усадка [5].

По типу полимеризации: композиты химического отверждения (самоотверждаемые материалы), композиты светового отверждения (светокомпозиты, фотокомпозиты, гелеокомпозиты) и композиты смешанного типа полимеризации.

Химически отверждаемые стоматологические композиты – это системы типа "паста-паста" или "порошок-жидкость". Полимеризация (отверждение) таких композитов происходит за счет взаимодействия (после смешивания исходных компонентов) амина и перекиси бензоила, в результате образования свободных радикалов. Количество иницирующих компонентов, температура и присутствие ингибиторов напрямую влияют на скорость отверждения материала. Основным преимуществом таких стоматологических композитов является равномерное отверждение независимо от глубины полости и размеров пломбы.

Стоматологические композиты светового отверждения – это однокомпонентная исходная форма (паста или жидкотекучий материал). В качестве инициатора полимеризации (отверждения) используется вещество способное поглощать свет, его еще называют фотоинициатор. Самый распространенный – камфорохинон, он имеет максимальный спектр поглощения – 475 нм, и при поглощении света с длиной волны 400–500 нм образует свободные радикалы. Композиты светового отверждения не требуют смешивания (они представляют собой однородную пасту), что позволяет вплоть до светового отверждения провести моделирование пломбы. Отсутствие химически активных добавок (аминов) придает им цветоустойчивость и эстетичность. При этом необходимо учесть, что

степень и глубина полимеризации могут быть неоднородны и, в первую очередь, зависят от прозрачности и цвета композита, а также мощности источника света. Поэтому стоматологи производят послойное нанесение и отверждение стоматологического композита, что позволяет уменьшить усадку и напряжение в матрице, и более точно подобрать цвет пломбы при реставрации [6].

1.2 Основы адгезионной техники при реставрации зубов

Соединение реставрационных материалов с твердыми тканями зуба осуществляется, в первую очередь, за счет механической задержки с участием микроскопических пор и шероховатостей на их поверхности [7]. Различие анатомического строения эмали и дентина зуба является основной проблемой обеспечения эффективной адгезии. Создать микронеровности на поверхности зуба очень просто - достаточно обработать эмаль фосфорной кислотой, что приведет к образованию шероховатостей. В процессе протравливания поверхность эмали приобретает свойства, которые повышают эффективность и качество ее последующего смачивания компонентами адгезивной системы [2]. Дентин имеет гетерогенную структуру, основной особенностью которой является наличие дентинных канальцев, простирающихся вплоть до пульпы зуба. Композиты являются гидрофобными материалами. Межклеточная жидкость, заполняющая дентинные канальца, придает им определенную гидрофильность, что препятствует формированию прочного адгезивного соединения с материалами. Поэтому, чтобы обеспечить эффективную адгезию к дентину, необходимо применять гидрофильные праймеры. Основным момент в процессе сцепления композита и дентина – это так называемый смазанный слой, который появляется после препарирования дентина. Он состоит из частиц гидроксиапатита, разрушенных отростков одонтобластов, денатурированных коллагеновых волокон, микроорганизмов, компонентов ротовой жидкости [8]. Закупоривая дентинные канальцы и покрывая дентин,

он проникает на глубину 2–6 мкм, где происходит образование пробки, которая в дальнейшем препятствует движению дентинной жидкости, тем самым предотвращая повышенную чувствительность дентина. Таким образом, смазанный слой выполняет функцию, как защитного барьера, так и протектирующего анти-контакта пломбировочного материала с тканями зуба. По этой причине, в настоящее время, четко определились два основных класса адгезионных систем, отличающихся по принципу растворения смазанного слоя: с использованием техники тотального протравливания или самопротравливающих мономеров [8]. Техника тотального протравливания заключается в удалении смазанного слоя, на который воздействуют фосфорной кислотой в концентрации 20–40 %. Кислоту и образовавшиеся в процессе протравливания нерастворимые преципитаты удаляют при промывании полости водно-воздушным потоком под давлением. При воздействии кислоты на поверхность дентина, кроме растворения смазанного слоя, также происходит процесс его деминерализации. Растворение кристаллов гидроксиапатита и обнажение коллагеновых волокон происходит на внутренней поверхности дентинных канальцев и вокруг них [2], создаются благоприятные условия для микромеханического сцепления адгезивной системы с коллагеновой матрицей. Для проникновения внутрь пространственной структуры обнаженных коллагеновых волокон используется праймер, основными компонентами которого являются гидрофильные мономеры (4-МЕТА, НЕМА, РЕНТА и другие) [9]. При дальнейшем нанесении к значительному улучшению ее смачивания приводит обработка поверхности дентина праймером. Соединение композита с протравленной или обработанной праймером поверхностью дентина обеспечивается благодаря применению адгезива. Проникновение гидрофобных органических смол (БИС-ГМА, УДМА, ТЕГДМА) в слои деминерализованного дентина, которые были обработаны праймером, приводит к образованию гибридного слоя, а просачивание его в открытые дентинные канальцы к образованию так называемых полимерных «пробок»,

благодаря чему обеспечивается надежная герметизация после процесса полимеризации адгезива.

По назначению адгезивные системы делятся на:

- эмалево – дентинные (позволяют фиксировать к зубу светоотверждаемые материалы);
- универсальные (предназначены для обеспечения адгезии к зубу световых, химически отверждаемых и материалов двойного отверждения);
- многофункциональные (обеспечивают адгезию к тканям зуба композитов, керамики, амальгамы, сплавов благородных и неблагородных металлов).

На сегодняшний день стоматологам предлагается широкий выбор самых разнообразных адгезивных систем, из чего можно сделать вывод о том, что идеальная адгезивная система, обеспечивающая высокую прочность и долговечность, еще не создана [10].

Кроме того, от состава полимерной матрицы напрямую зависят свойства композита: прочность, тепло- и влагостойкость, устойчивость к действию агрессивных сред. Полимерные матрицы представляют собой двух- или многокомпонентные системы, состоящие из олигомеров и отвердителей, инициаторов, катализаторов и ускорителей отверждения. С целью придания необходимых технологических и эксплуатационных свойств, в полимерную матрицу могут быть добавлены растворители, красители, пластификаторы, стабилизаторы и другие компоненты [2].

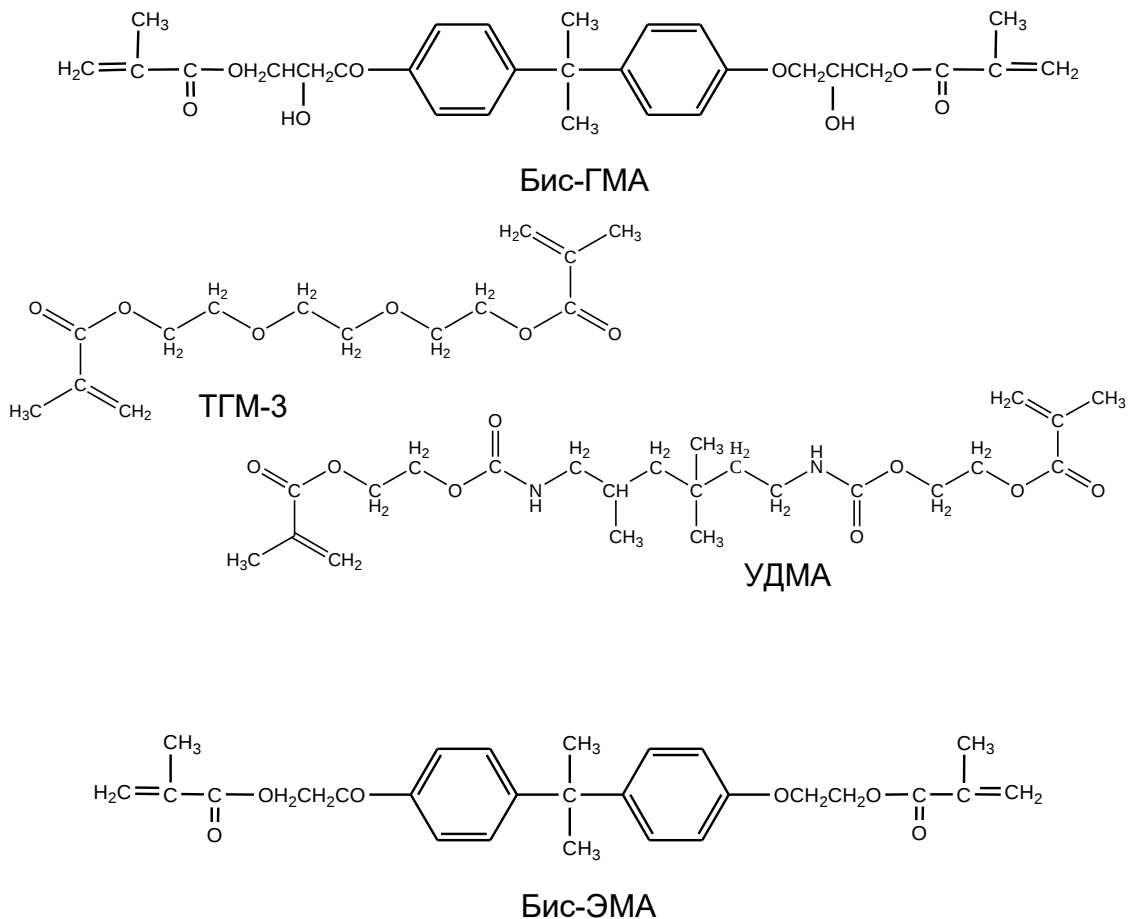
1.3 Олигомерные композиции, используемые при производстве стоматологических композитов.

Стоматологические композиты, применяемые сегодня для реставрации и восстановления анатомических форм зубов, представляют собой сложные наполненные олигомерно-мономерные системы. Основным компонентом большинства из них является, давно известный всем, мономер – 2,2-бис-[4-(2-гидрокси-3-метакрилоилокси-пропил)фенил]пропан (Бис-ГМА), а также этоксилированный

Бис-ГМА,

1,6-бис-[2-

метакрилоилоксиэтоксикарбониламино]-2,4,4-триметилгексан (УДМА), додека-диолдиметакрилат (Д₃МА), триэтиленгликоль диметакрилат (ТГМ) и другие [11]. Радикальная полимеризация мономеров приводит к образованию трехмерносшитой сетки:



Основная причина широкого использования мономера Бис-ГМА заключается в его низкой полимеризационной усадке, которая составляет около 7%, также в его быстром отверждении по принципу свободно-радикального инициирования. Отвержденные композиты на основе Бис-ГМА имеют хорошие механические характеристики. Однако с учетом всех положительных сторон этого мономера имеется ряд недостатков, таких как высокая вязкость (500-800 тыс МПа·с при 23⁰С), достаточно низкая конверсия двойных связей при полимеризации, а так же склонность готовых материалов к хрупкости [11]. Бензольные кольца, составляющие его жёсткий центр, мешают произвольному вращению двух метакриловых групп, которые расположены по концам цепи молекулы. В то время как эти характеристики

важны при получении жёстких сшитых полимеров, они ограничивают степень конверсии двойных связей. На основании анализа литературных данных установлено, что только одна из метакрилатных групп принимает участие в полимеризации. Учитывая, что бис-ГМА обладает довольно высокой вязкостью, его необходимо было разбавить более низкомолекулярным мономером (например, ТГМ-3) [12-14]. Однако есть более реакционноспособный мономер - уретандиметакрилат (УДМА), он имеет значительно более низкую вязкость (5000-10000 МПа·с) чем Бис-ГМА, и способен частично или полностью заменить бис-ГМА. Asmussen и Peutzfeldt, изучив свойства композитов, состоящих из 78 масс.% наполнителя, полимерная матрица которых содержала в себе такие мономеры, как бис-ГМА/УДМА/ТГМ, выяснили, что прочность при диаметральной разрыве стала больше с увеличением количества ТГМ и УДМА [15-16]. Отмечалось увеличение прочности на изгиб, что было связано с ростом количества УДМА, но с увеличением количества ТГМ этот показатель уменьшался. Модуль упругости становился меньше с добавлением УДМА, содержание же ТГМ никак не влияло на этот параметр. Максимально высокий модуль упругости преобладает у композита, в составе полимерной матрицы которого Бис-ГМА/ТГМ-3 находится в массовом соотношении равном 1:1. Самым прочным оказался композит, содержащий в составе полимерной матрицы УДМА/ТГМ-3 в соотношении 7:3 по массе.

Варьируя соотношение олигомеров и мономеров, которые содержат полимерные связующие системы, можно видоизменять физико-химические свойства композиционных материалов: вязкость, водопоглощение, реакционную способность, полимеризационную усадку, набухание и другие. Исследования показали, что полимеризационная усадка с использованием мономера Бис-ГМА и УДМА в два раза меньше относительно ТГМ-3 (таблица 1).

Таблица 1 – Зависимость полимеризационной усадки $V_{п}$, % композитов от природы и соотношения компонентов в матрице

Мономер	Мп, г/моль	Вязкость при 23 ⁰ С, Па·с	Плотность, г/см ³		$V_{п}$, %
			мономера	полимера	
ТГМ-3	286	0,100	1,073	1,251	-13,3
УДМА	470	5-10	1,114	1,189	-6,1
Бис-ГМА	512	500-800	1,150	1,223	-5,9

Учитывая полученные данные, на следующем этапе поднимался вопрос о необходимости совершенствования состава полимерной матрицы композитов. Однако, стало ясно, что улучшение необходимо было направить на снижение различий физико-механических и химических свойств композита и ткани зуба, чтобы попытаться создать в завершении единую систему зуб-пломба. Анализируя данные, предоставленные литературными источниками, стало возможным создать модель, способную отразить влияние физико-химических характеристик стоматологического композиционного материала при его полимеризации на клинические свойства пломбировочного материала, которая представлена в таблице 2.

Таблица 2 – Влияние физико-химических характеристик на клинические свойства композитов

Физико-химические свойства композита	Клинические свойства композита
Низкая объемная усадка.	Легкость при установке пломбы и отсутствие краевых щелей.
Быстрая полимеризация.	Мало времени для отверждения.
Температура стеклования выше 60 ⁰ С и отсутствие водопоглощения полимера.	Долговечность пломбы.
Стойкость в условиях ротовой полости.	Отсутствие сложностей при отверждении композита в полости рта.
Стабильность при хранении в присутствии наполнителей	Воспроизводимость восстановлений зуба при пломбировании.
Высокая свето- и цветостабильность полимера.	Сохранение эстетики пломб на долгий срок.
Низкая токсичность, отсутствие мутагенности и канцерогенности.	Риск для здоровья пациента и врача на минимальном уровне.

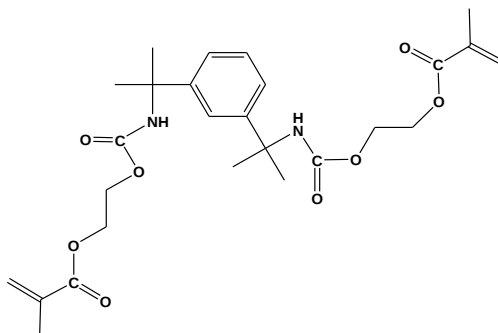
Из выше изложенного следует, что разработки новых синтезов олигомеров или улучшение уже синтезированных, а также использование различных комбинаций олигомеров и мономеров, позволяет улучшить физико-химические характеристики (полимеризационная усадка, коэффициент термического расширения, водопоглощение, водорастворимость и др.) стоматологических композиций и достигнуть высоких клинических свойств материала.

Разработки по усовершенствованию составов полимерных стоматологических композитов ведутся в направлении минимализации полимеризационной усадки, повышения биосовместимости и адгезии к тканям зуба, улучшению долговечности и технологичности их применения. Максимальные характеристики достигаются путем использования заведомо новых полимеров, олигомеров и мономеров в составе полимерной матрицы стоматологических композитов, а также наполнителей с наночастицами. На сегодняшний день клиническая практика ставит все более высокие требования к полимерным восстановительным композиционным материалам. Повышаются требования к олигомерам, входящим в полимерную матрицу композитов.

1.4 Виды модификаций полимерной матрицы стоматологических композиций

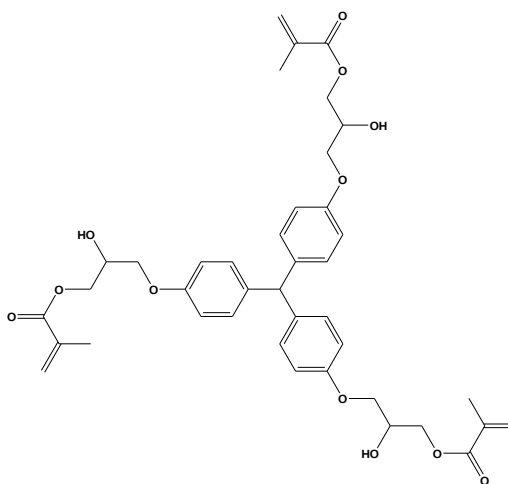
Подбор мономеров для замены высоковязкого Бис-ГМА привел к тому, что стало необходимым синтезировать уретанметакрилаты с различным строением, которые можно было получить взаимодействием доступного α, α', α' -тетраметил-мета-ксилилендиизоцианата (ТМКДИ) с β -гидроксиэтилметакрилатом (ГЭМ) или 2-гидроксипропил-метакрилатом и диметакрилатом глицерина. Moszner с коллегами получили уретанметакрилаты, которые были способны объединить преимущества алифатических (обладающих низкой способностью к обесцвечиванию) и ароматических (обладающих достаточной жесткостью) диизоцианатов. Было

установлено, что метакрилаты на основе ТМКДИ обладают достаточно близкими с Бис-ГМА свойствами [17].



$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетраметил-мета-ксилилендиизоцианат (ТМКДИ)

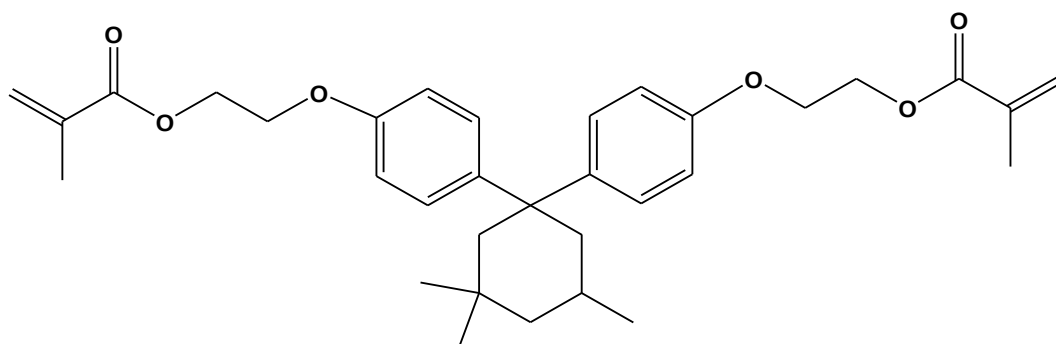
С помощью реакции триизоцианатоизоцианурата с мономерами, содержащими одну или более гидроксильных групп [18], были синтезированы и нашли применение в стоматологии карбомоилизоциануратные смолы. Для композитов с маленькой усадкой, реакцией трифенилметантриглицидилового эфира с метакриловой кислотой в присутствии катализатора 4-(диметиламино)пиридина [19], был получен Трис[4-(2'-гидрокси-3'-метакрилоилоксипропокси)фенил]метан (ТТЭМА) (трехфункциональный сшивающий агент):



ТТЭМА

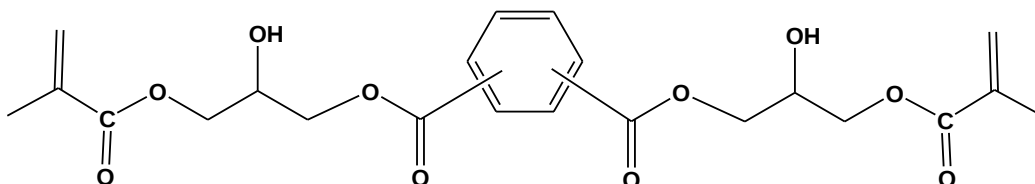
Методом этоксилирования или пропоксилирования поли(изопропилидендифенольной) смолы с дальнейшей частичной этерификацией метакрилоилхлоридом [20] были получены олигомеры широкой функциональности, имеющие большую молекулярную массу.

Используя в качестве основы аддукт 3,3,5-триметилциклогексан-1-он и фенол с последующим взаимодействием с 2-гидроксиэтилметакрилатом [21], были получены различные бисфенолы диметакрилатов, которые обладали жесткой гидрофобной структурой строения. Ниже представлена структура такого диметакрилата:



Диметакрилат на основе 3,3,5-триметилциклогексана-1-он и фенола

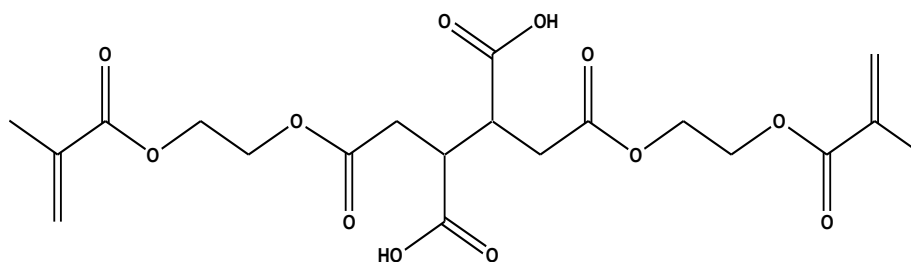
Для замены Бис-ГМА, взаимодействием глицидилметакрилата с фталевой, изофталевой и терефталевой кислотами, были синтезированы дифункциональные сшивающие агенты [22]:



Диметакрилаты на основе аддуктов глицидилметакрилата с изомерными фталевыми кислотами

1.5 Адгезионно-активные олигомеры стоматологического назначения

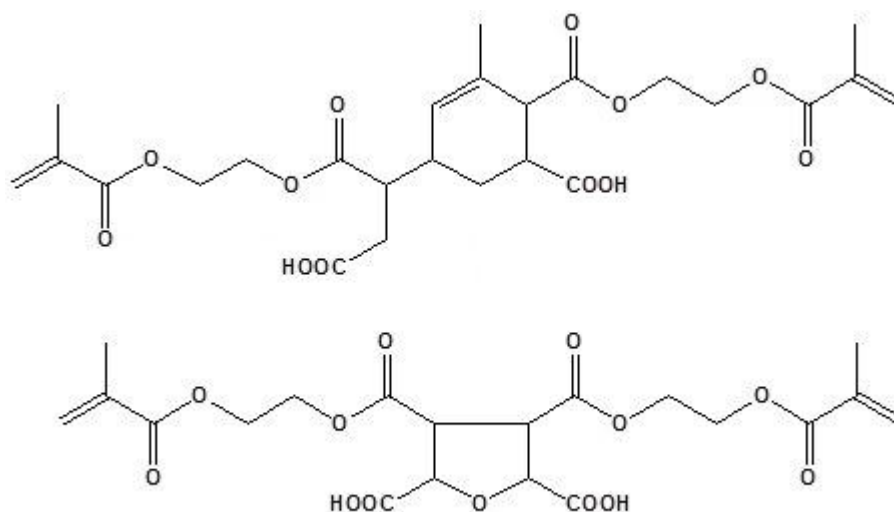
Для группирования наиболее идеализированных свойств стоматологических композитов (механические показатели, простота клинического применения, гидрофобность) и стоматологических стеклоиономерных цемента (низкая полимеризационная усадка, высокая адгезия к тканям зуба, фторовыделение) были синтезированы модифицированные композиты, в состав которых входили кислотные метакриловые мономеры, армированные силанизированными наполнителями на основе Ca-, St- или Ba-алюмофторсиликатных стекол. Родоначальником этих материалов был «Dyract», который предложили разработчики компании Dentsply [23]. Его полимерная матрица содержала продукт реакции двух молей 2-гидроксиэтилметакрилата с бутан-1,2,3,4-тетракарбоновой кислотой, (в дальнейшем, получивший название мономер ТСБ) [24]:



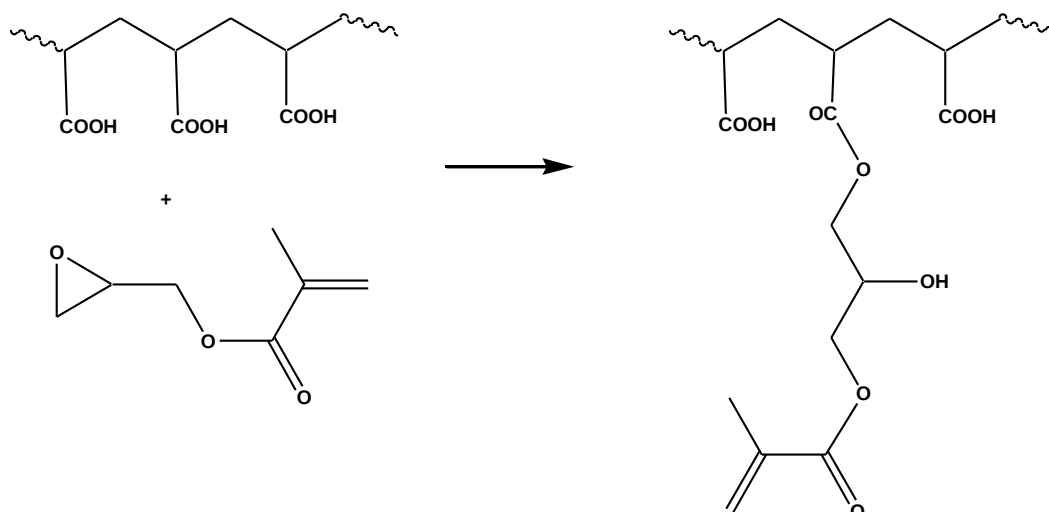
Мономер ТСБ

Содержащиеся в молекуле кислотные и метакриловые группы определяли общую структуру используемых мономеров для модификации композитов.

Также зарекомендовали себя диметакрилаты циклоалифатических и гетероциклических тетракарбоновых кислот и олигомерная поли(акриловая кислота) (ПАК), модифицированная глицидилметакрилатом [18,25]:



Циклоалифатические и гетероциклические карбокси-содержащие диметакрилаты



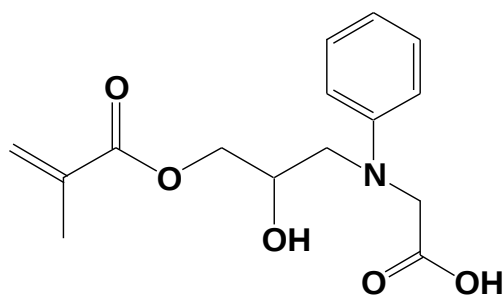
Получение ПАК, модифицированной глицидилметакрилатом

Использование таких модификаторов в получении композитов стоматологического назначения увеличивает адгезионные показатели к твердым тканям зуба, но при этом происходит уменьшение прочности при изгибе и при сжатии, что происходит по причине водоинициируемого разложения на границе раздела полимерная матрица – наполнитель.

Чтобы повысить адгезионные показатели к твердым тканям зуба, ученые стали использовать различные полифункциональные мономеры.

Исследователи компании Gebr. deTreyAG в 1949 году [18] заявили и запатентовали диметакрилат глицерофосфорной кислоты, ди- и три-метакрилаты глюконовой кислоты, в качестве одного из таких мономеров.

В современных модифицированных стоматологических композитах использовались мономеры, повышающие показатели прочности к твердым тканям зуба. Поиски синтеза наиболее подходящих мономеров не теряли своей актуальности. В 1965г. Bowen решил использовать полученный им поверхностно-активный мономер, который был достаточно совместим с тканями зуба, - НФГ-ГМА. Этот мономер был получен в результате реакции N-фенилглицина (аминокислоты) и глицидилметакрилата [26]:



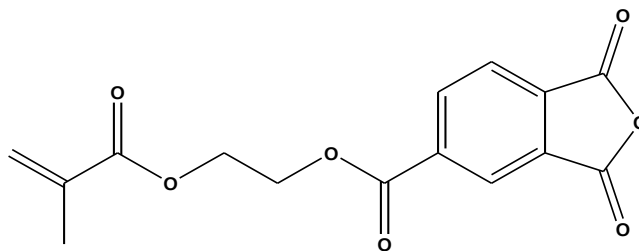
НФГ-ГМА

Преимуществами такого мономера были хелатные взаимодействия функциональных групп мономера с ионами кальция тканей зуба. С использованием этого мономера уменьшились показания водопоглощения и увеличились прочностные характеристики материалов с твердыми тканями зуба.

Исследователь Nobio Nakabayashi [27, 28] описал реакцию взаимодействия β -гидроксиэтилметакрилата (ГЭМ) с ангидридом тримеллитовой кислоты, полученный мономер назвали 4-META.

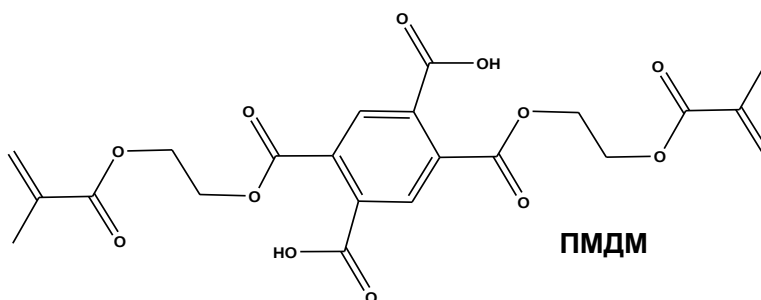
Использование 4-META, MMA и иницирующих компонентов на основе трибутилбората, позволило разработчикам создать материал «Super-Bond», обладающий высокими адгезионными показателями к твердым тканям зуба, успешно используемый уже на протяжении двадцати лет в стоматологической практике. Он применяется для надежного сцепления

твердых тканей зуба и костных тканей с композиционными, керамическими и металлическими материалами.



мономер (4-МЕТА)

В этом же году группа разработчиков, которую возглавлял доктор Bowen, изобрела еще одну адгезионную систему, основой которой стали мономеры НФГ-ГМА и кислотный ПМДМ, являющийся продуктом реакции пиромеллитового диангидрида и ГЭМ [29]. Такая система значительно увеличила показатели адгезионных характеристик между зубом и композиционным материалом. Она была основана на ступенчатом использовании водно-кислотных оксалатов металлов, далее ацетоновых растворов НФГ-ГМА или НТГ-ГМА (продукт реакции N-толилглицина и глицидилметакрилата) и раствора ПМДМ в ацетоне.



Продукт реакции пиромеллитового диангидрида и ГЭМ

Однако, на сегодняшний день остается еще достаточно много проблем в области адгезионной техники – это низкая биосовместимость, биоактивность, стабильность при хранении, связь с эмалью и дентином, чувствительность к способам применения, понижение прочностных показателей с течением времени.

Учеными компании IvoclarAG были получены фосфоновые кислоты с полимеризуемыми метакрилатными или метакриламидными группами [30-33]. В источниках [30, 31] были описаны взаимодействия этил- α -хлорметилакрилата с гидроксиалкил-фосфонатами и последующий гидролиз до фосфоновокислых α -метилзамещенных акрилатов, в результате синтеза которых получены акриловые мономеры. 2-(дигидроксифосфорил)-этилокси- α -метилзамещенные метакриловых кислот были получены на основе гидролиза этил-2-[4-(дигидроксифосфорил)-2-окса-бутил]-акрилата [32].

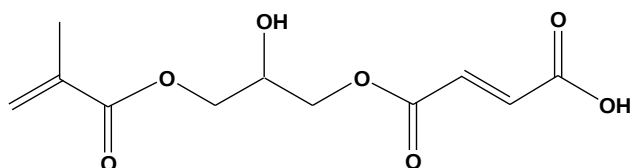
Метакрилонитрило- или N,N-диэтилметакриламидо-фосфоновые кислоты синтезировали либо взаимодействием α -хлорметакрилонитрила с гидроксиалкилфосфонатами, либо реакцией аминолита 2-[4-(дигидроксифосфорил)-2-окса-бутил]-акриловой кислоты и дальнейшим гидролизом с образованием фосфоновой кислоты. Вместе с акрированными фосфоновыми кислотами использовали сшивающие мономеры, основой которых были бис-метакриламиды. Материалы на основе таких мономеров имели большую гидролитическую стабильность при хранении [33].

Изучались новые биосовместимые аминокислотные мономеры, такие как N-метакрилоилглутаминовая кислота, метакрилоил-5-аминосалициловая кислота, N-метакрилоил глицин, N-метакрилоил-омега-аминокислота и другие. Bowen и исследователи синтезировали новый адгезионный мономер, полученный в результате взаимодействия глицидилметакрилата с натриевой солью N-(3,5-диметилфенил)аланина [34].

Гидрофильные метакриловые мономеры имеют лучшую биосовместимость и низкую токсичность, что нельзя сказать об акрилатах той же структуры.

Вещества, имеющие большую молекулярную массу, считаются менее опасными, однако, в их могут присутствовать примеси исходных компонентов, которые способны представлять большую опасность. Учитывая

различия в химической структуре компонентов восстановительных материалов, можно заранее определить осложнения при их использовании. Так, например, гидрофильные мономеры, олигомеры и их композиции, имеющие большое количество реакционноспособных групп (карбоксильных, гидроксильных, аминных), способны реагировать как с функциональными NH_2 - и OH - группами коллагеновых волокон, так и с ионами гидроксиапатита во влажной среде полости зуба, например мономер, получаемый реакцией глицидилметакрилата с этилендикарбоновой кислотой:

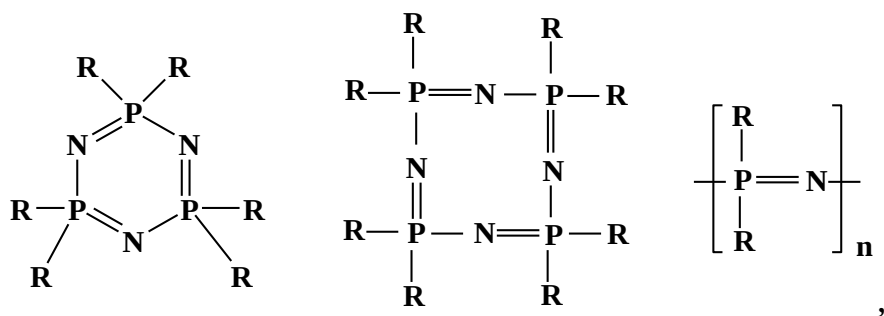


Продукт реакции 2- глицидилметакрилата с этилендикарбоновой кислотой

На сегодняшний день наиболее перспективными мономерами для синтеза гидрофильных функциональных мономеров стоматологического назначения являются глицидилметакрилат, метакрилаты глицерина и гидроксиалкилметакрилаты.

1.6 Олигофосфазены, используемые в стоматологии

В последнее время в стоматологии широко применяют соединения с химической структурой, основанной на повторяющихся $(-\text{P}=\text{N}-)_n$ звеньях в циклических производных и в высокомолекулярных с n более 1000:

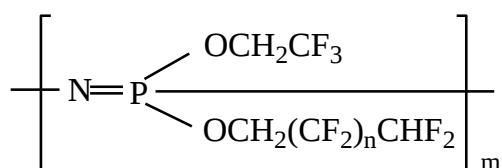


где R= галоген или органический радикал.

Представляется возможным защитить поверхность эмали или дентина от пагубного воздействия микроорганизмов и органических кислот, которые способны разрушить минеральную составляющую тканей зуба, нанесением полимерного геля, основой которого является вода.

Гарантией длительного терапевтического эффекта является особая реакция линейных алкоксифосфазенов с гидроксиапатитом зубных тканей, за счет кислотно-основного взаимодействия РОН-групп, кроме этого возможно снизить реакцию зуба на кислое, сладкое, горячее, холодное. Также такие полимеры имели высокую биосовместимость с тканями зуба.

В 1982г. Gettleman L. [35] возглавил группу, с которой он разработал стоматологический подкладочный материал для зубных протезов, главными составляющими которого были метакриловые олигомеры и полифторалкоксифосфазен:

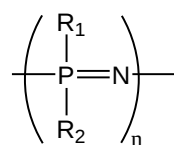


где n — целое число 3,5,7,9,или 11;

m — целое число от 10 до 50 тыс.

Материал достаточно хорошо полимеризовался при температуре 100°C и имел довольно высокую твердость и эластичность.

Разработчики патента [36] модифицировали адгезионную композицию фторсодержащим фосфазеновым мономером, формула которого представлена ниже:



в которой n — целое число 3 или 4,

R₁ - атом фтора,

R₂ - ненасыщенный органический радикал.

Такой мономер обладал способностью к гомо - и сополимеризации с раскрытием двойной связи. Причем предпочтение отдается шести- и восьмичленным циклическим соединениям следующих формул:



где n — целое число от 1 до 5,

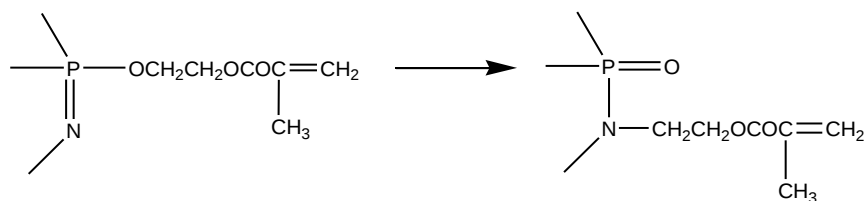


где m — целое число от 1 до 7.

Использованные в составе стоматологических материалов фторсодержащие циклофосфазеновые мономеры значительно повысили адгезионные показатели композиций, а увеличение выделения ионов обеспечили материалу эффект защиты от кариеса. Было замечено, что вместе с описанными выше показателями улучшилась и их биосовместимость с тканями зуба.

Пента- и гексаэтилметакрилатные производные циклотрифосфазена, синтезированные по реакции взаимодействия гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) с β -гидроксиэтилметакрилатом в присутствии пиридина, использовались как эффективные модификаторы полимерных композиций восстановительных стоматологических материалов [37].

Однако алкокси-производные ГХФ с карбоксильной группой в β -положении, оказались нестабильными веществами, и были склонны к фосфазен-фосфазановой перегруппировке, что в итоге приводило к разрушению фосфазенового цикла:



Разработанный композиционный материал, в состав которого входил поли(бис-карбоксилатфенокси)фосфазен и гидроксиапатит [38,39], обладал

физико-механическими характеристиками наиболее приближенными к твердым тканям зуба. Это еще раз доказало, что использование производных алкоксифосфазенов является перспективным направлением для получения новых стоматологических полимерных композиций.

Изменяя соотношение исходных компонентов, можно корректировать химические, физические и механические свойства сополимеров [40-43]. Поэтому получение смешанных и привитых сополимеров полифосфазенов можно использовать как способ комбинирования свойств обеих систем и создавать новые сочетания свойств.

Линейные полимеры с концевыми функциональными группами обеспечивают поиски новых методов для синтеза широкого ряда блок- и привитых сополимеров [44], включая такие, которые содержат полифосфазены. Реакционноспособные концевые группы этих полимеров, позволяют использовать их для сополимеризации с другими мономерами или как связующие группы, которые способны реагировать с другими полимерами [45-48].

Можно сделать вывод, что получение олиго- и полимерных фосфазеновых производных, с различными функциональными группами является важным и перспективным направлением в разработке новых полимерных материалов с улучшенными свойствами.

1.6.1 Органофосфазены

Учитывая гидролитическую нестабильность многих галогенфосфазенов, применяют алкокси- или арилоксипроизводные, которые можно синтезировать при взаимодействии соответствующих галогенфосфазенов со спиртами, фенолами и их алкоголятами и фенолятами, и в дальнейшем использовать в качестве наиболее приемлемого и подходящего предмета для установления зависимости между строением и свойствами этого класса веществ. Используя реакции замещения из хлорфосфазенов, синтезируют почти все другие фосфазены.

На схемах 1 и 2 показано, как можно получить различные классы макромолекул. Каждый из классов имеет свои особенные физические и химические свойства, обусловленные типом и свойствами заместителя.

Роуз в 1968 году [49] описал, что введение двух или более различных заместителей в одну и ту же фосфазеновую структуру дает вспомогательные реакционные возможности для полиорганосфазенов (ПОФ), что в результате приводит к получению фосфазенов со смешанными заместителями.

Изменяя макромолекулы фосфазенов, синтезированных взаимодействием полидихлорфосфазена с ди- или полифункциональными реагентами, иногда с защитой функциональных групп, можно получать фосфазены с различными функциональными группами.

Схема 1

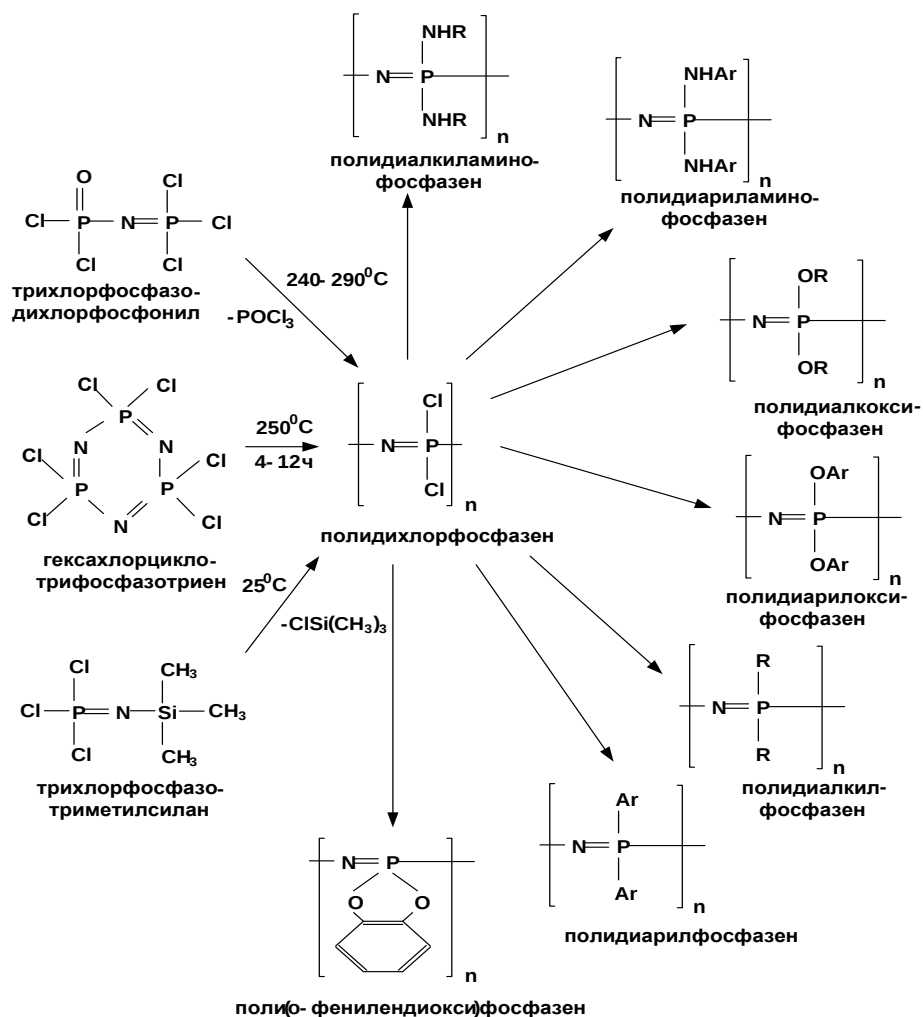
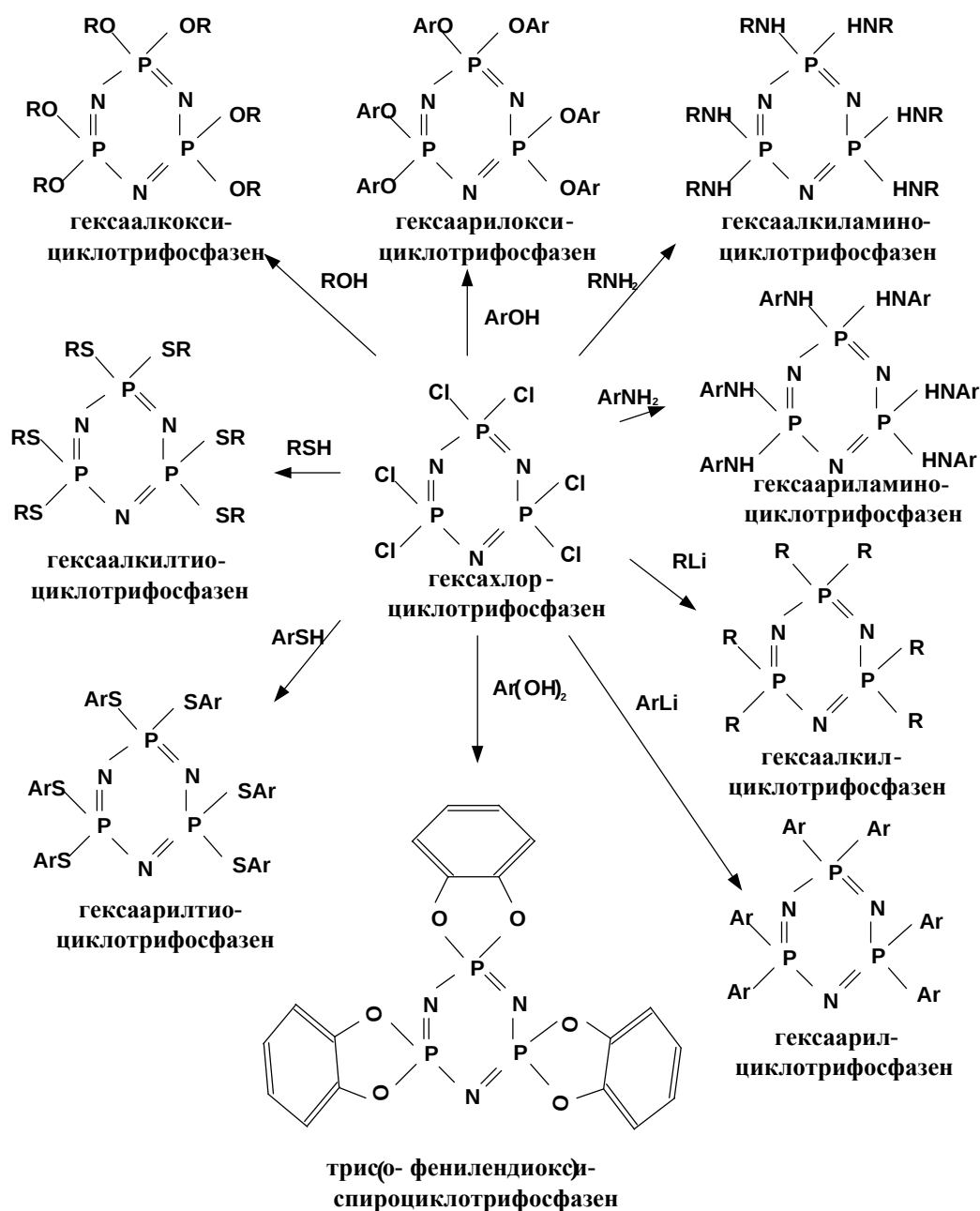


Схема 2

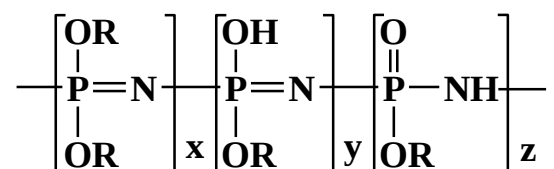


1.6.2 Линейные производные фосфазенов

Из-за повышенной активности атомов хлора в линейных маслообразных олигомерах происходит их быстрая гидролизация на воздухе, поэтому алкоголиз таких олигомеров изучался недостаточно широко. Они способны реагировать при комнатной температуре со спиртами с

образованием смеси кислых алкоксифосфазенов и хлорфосфазенов, могут даже образовываться полифосфоновые кислоты.

Алкоголиз смеси линейных хлорфосфазенов, имеющих средний коэффициент полимеризации $10 \div 11$, высшими спиртами приводит к образованию смеси веществ, общая формула которых [50]:

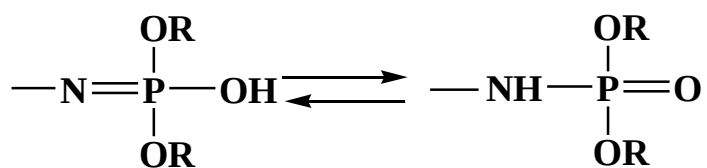


Такие алкоксифосфазены синтезируют взаимодействием спиртов в присутствии пиридина или третичных аминов с линейными полидигалогенфосфазенами. Происходит неполная деполимеризация, с образованием алкоксифосфазенов общей формулой $[\text{N}=\text{P}(\text{OR})_2]_x[\text{NPO}]_y$.

Исследования Беке Геринга и Коха доказали, что в результате реакции алкоголиза полимерных хлорфосфазенов с метилатом натрия образуется метоксифосфазен такой же степени полимеризации [51]. При этом взаимодействие трет-бутилата натрия с теми же фосфазенами ведет к образованию изобутилена и натриевой соли полимерной кислоты.

Используя азидный (через триалкилфосфитазид- диалкоксифосфорной кислоты) [52-54] или алкоголятный (через трихлорфосфазодихлорфосфонил и соответствующий алкоголят) способ синтеза, можно получить диалкиловые эфиры триалкоксифосфазофосфорной кислоты, которые являются самостоятельными соединениями линейки алкоксифосфазенов.

Олигомерные линейные алкоксифосфазены имеют таутомерную структуру и находятся в равновесии друг с другом:



Реакцией алкоголиза трихлорфосфазодихлорфосфонила спирта в присутствии третичного амина можно синтезировать эфиры имидодифосфорной кислоты [55].

На основе линейных хлорфосфазенов получены [56] и следующие члены гомологического ряда, который начинается тетраалкиловыми эфирами имидодифосфорной кислоты. Они синтезированы алкоголизом соответствующих хлорфосфазодихлорфосфонилов в бензоле или тетрагидрофуране в присутствии триэтиламина при температуре $-5 \div 0^\circ\text{C}$. Следует заметить, что при увеличении температуры происходит частичная деполимеризация, а также образование P—O—P связей. Общая формула полученного гомологического ряда линейных алкоксифосфазенов имеет вид:



ИК и ЯМР спектры показывают, что описанные выше соединения находятся в двух таутомерных формах – имидной и амидной.

В источнике [57] описаны способы получения линейных органофосфазенов с различными ароматическими группами в боковых заместителях. Эти соединения были синтезированы группой ученых, которую возглавлял Олкок.

1.6.3 Циклические производные фосфазенов

Синтезу циклических производных на основе доступных индивидуальных галогенциклофосфазенов посвящено огромное количество разработок в области фосфазенов.

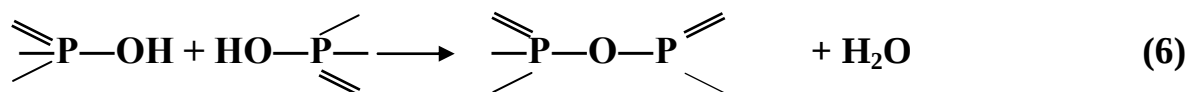
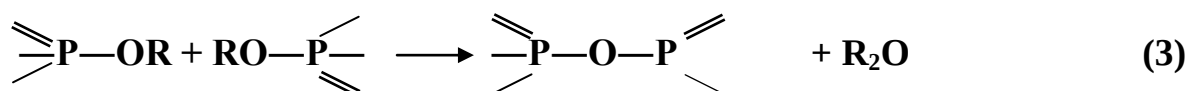
Основное значение в химии циклических систем уделяется замещению атомов F, Cl или Br в составе галогенциклофосфазенов на иной заместитель (нуклеофил) [58-60].

Такая тенденция позволила синтезировать циклофосфазены с заместителями, включающими экзоциклические связи P-N, P-O, P-S, P-C и

Р-М. Можно сделать вывод, что реакции замещения галогена имеют серьезное значение в получении разнообразных циклофосфазенов.

Среди тримеров $P_3N_3F_6$, $P_3N_3Cl_6$ и $P_3N_3Br_6$ реакционная способность в ряду меняется следующим образом: $P-Br > P-Cl > P-F$. Это показывает, что расщепление связи $P-X$ происходит легко. Хлорциклофосфазеновый тетрамер $P_4N_4Cl_8$ более реакционноспособный, чем триммер $P_3N_3Cl_6$.

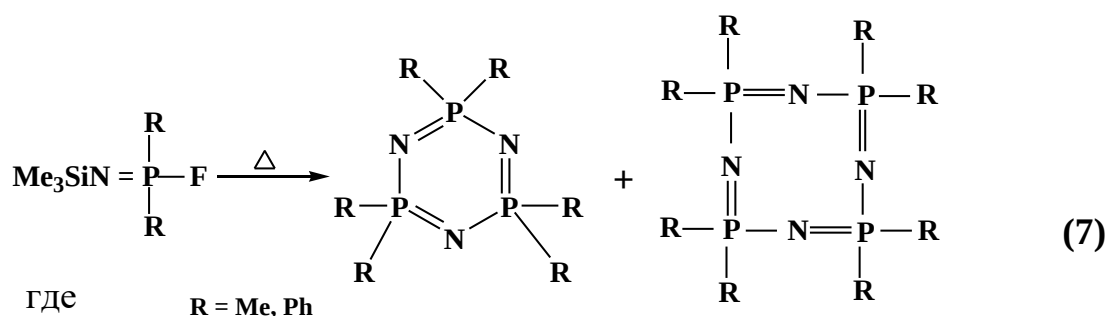
Виссеман первым опубликовал данные о взаимодействии хлорциклофосфазенов со спиртами и алкоголями [61], он же и указал на возможность протекания следующих реакций:



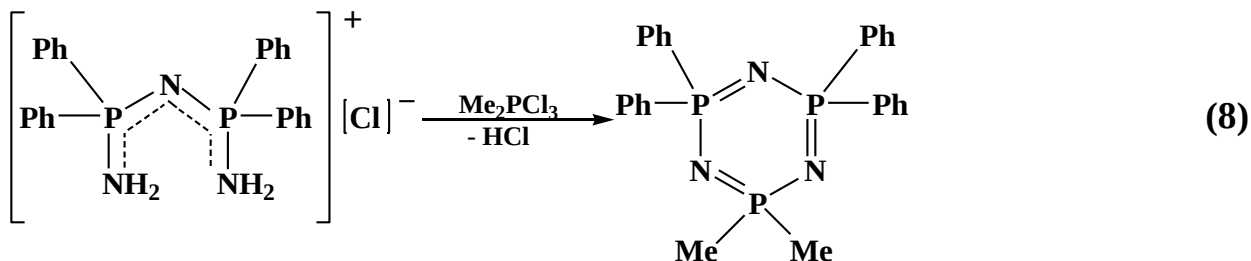
Хлорфосфазен очень реакционноспособен по отношению к нуклеофилам, таким как амины, спирты или фенолы. Полностью заместить атомы хлора может большое количество реагентов. Первые индивидуальные соединения – гексабутокси- и гексаметоксициклотрифосфазены – были синтезированы Дишоном [62] реакцией гидроксихлорфосфазена с соответствующими спиртами в присутствии пиридина или с применением алкоголей. Однако в дальнейшем выяснили, что выделенный Дишоном гексаметоксициклотрифосфазен представляет собой либо

пентаметоксихлорциклотрифосфазен, либо его смесь с гексапроизводным. Гексаэтоксиклотрифосфазен синтезирован реакцией ГХФ с алкоголятом натрия в этаноле [63].

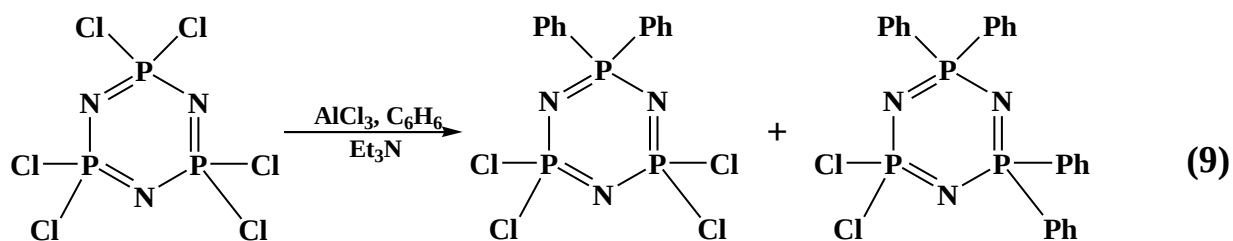
Существуют другие способы синтеза циклофосфазенов, которые содержат Р-С связи. Хорошим методом получения полностью замещённых алкил- или арилциклофосфазенов (реакция 7) являются реакции конденсации, включающие элиминирование Me_3SiX ($\text{X}=\text{Br}, \text{F}$) из N-(силил)-Р-(галогено)фосфораниминов [64,65].



Циклизация линейных фрагментов – эффективный способ получения алкил- или арилзамещённых циклофосфазенов. Не малый интерес представляет соль Безмана $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NH}_2)\text{NP}(\text{NH}_2)\text{Ph}_2]^+\text{Cl}^-$. Она содержит 5-ти атомный –N-P-N-P-N- фрагмент и может легко циклизироваться с подходящим реагентом, обеспечивая получение необходимого циклофосфазена. Например, реакция соли Безмана с Me_2PCl_3 приводит к образованию геминального $\text{P}_3\text{N}_3\text{Ph}_4\text{Me}_2$:



Реакцией Фриделя-Крафтса можно получить геминальный $P_3N_3Cl_4Ph_2$ и геминальный $P_3N_3Cl_2Ph_4$:



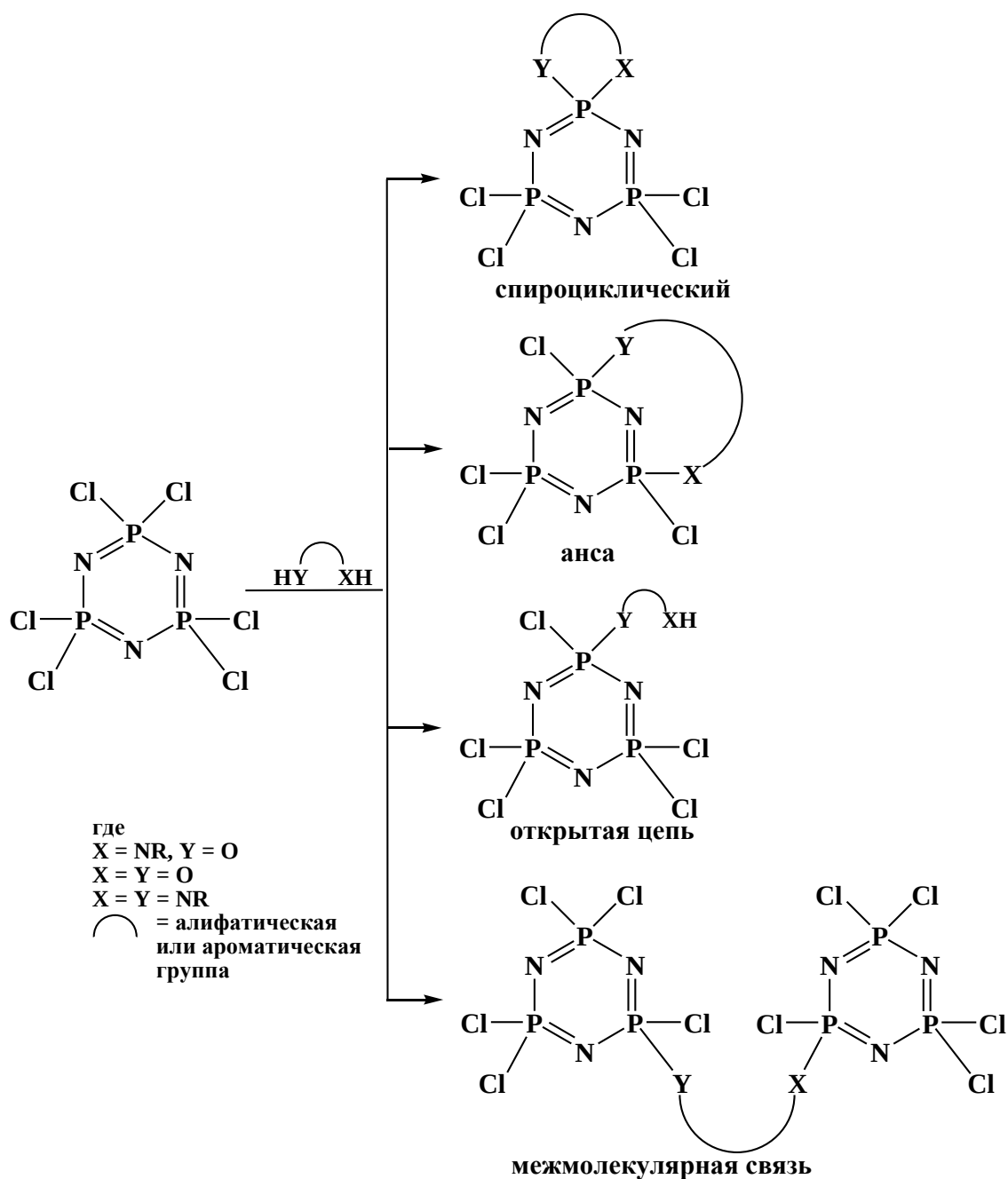
Все рассмотренные реакции хлорциклофосфазенов с реагентами, можно считать монофункциональными. При взаимодействии с хлорциклофосфазеном ведет себя как нуклеофил и образует $P_3N_3(OPh)_6$, содержащий связь P-O. Если вместо фенола брать дифенилолпропан, то последний имеет две функциональные OH- группы, способные вступать во взаимодействие с хлорциклофосфазенами. Имеется ряд похожих бифункциональных реагентов: диамины (этилендиамин, 1,3-диаминопропан, фенилендиамины), диолы (этиленгликоль, 1,3-пропандиол, пирокатехин) и аминоспирты (этаноламин, пропаноламин, о-аминофенол) [58,65].

Продукты реакции хлорциклофосфазенов с бифункциональными реагентами представляют собой олигомеры или полимеры с большей молекулярной массой и полидисперсностью, чем продукты реакции хлорциклофосфазенов с монофункциональными соединениями. На схеме 3 рассмотрены реакции типичных бифункциональных реагентов с $P_3N_3Cl_6$, которые образуют четыре типа продуктов. Spirocyclic продукт – это продукт, у которого оба конца бифункционального реагента связаны с одним атомом фосфора. В ansa-продукте два конца бифункционального реагента связаны с двумя разными атомами фосфора, но в пределах одной молекулы.

Соединения, у которых один из концов бифункционального реагента принимал участие в реакции, а другой оставался свободным для превращений, получили название – соединения с открытой цепью.

При соединении двух различных циклофосфазеновых остатков бифункциональным реагентом образуется межмолекулярный продукт.

Схема 3

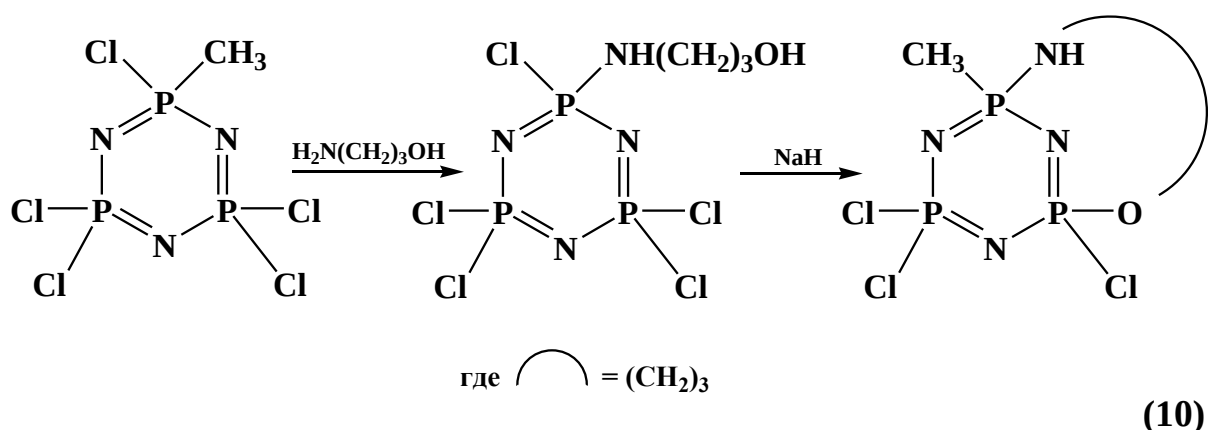


Наиболее термодинамически устойчивыми являются спироциклические продукты. Взаимодействием с различными реагентами можно получить моноспироциклические продукты. Различными способами

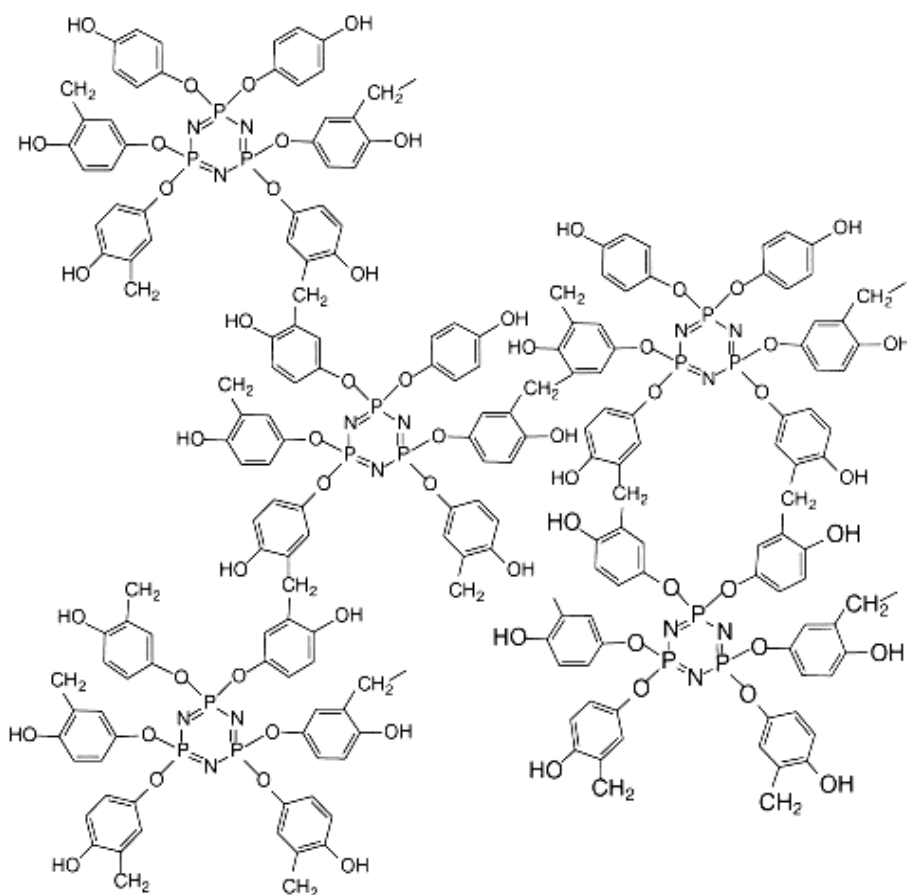
можно получить и триспироциклические продукты. В ограниченных случаях возможна последовательная замена геминальных атомов хлора. Особый интерес ряда спироциклических продуктов представляют производные пирокатехина, которые в кристаллической структуре имеют пустоты, способные образовывать соединения-включения с молекулами различных веществ (растворителей).

В пустотах трикатехиновых производных возможно протекание полимеризации определённых мономеров, например, акрилатов, что может привести к образованию стереорегулярных полимеров. Выбором ароматических диолов можно регулировать размеры пустот.

Менее спироциклических изучены анса-продукты. Для некоторых из них требуются более сложные синтетические взаимодействия. Например, реакцией $P_3N_3(CH_3)Cl_5$ с изоаминопропанолом получают продукт $P_3N_3(CH_3)(NH(CH_2)_3OH)Cl_4$, где гидроксильный конец дифункционального реагента не занят. Последний, при определенных условиях, может вступить во взаимодействие с хлором смежного атома фосфора, что приведет к образованию анса-продукта:



Обработка гексакис(4-гидроксифенокси)циклофосфазена параформальдегидом в щелочной среде приводит к процессу конденсации с формированием сшитых фенолформальдегидных смол [66].



Дальнейшее нагревание этих продуктов при 150, 175, и 200°C в течение 2 ч приводит к выделению CH_2O и к образованию новых термостойких при 750-800°C смол, что подтверждено результатами термогравиметрии.

На сегодняшний день существует несколько методов для синтеза новых линейных органо-неорганических гибридных полимеров на основе циклического фосфазена. Один из них основан на реакции конденсации бифункциональных циклофосфазенов и органических мономеров. Таким способом можно синтезировать или линейные полимеры, у которых в составе циклофосфазеновое звено, или циклолинейные полимеры, в зависимости от активных функциональных групп, введенных в кольцо (группы бифункционального заместителя или от двух моnofункциональных соединений соответственно) [67]. О синтезе циклофосфазеновых полимеров очень мало сведений, но есть некоторые примеры – синтез циклолинейных фосфазеновых полиимидов из бис-спиро производных циклотрифосфазена

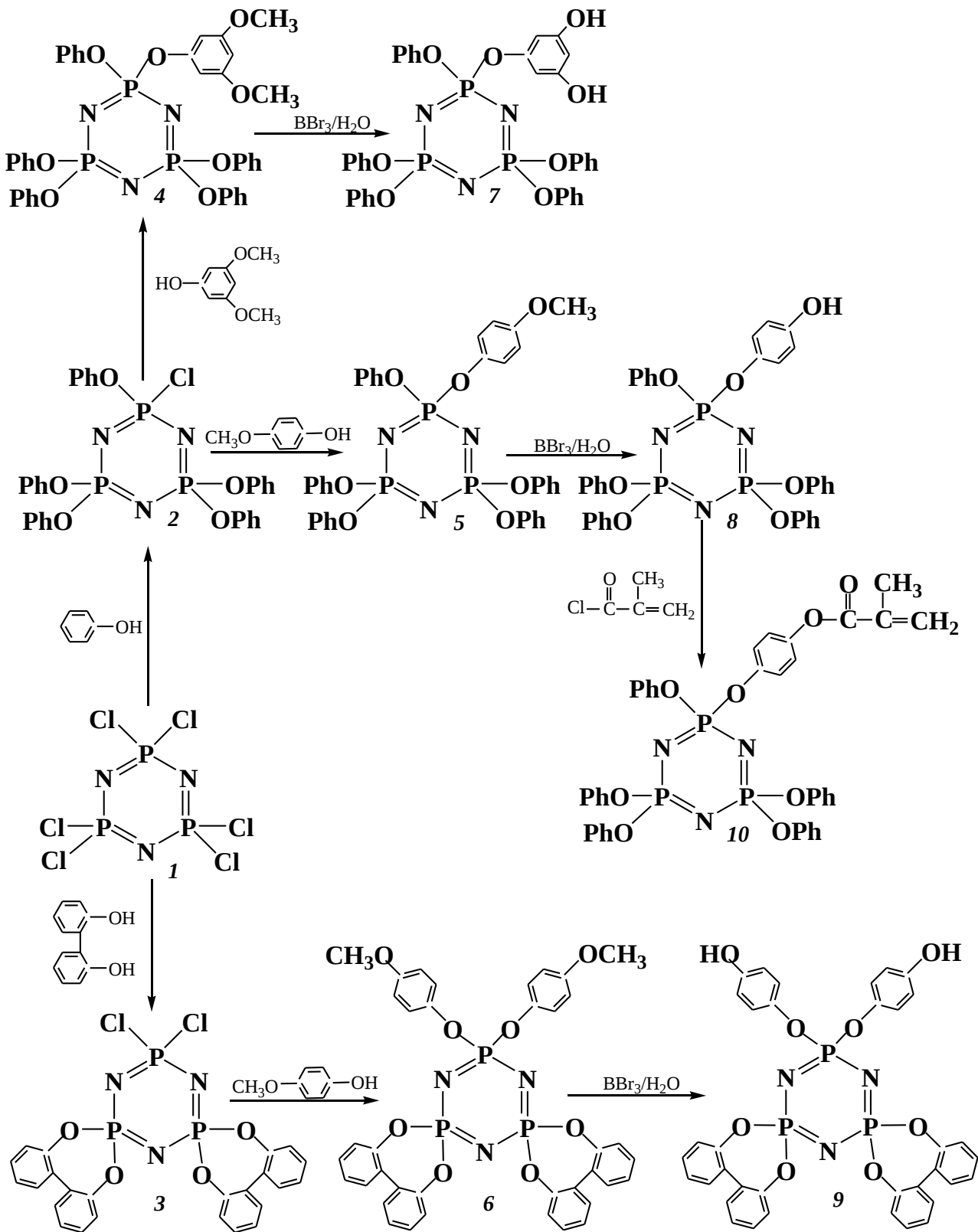
по методу Кумара и Гупта [68], синтез полиуретанов из диаминотетраалкокси- или арилоксициклофосфазенов по методу Каявара и Саито [69] и взаимодействие (транс-2,4-дикарбоксифеноксид-2,4,6,6-тетрафеноксид)циклотрифосфазена с бисфенолом А [70]. Вторым методом синтеза касаются циклофосфазенов, которые содержат одну олефиновую группу, связанную с фосфором через Р-О или Р-С связи [71]. Таким способом заключается в радикальной гомо- и сополимеризации с метилметакрилатом метакриловых и виниловых производных циклофосфазенов $N_3P_3Cl_5O(CH_2)_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$ и $N_3P_3Cl_5OC_6H_4C_6H_4-p-CH=CH_2$ [72-74].

Получение полиметакрилата, фосфазеновсодержащих полиуретанов, полиэфиров изложено в работах [73-75]. Полиметакрилаты синтезируют по механизму радикальной полимеризации циклотрифосфазенов с метакриловыми группами. Фосфазеновые полиуретаны и полиэфиры были получены реакцией взаимодействия циклотрифосфазена, содержащего две гидроксильные группы соответственно, с диизоцианатом или дихлорангидридом дикарбоновой кислоты

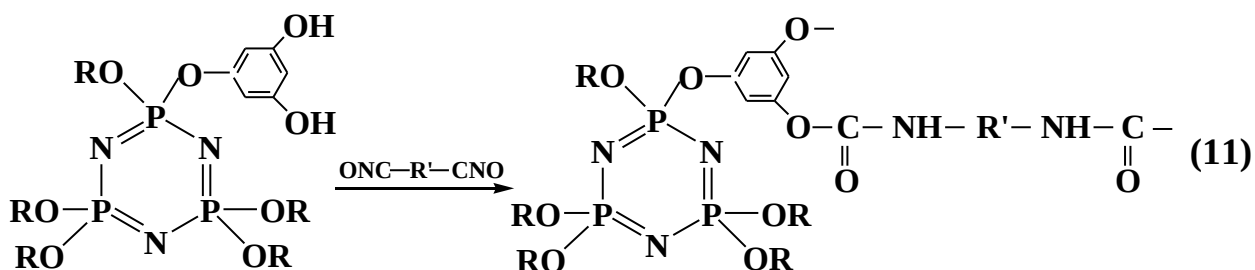
На схеме 4 показаны реакции получения циклофосфазенов с гидроксильными и метакриловыми функциональными группами. Также на схеме показано, что гидролизом соответствующих метокси-групп в ароматическом заместителе синтезированы гидроксидциклотрифосфазены.

Дальнейшие превращения этих гидроксид-групп с метакрилоилхлоридом приводят к образованию метакриловых производных циклотрифосфазена [75].

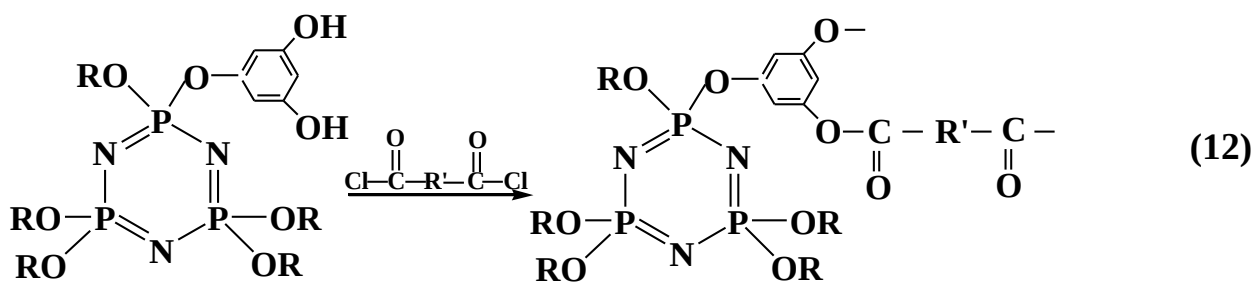
Схема 4



Реакциями 11 и 12 показано, что взаимодействием гидроксипроизводных с диизоцианатами и дихлорангидридом адипиновой кислоты можно получать полимеры, содержащие циклотрифосфазеновые фрагменты:

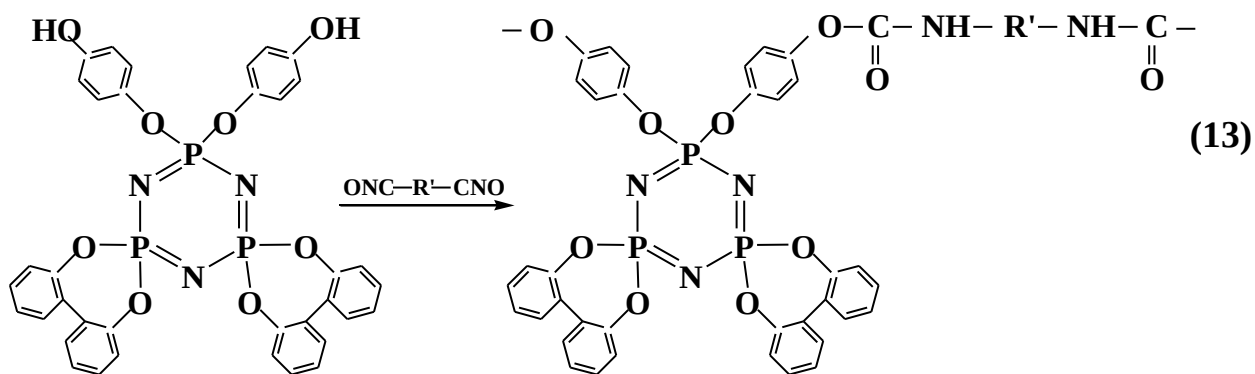


где : $R' = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3, (\text{CH}_2)_6, \text{C}_6\text{H}_4$



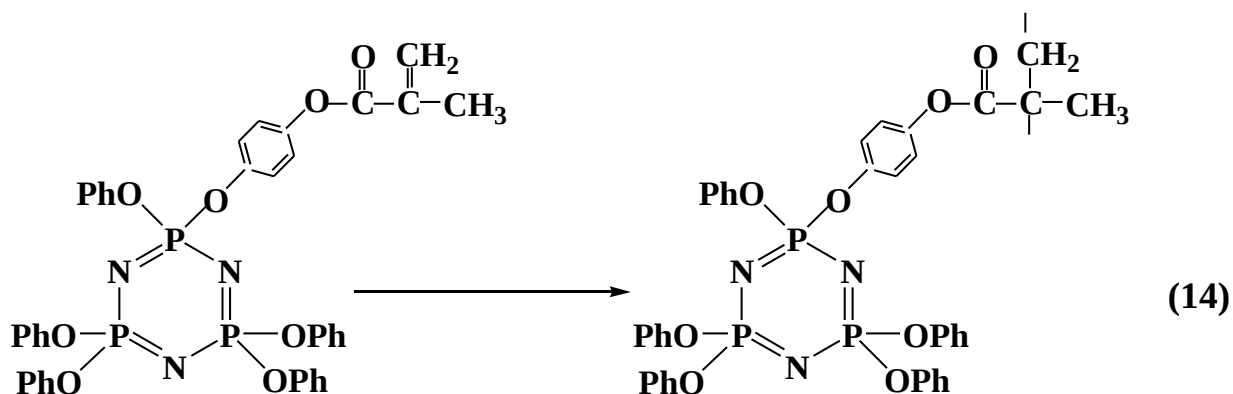
где : $R' = (\text{CH}_2)_4, \text{C}_6\text{H}_4$

В результате взаимодействия гидроксированного фосфазена и эквимольного количества гексаметилендиизоцианата в ДМФА можно синтезировать циклолинейный полиуретан (реакция 13):



где : $R' = (\text{CH}_2)_6$

Ино [76] описал радикальную полимеризацию 4-феноксиметакрилат-пентафеноксициклотрифосфазена



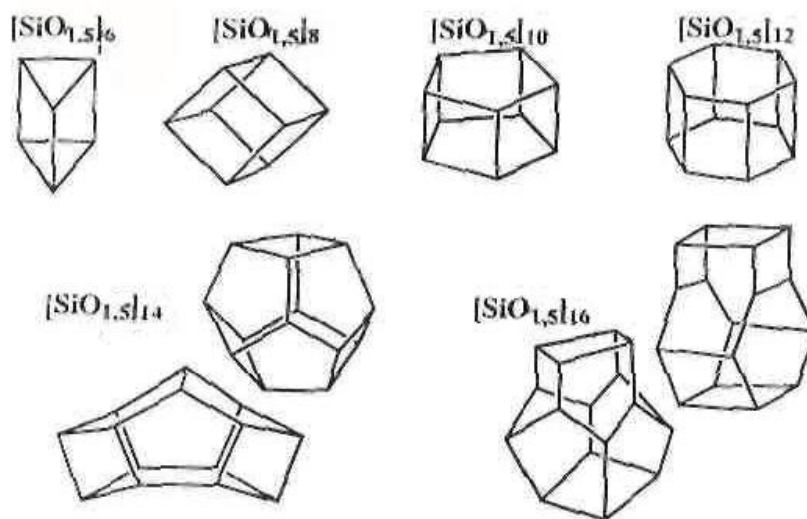
ДАК

Содержание только синглетных сигналов на ЯМР ^{31}P -спектрах продуктов реакций 11, 12 и 14 показывает на эквивалентность атомов фосфора и сохранение фосфазенового кольца. Также определены молекулярные массы продуктов. Теплостойкость соответствующих органических полимеров при введении циклофосфазенов во всех случаях улучшилась [76].

1.7 Органо-неорганические мономеры и олигомеры стоматологического назначения

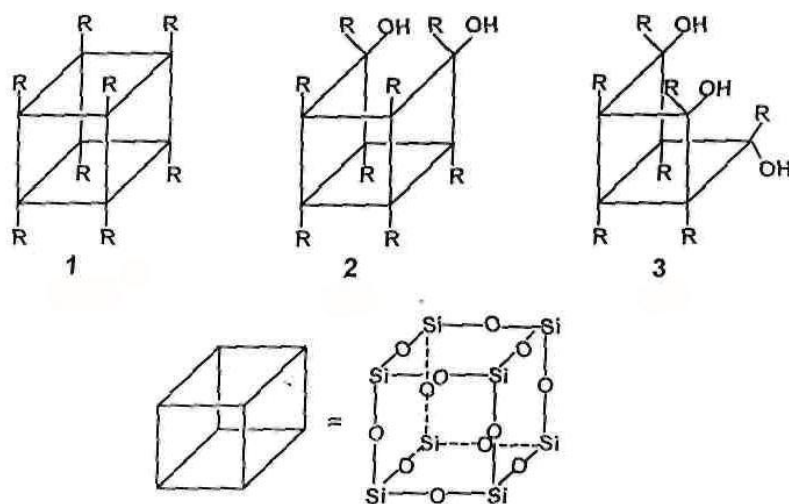
Применение олиго- и полиорганосилсесквиоксанов различной структуры при производстве композитов стоматологического назначения позволяет получать стоматологические композиции на основе органо-неорганических гибридных полимеров. Полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны и похожие на них полиэдральные олигомерные силикаты относятся к представителям класса силсесквиоксанов – соединений, имеющих полуторные расстояния между атомами кислорода и кремния $\text{SiO}_{1.5}$ ("sesqui"=1,5). Разница силсесквиоксанов разветвленной и лестничной структуры, в том, что полиэдральные олигомерные силикаты являются полициклическими олигомерами, молекулы которых состоят из

полиэдральных силсесквиоксанных ядер $[\text{SiO}_{1.5}]_n$, где $n=6; 8; 10; 12; 14; 16$. Наиболее распространенными и легкодоступными являются октаэдральные соединения $[\text{SiO}_{1.5}]_8$, для которых сферический размер силсесквиоксанового ядра составляет 0,54 нм.



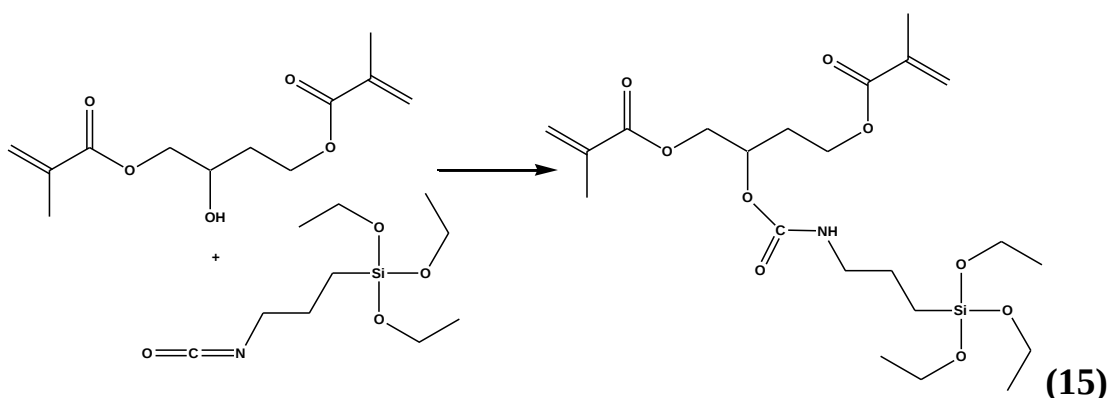
Конфигурации силсесквиоксанового ядра при различных значениях n

Молекула полиэдральных олигомерных силсесквиоксанов эмпирической формулы $[\text{SiO}_{1.5}]_n$ состоит из силсесквиоксанового ядра, несущего n периферических групп R, где R - алкил, алкилен, арил, арилен, либо органический радикал, содержащий реакционноспособную группу [77-80]. Существование полностью (1), либо частично конденсированных структур (2), (3), является главной чертой этого класса соединений, что показано на примере октаэдральных олигомерных силсесквиоксанов:

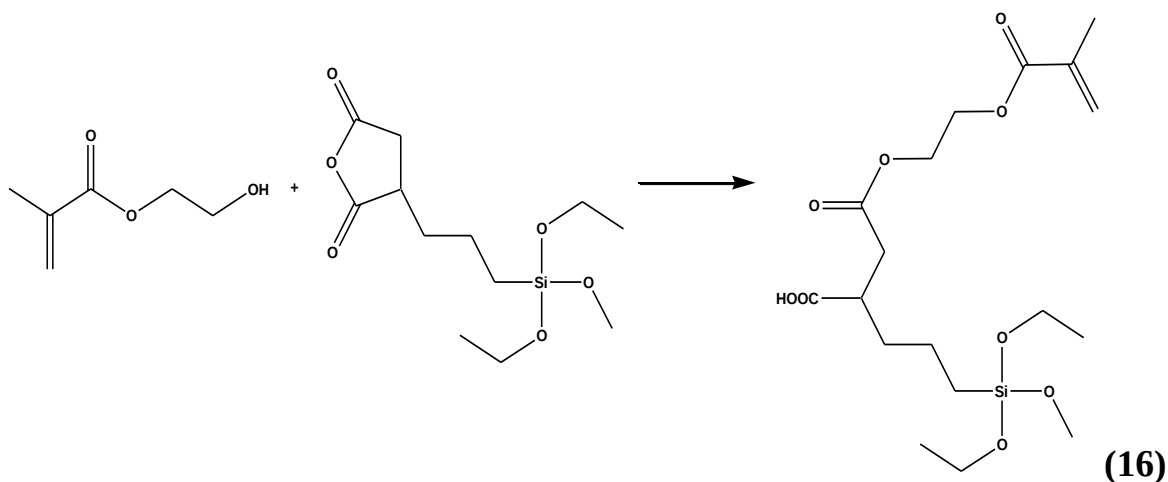


Полиэдральные олигомерные силикаты (ПОС) имеют формулу $[\text{RSiAlk}_2\text{OSiO}_{1.5}]_n$ и отличаются от полиэдральных олигомерных силсесквиоксанов (ПОСС) тем, что периферические группы являются органосилоксигруппами, т.е. показанные сверху радикалы присоединяются к силсесквиоксановому ядру посредством Si—O—Si-связей. В соответствии с этими ПОСС и ПОС могут быть представлены как T_n и Q_n [79]. Эти соединения, содержащие одну либо несколько реакционноспособных групп R, обеспечивают возможность формирования полимеров и сополимеров линейной, привитой либо сшитой структуры. ПОСС и ПОС, не образующие ковалентные связи с полимерами, используют для получения самоорганизующихся наносистем, а также в качестве нанонаполнителей полимерных матриц [81-87].

Продукт реакции (3-изоцианатопропил)-триэтоксисилана(ИПТЭС) с диметакрилатом глицерина или карбокси-функционализированный диметакриловый алкоксисилан (реакция 15), можно считать примером метакрилат-функционализированного алкоксисилана стоматологического назначения, который получают реакцией взаимодействия гидроксиэтилметакрилата с 3-(метилдиэтоксисилил)-пропилянтарным ангидридом (реакция 16) [88]:

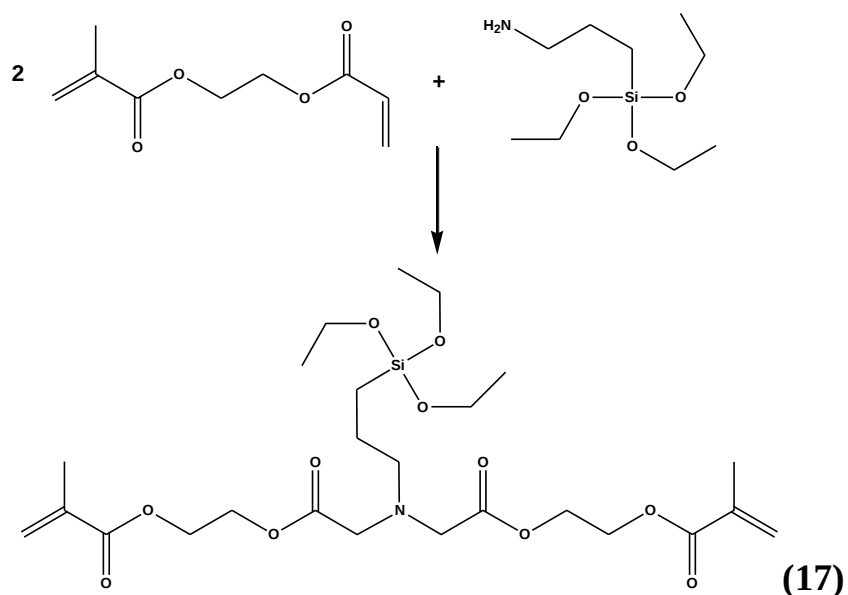


Реакция (3-изоцианатопропил)-триэтоксисилана с диметакрилатом глицерина



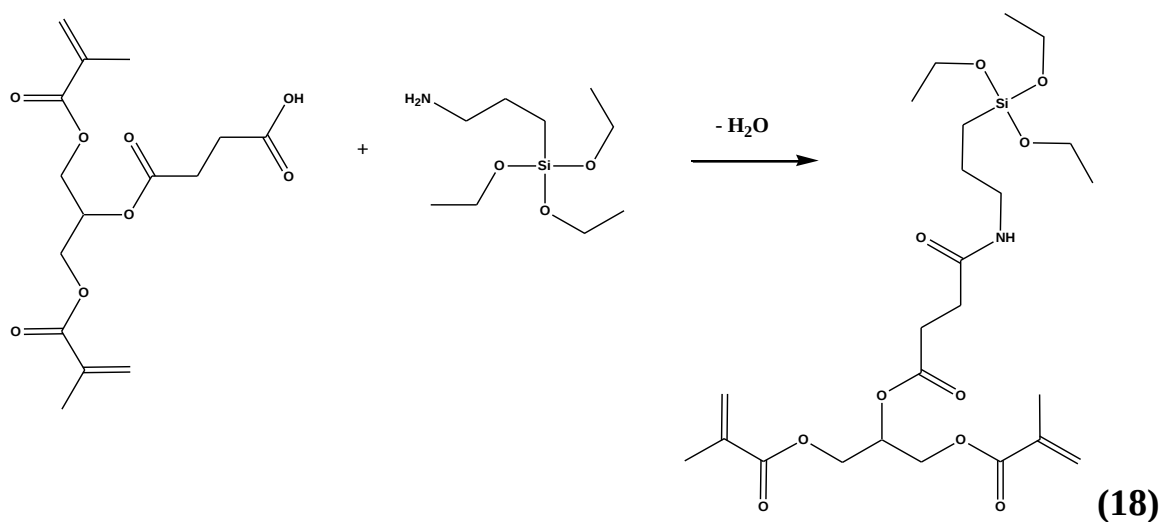
Реакция гидроксиэтилметакрилата с 3-(метилдиэтоксисилил)-пропилянтарным ангидридом

Такие конденсаты силанов являются более вязкими системами в сравнении с бис-ГМА. Чтобы понизить вязкость, синтезированы новые сшиваемые агенты на основе (3-амино-пропил)-триэтоксисилана (АГМ-9) [89]. Метакрилат-функционализированный аminosилан с выходом 99% был получен присоединением АГМ-9 к 2-акрилоилоксиэтилметакрилату (реакция 17):



Реакция присоединения АГМ-9 к 2-акрилоил-оксиэтилметакрилату

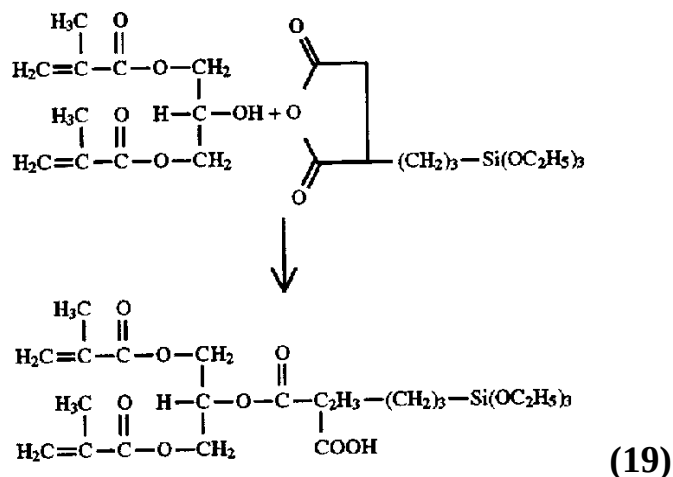
Взаимодействие АГМ-9 с продуктом присоединения янтарного ангидрида к диметакрилату глицерина, показанное реакцией 18, приводило к образованию силана, в котором диметакрилатная группировка связывалась с конденсируемой группой через амидную связь:



Синтез диметакрилат-функционализированного 3-амидо-пропилсилана

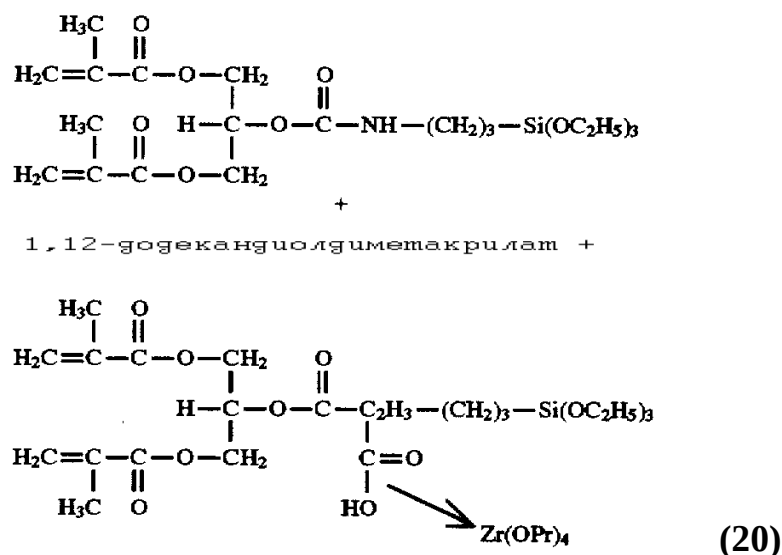
Гидролитическая конденсация алкоксисиланов в присутствии фторида аммония приводит к линейным и разветвленным олигомерным аморфным силоксановым структурам.

По реакции 19 взаимодействием 1,3-диметакрилатглицерина с триэтоксисилил-пропилянтарным ангидридом можно синтезировать жидкий продукт, легко подвергающийся ГПК по этокси-группам, который может взаимодействовать с тетраизопропилцирконием по карбокси-группам.



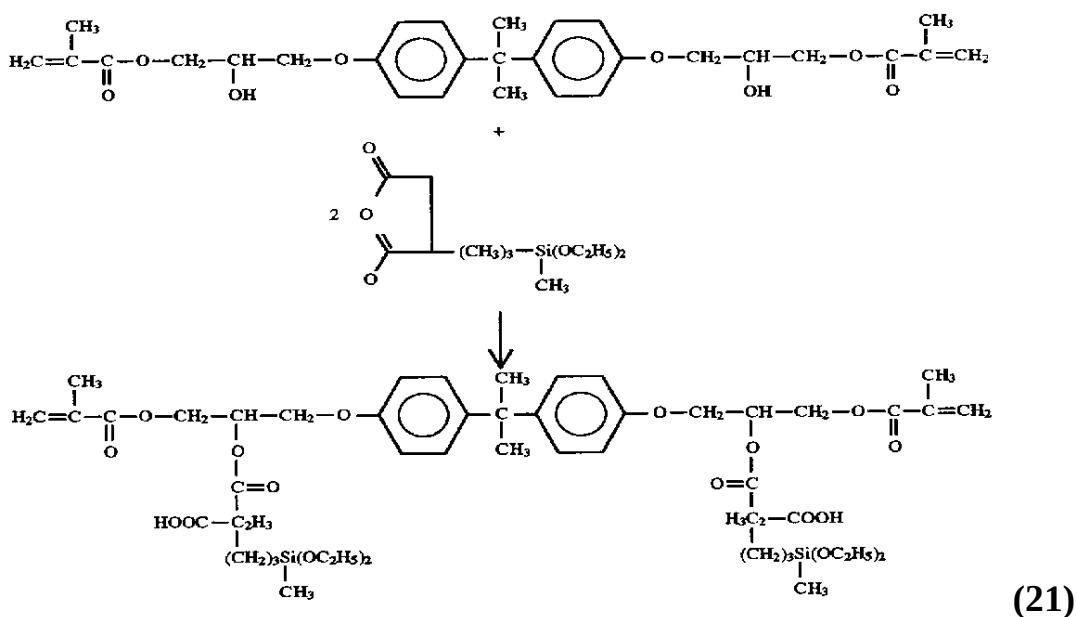
Реакция 1,3-диметакрилатглицерина с триэтоксисилилпропилянтарным ангидридом

Совместным гидролизом и конденсацией продукта взаимодействия карбокси-функционализированного диметакрилового алкоксисилана с тетраизопропилцирконием и метакрилат-функционализированного аminosилана в среде 1,12-додекадиолдиметакрилата (реакция 20), получили вязкую смолу, выход которой составил 96%. Синтезированный продукт смешали с 1% фотоинициирующей системы, провели УФ-радикальную полимеризацию в течение 100 секунд и исследовали физико-механические свойства отвержденной композиции. Значение прочности на изгиб составило 93 ± 10 МПа, модуль упругости $284,0 \pm 100$ МПа, коэффициент линейного термического расширения $76 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.



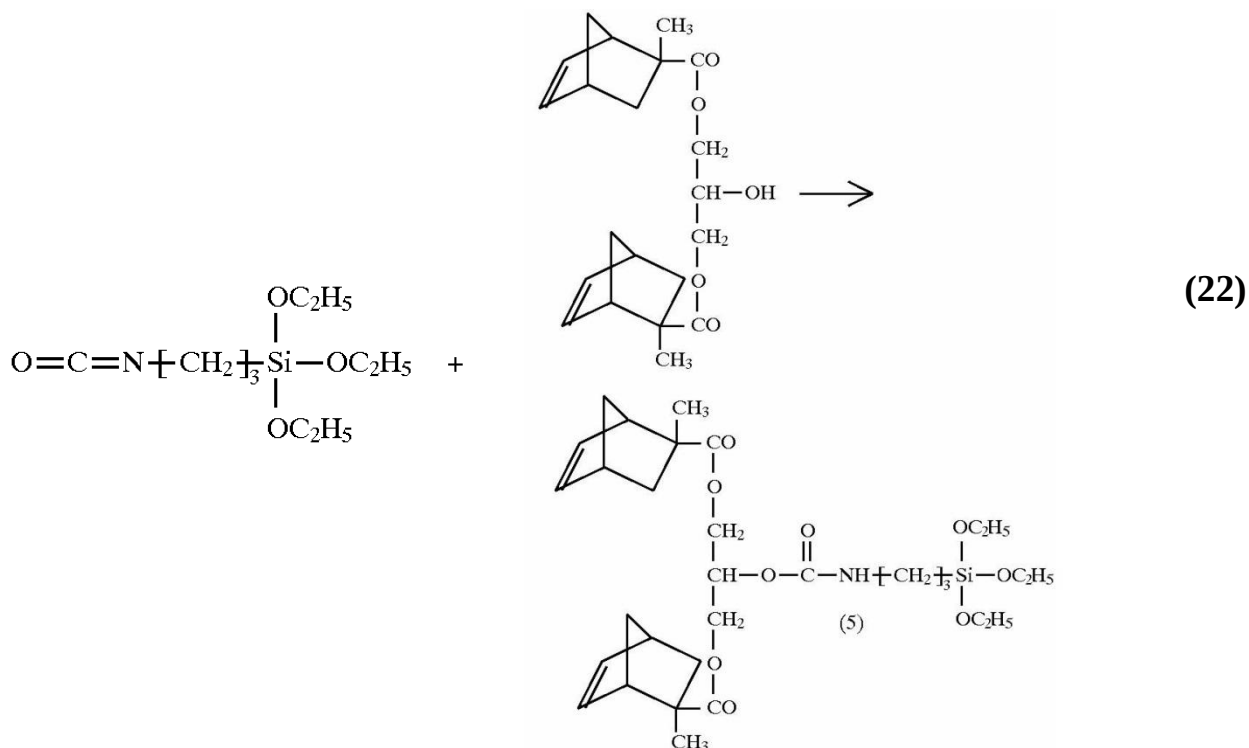
Совместная гидрополиконденсация метакрилат-функционализированного аминсилана и продукта взаимодействия карбокси-функционализированного диметакрилового алкоксисилана с алкоксидом циркония

В результате взаимодействия 2,2-бис-[4-(2-гидрокси-3-метакрилоилоксипропил) фенил] пропана (бис-ГМА) с 3-(метилдиэтоксисилил)пропилянтарным ангидридом получен жидкий продукт, который образует твердый полимер в процессе дальнейшей ГПК [90] (реакция 21).



Реакция бис-ГМА с 3-(метилдиэтоксисилил)пропилянтарным ангидридом

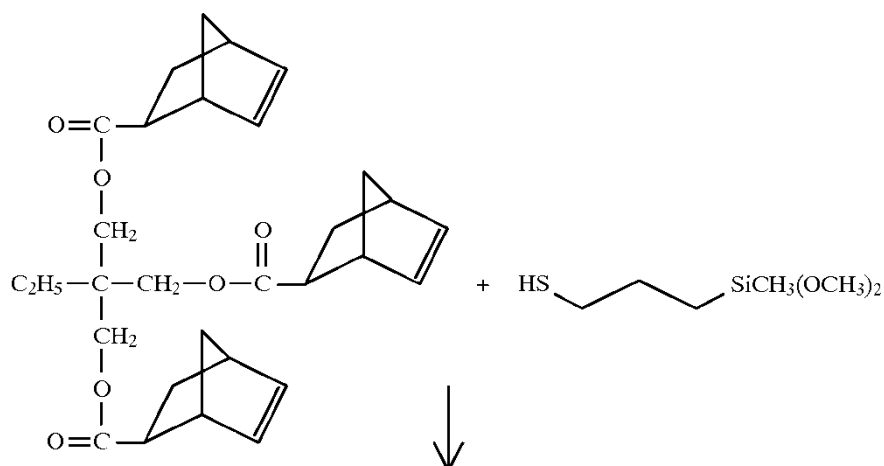
Примером алкоксисилана стоматологического назначения является продукт реакции (3-изоцианатопропил)-триэтоксисилана с динорборненом глицерина (реакция 22) .



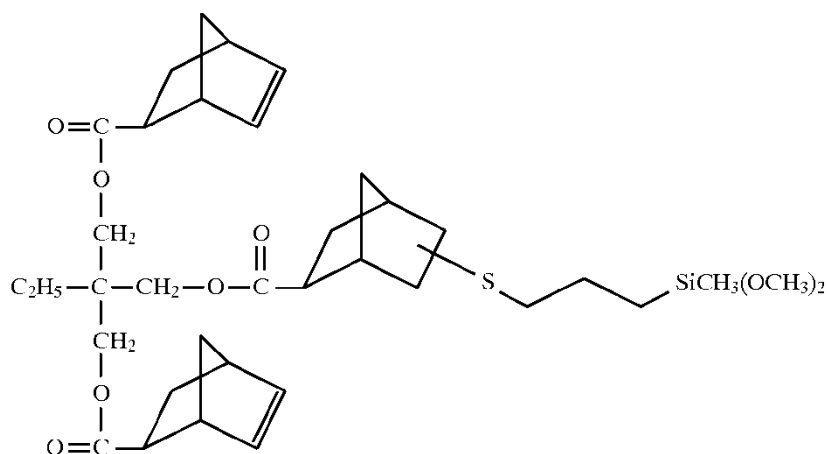
Реакция (3-изоцианатопропил)-триэтоксисилана с динорборненом глицерина

Продукт взаимодействия можно использовать в качестве добавки, как в адгезивные системы, так и в реставрационные материалы. При этом значительно понижается объемная полимеризационная усадка стоматологических адгезивов и композитов.

В определенных условиях синтез серосодержащего норборненсилана, а также его гидролитическая конденсация (реакция 23), приводят к образованию более вязких систем, чем мономер бис-ГМА. При этом физико-механические показатели отверждённых полимерных композиций улучшаются, однако высокая вязкость смолы создаёт определенные трудности работы с ней [91]:

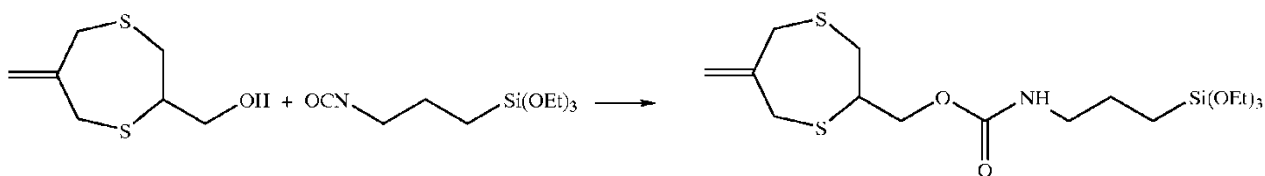


(23)



Реакция триметилпропантриакрилат-тринорборнена с
меркаптопропилметилдиметоксисиланом

Гидролитическую поликонденсацию продукта N-[3-(триэтоксисилил)-пропил]-[2-(6-метилен-1,4-дифан)метил]карбамата, который получали в результате взаимодействия 2-гидроксиметил-6-метилен-1,4-дифан с 3-изоционатпропил-триэтоксисиланом проводили в среде ТГФ при комнатной температуре в течении 72 часов (реакция 24). В качестве катализатора использовали 0,1М раствор соляной кислоты. Содержание воды соответствовало 3 моль на 1 моль используемого мономера.



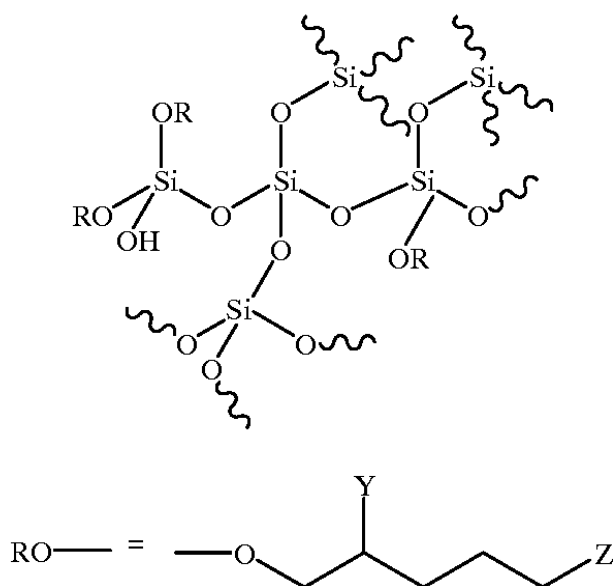
(24)

Реакция 2-гидроксиметил-6-метилен-1,4-дитифана с 3-изоционатпропил-
триэтоксисиланом

Синтезированный продукт, введенный в состав базовой наполненной композиции (60,6 масс.%) в количестве 7,8 масс.%, был исследован на изменение механических показателей. Показатель объемной усадки модифицированной композиции уменьшился на 40%, что нельзя сказать о прочности на изгиб и модуле упругости, они уменьшились на 37% и на 10% соответственно [92].

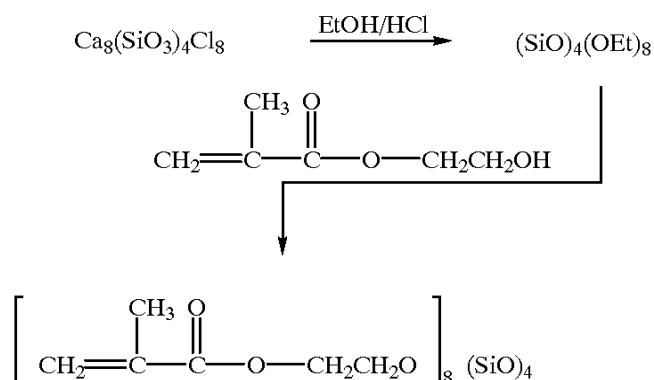
Синтез полимеризуемых силсесквиоксанов проходил в две стадии [93]. В начале получали октагидридосилсесквиоксан $(\text{HSiO}_{1,5})_8$, затем его подвергали реакции гидросилилирования с пропаргилметакрилатом, что приводило к получению смеси изомерных ди- и гексаметакрилатзамещенных кубических соединений.

Другим направлением является синтез олигосилсесквиоксанов реакцией гидролиза метасиликата натрия в среде ТГФ-вода, с использованием в качестве катализатора HCl , и последующей поликонденсацией продукта гидролиза с 3-аллилокси-1,2-пропандиолом, с образованием компаунда следующей структуры:



где $Y = -OH, -COOH, -SH, -NH_2$ и т.д.; Z – алкил, винил, аллил-группы.

Синтез полиэдрального органосилсесквиоксана можно отобразить следующим образом:



Разработанный на основе синтезированного продукта (60 масс.% олигоорганосилоксан, 40 масс.% бис-ГМА/ГЭМА=1:1) стоматологический композит обладает повышенной износостойкостью [94]. Низковязкие жидкокристаллические силсесквиоксаны предложены в работе [95].

В источнике [96] описана базовая полимерная матрица (бис-ГМА/УДМА/Д₃МА=3/5/2) 30 масс.% метакрилизованного полиэдрального олигосилсесквиоксана-Т₈ торговой марки Gelest, Inc. У такого композита отмечалось уменьшение на 17% показателя водопоглощения и на

87% показателя водорастворимости. Также отмечалось уменьшение на 10% объемной усадки материала.

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что использование функционализированных фосфазеновых и силсесквиоксановых олигомеров в составе полимерной матрицы композиционных стоматологических материалов, представляет важное перспективное направление в разработке новых составов композитов стоматологического назначения.

Разработка методов синтеза функционализированных олигофосфазенов и олигосилсесквиоксанов является продуктивным направлением в развитии современных отечественных композиционных пломбировочных материалов. Применение выше указанных олигомеров позволяет улучшить такие важные характеристики материалов как механическая прочность, водопоглощение и водорастворимость, адгезия к твердым тканям зуба, а также снизить показатели полимеризационной усадки, коэффициента термического расширения, чувствительности к внешнему освещению.

Исходя из вышеизложенного, целью настоящей диссертации является разработка способов модификации базовой полимерной матрицы композитов стоматологического назначения, различными типами функциональных олигосилоксанов, олигофосфазенов и олигосилоксанфосфазенов для улучшения физико-химических и механических характеристик используемых материалов.

2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1 Исходные функциональные полиорганоксифосфазены и олигосилсесквиоксаны

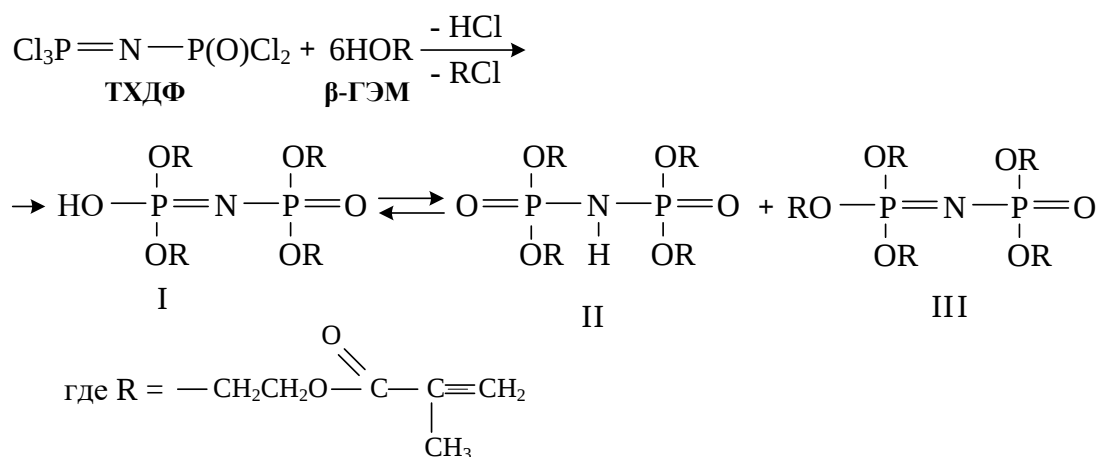
Для модификации базовой полимерной композиции использовали линейные алкоксифосфазофосфони́лы, карбоксисодержащие олигомеры на основе арилоксициклотрифосфазенов, а также смешанные фенилметакрилатсодержащие олигосилсесквиоксаны и фосфазенсодержащие олигометакрилатсилсесквиоксаны, с целью увеличения степени адгезии за счет образования химической связи материала с дентином и эмалью, с сохранением физико-механических характеристик на достигнутом уровне или же их улучшенном видоизменении.

2.1.1 Линейные алкоксифосфазофосфони́лы¹ (ЛФ)

Ранее была установлена принципиальная возможность использования линейных олигоалкоксифосфазофосфони́лов общей формулы $\text{HO}-[\text{P}(\text{OR})_2=\text{N}-]_n\text{P}(\text{NR})_2\text{O}$ (R – остаток β -гидроксиэтилметакрилата) для модификации базовой стоматологической пломбировочной композиции с улучшенными адгезионными и физическими характеристиками. Однако нестабильность линейных алкоксидифосфазофосфони́лов при хранении заставила вновь обратиться к исследованию условий их получения, а также изучению влияния добавок, введенных в состав базовой композиции, на прочностные, адгезионные и другие физико-химические показатели.

Синтез метакриловых производных трихлорфосфазодихлорфосфони́ла, содержащих $\text{P}-\text{OH}$ группы, проводили в присутствии пиридина при комнатной температуре:

¹Указанные олигомеры были синтезированы при участии автора сотрудниками кафедры химической технологии пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева к.х.н. Шпорта Е.Ю. и к.х.н. Бредовым Н.С.



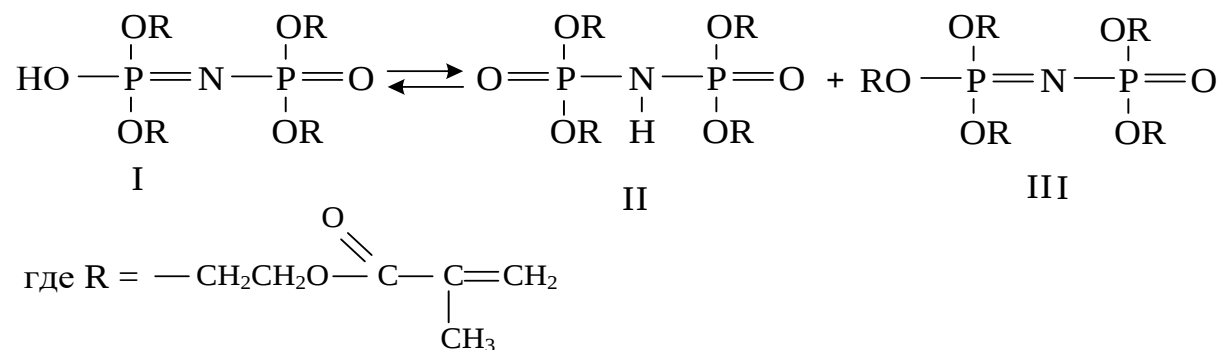
При взаимодействии трихлорфосфазодихлорфосфонила (ТХДФ) с β -гидроксиэтилметакрилатом (β -ГЭМ) при мольном соотношении соответственно 1:6 в среде тетрагидрофурана (образцы ЛФ-1, ЛФ-2) или толуола (ЛФ-3) получены три типа метакриловых производных трихлорфосфазодихлорфосфонила I-III, содержащих (II) или не содержащих (III) Р-ОН группы.

Некоторые характеристики исходных алкоксифосфазофосфонилов представлены в таблице 3.

Тетразамещенные фосфазофосфонилы представляют собой равновесную смесь соединений I и II, причем равновесие может быть смещено в ту или иную сторону, в зависимости от величины рН: в кислой среде преобладает форма II, а в основной – I.

Поскольку при указанном соотношении образуется как тетра- так и пентазамещенные соединения, их относительное содержание в реакционном продукте оценивали по величине как кислотного числа (соединение III не имеет Р-ОН группы), так и по ЯМР ^{31}P -спектрам (таблица 4). Приведенные значения в таблице 3 кислотных чисел согласуются с данными ЯМР – спектроскопии ЛФ (таблица 4).

Таблица 3 – Синтезированные метакрилоксиэтилоксифосфазофосфонилы



Синтез в среде	обозначение	Молекулярная масса по данным MALDI m/z*	Кислотное число мгКОН/г**	Бромное число, г Вг/г	Массовое соотношение*** (I+II):III
ТГФ	ЛФ-1	<u>648</u> *, <u>760</u> , 973	5,6	0,80	60:40
ТГФ****	ЛФ-2	551, <u>648</u> , <u>670</u> , <u>760</u> , <u>804</u> , 951, 973, 1165, 125, 1299	6,1	0,90	70:30
Толуол	ЛФ-3	<u>648</u> , <u>760</u>	5,8	0,85	50:50

* подчеркнутые цифры – значения m/z основных пиков на спектрах;

** в числителе найденные значения, в знаменателе вычисленные;

*** расчет без учета олиго- ТГФ и олигомеров с Р-О-Р связями;

**** использован неперекристаллизованный трихлорфосфазодихлорфосфонил;

Таблица № 4 – Значения химических сдвигов на спектрах ЯМР соединений ЛФ-1–ЛФ-3

Обозначение	Химические сдвиги, мд*	
	Ядра ^1H	Ядра ^{31}P
ЛФ-1	1,02;(1,50; 3,30)**;4,27; 5,48; 6,03	<u>0,5</u> , -2,30
ЛФ-2	1,85; (1,50;3,30)**;3,65; 4,38; 5,55; 6,10	<u>0,42</u> , -2,31; -2,48; -10,66
ЛФ-3	1,82 (1,20;2,80;3,60);*** 4,27;5,48; 6,03	0,50 - 2,30

* основные пики с максимальной интенсивностью;

** сигналы протонов олиготетрагидрофурана;

*** сигналы протонов групп $-\text{CH}_3$ – образующихся вследствие частичного гидрохлорирования двойных связей метакриловых групп.

На ЯМР ^1H спектрах образцов ЛФ-1 и ЛФ-3 имеются сигналы в области протонов метакрилатной и оксиэтиленовой группировок: $\delta_{\text{H}} = 6,03$ и $5,48$ м.д. (два синглета, $-\text{C}=\text{CH}_2$), $\delta_{\text{H}} = 4,27$ м.д. (т, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), $\delta_{\text{H}} = 1,83$ м.д. (с, CH_3). Сигналы протонов в области $\delta_{\text{H}} = 3,3$ и $1,5$ м.д., отсутствующие на ЯМР ^1H спектре продукта ЛФ-3 относятся к олиготетрагидрофурану (о-ТГФ).

В тоже время, на ЯМР ^1H спектре образца ЛФ-3, имеются сигналы $\delta_{\text{H}} = 3,6$, $2,8$ и $1,2$ м.д. групп $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$, которые образуются вследствие частичного гидрохлорирования двойной связи в метакриловом фрагменте.

В ^{31}P ЯМР спектрах продуктов ЛФ-1 - ЛФ-3 присутствуют два основных сигнала в области $\delta_{\text{P}} = 0,4$ и $-2,31$ м.д., отвечающие атомам фосфазенильного и фосфонильного фосфора соответственно (таблица 4).

Разная интенсивность этих сигналов указывает на большее содержание в ЛФ-3 (синтез в толуоле) пентазамещенного соединения III.

Анализ MALDI-TOF масс-спектров соединений ЛФ-1 - ЛФ-3 свидетельствует о наличии во всех продуктах преимущественно пента- и

тетрапроизводных с $m/z = 760$ (III) и $m/z = 648 \div 670$ (I,II). Однако спектр ЛФ-2, полученный на основе хлорфосфазофосфонила с примесями хлормономеров с большей длиной фосфазеновой цепи, содержит пики более высокомолекулярных продуктов (рисунок 1), но в относительно небольшом количестве.

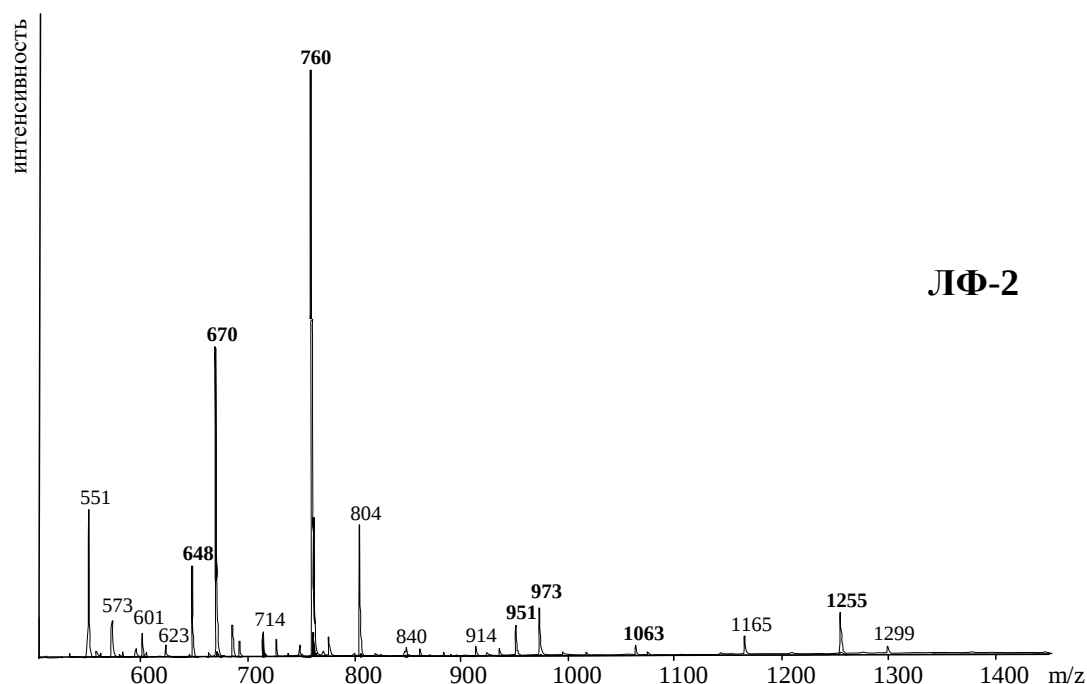


Рисунок 1 – MALDI-TOF масс-спектр неочищенного метакрилового производного на основе ТХДФ. Синтез в растворе толуола

Все образцы метакрилатсодержащих производных трихлорфосфазодихлорфосфонила представляли собой светло-желтые текучие массы, которые хорошо смешивались с базовой композицией, что является крайне важным аспектом при изготовлении готовых форм стоматологических материалов. Помимо того, добавление линейных алкоксидифосфазодифосфонилов в полимерную матрицу, позволяет понизить её вязкость, что повышает технологичность процесса изготовления наполненных стоматологических композитов.

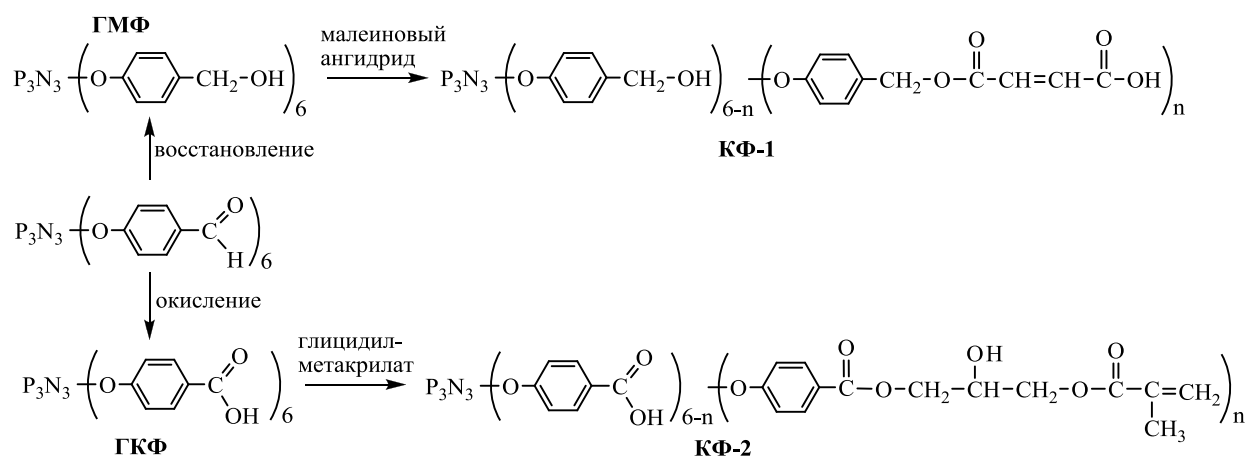
2.1.2 Карбоксисодержащие олигомеры на основе арилоксициклотрифосфазенов (КФ)

Ранее было установлено, что арилоксициклотрифосфазеновые соединения с метакриловыми группами в ароматических циклах являются эффективными модифицирующими добавками базовой стоматологической композиции.² Они существенно повышают механические свойства как отвержденных ненаполненных, так и наполненных пломбировочных материалов. Однако адгезионные показатели указанных композитов к твердым тканям зуба и металлу требовали улучшения.

Согласно литературным источникам, адгезию к указанным субстратам можно повысить введением в состав полимерной базовой матрицы модифицирующих добавок, содержащих карбоксильные группы, которые способны взаимодействовать с основными группами гидроксиапатита тканей зуба, что приводит к образованию улучшающих адгезию химических связей субстрат-композит.

Поэтому на кафедре пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева³ были синтезированы карбоксилсодержащие олигофосфазены КФ-1 и КФ-2 по следующей схеме:

Схема 6



² Диссертация к.т.н. Гапочкиной Л.Л.

³ Указанные олигомеры были синтезированы при участии автора сотрудником кафедры химической технологии пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева к.х.н. Чистяковым Е.Н.

ЯМР ^{31}P и ЯМР ^1H спектры, а так же MALDI-TOF масс-спектры исследуемых соединений приведены на рисунках 2-5 .

Согласно ЯМР ^{31}P спектра (рисунок 2 (а)) образца КФ-1 было установлено, что деструкции фосфазенового цикла в процессе модификации не наблюдалось.

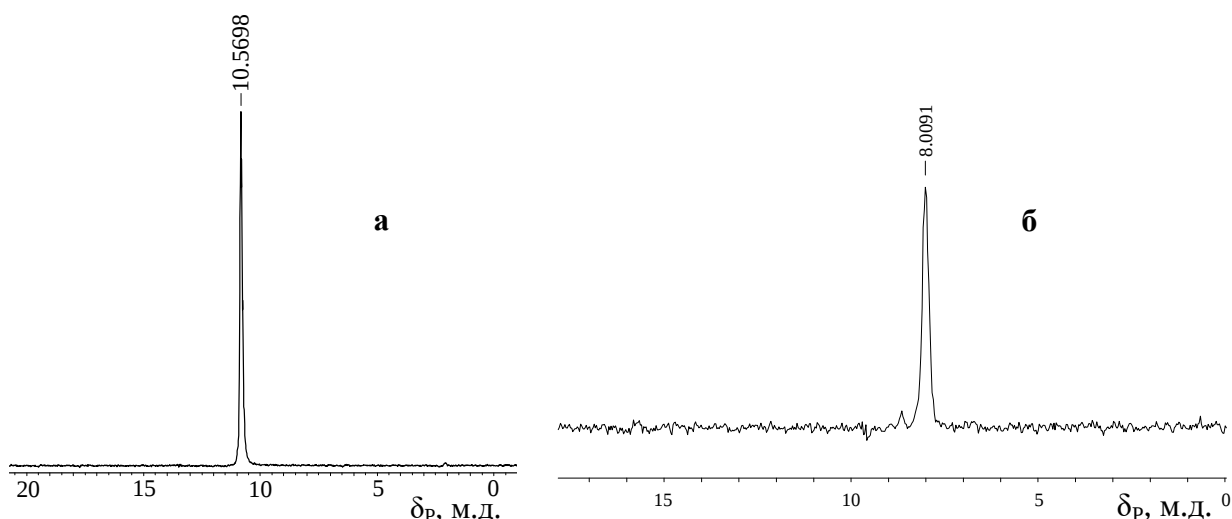


Рисунок 2 –ЯМР ^{31}P спектры соединения КФ-1 (а) и КФ-2 (б)

По интегральным интенсивностям ЯМР ^1H спектра (рисунок 3(а)) и MALDI-TOF масс-спектра образца КФ-1 (рисунок 4) установлено, что процесс ацилирования протекает не полностью, максимальное количество вводимых карбоксильных групп достигает в среднем четыре на молекулу.

Образец КФ-2 идентифицирован ЯМР ^{31}P (рисунок 2(б)) и ЯМР ^1H (рисунок 3(б)) спектроскопией.

На MALDI-TOF масс-спектре образца КФ-2 (рисунок 5) присутствуют сигналы соответствующие продуктам присоединения от одной до пяти молекул глицидилметакрилата на молекулу фосфазена. Специфической особенностью этого спектра является наличие в нем сигналов соединений состоящих из частично или полностью метакриловых фрагментов с метильными радикалами.

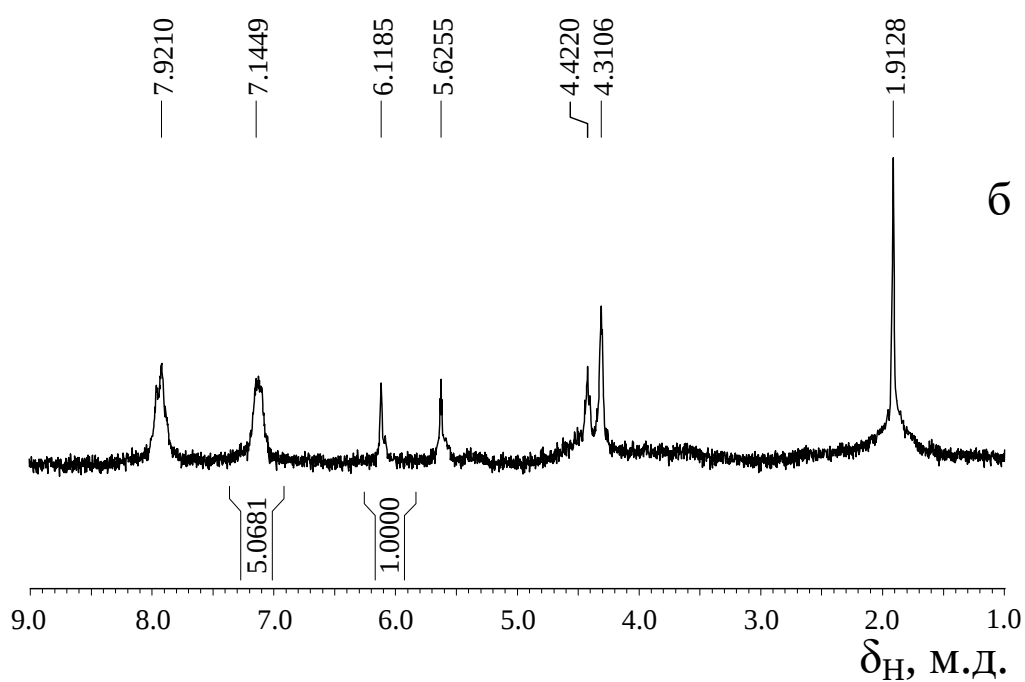
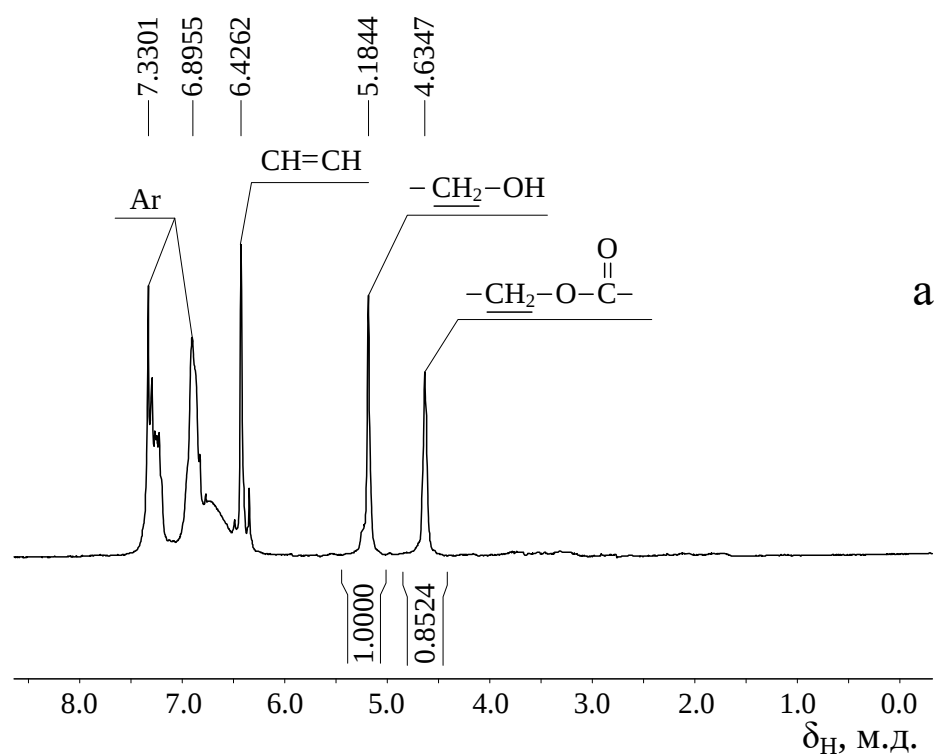


Рисунок 3 – ЯМР ^1H спектры образцов КФ-1(а) и КФ-2 (б)

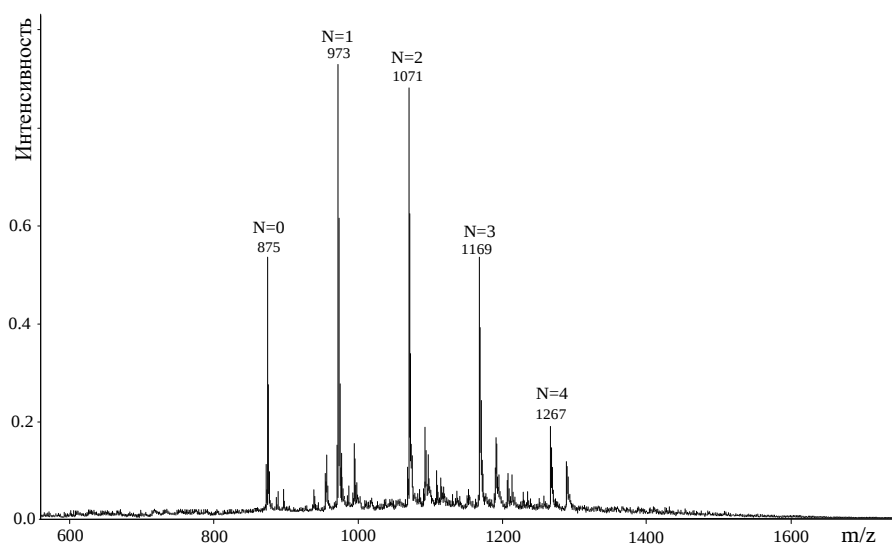


Рисунок 4 – MALDI-TOF масс-спектр образца КФ-1

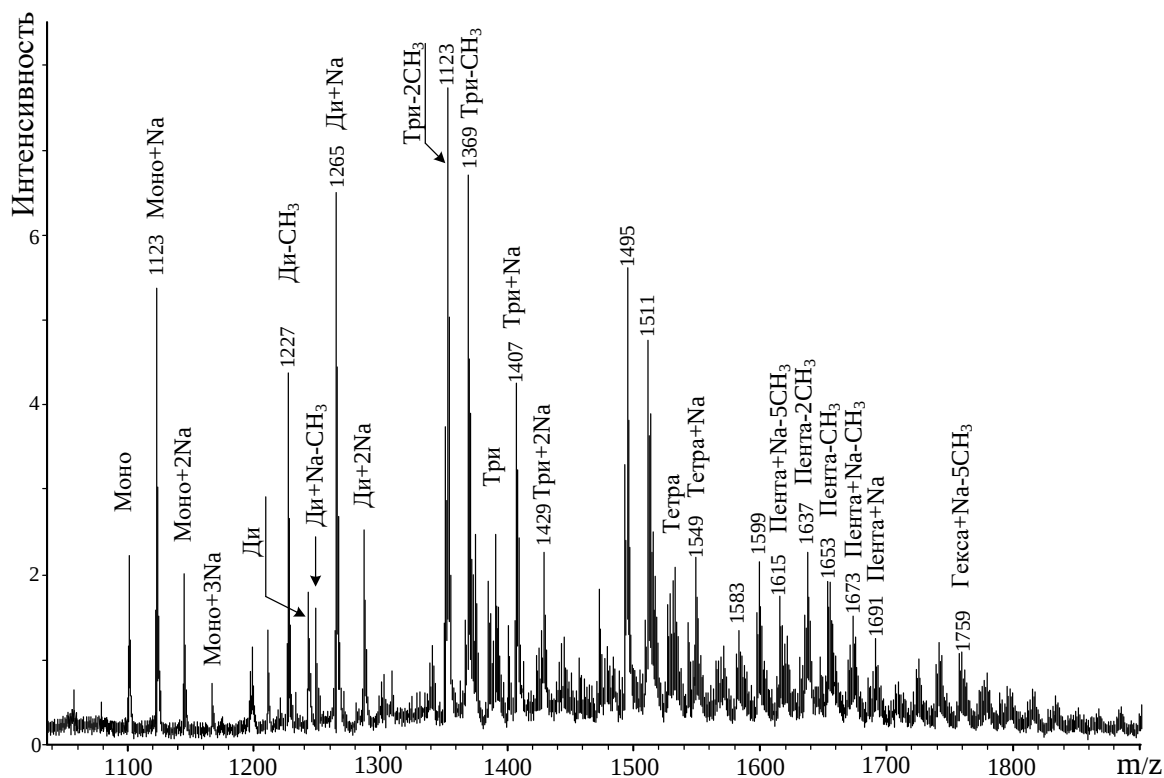


Рисунок 5 – MALDI-TOF масс-спектр продукта КФ-2

Однако это отщепление происходит в процессе снятия масс-спектра под действием высокоэнергетического лазерного излучения. Исходные же олигомеры содержат набор соединений с приведенной на схеме 6 формулой, в которой число метакрилокси- радикалов может достигать пяти.

Модифицирующие добавки КФ-1 и КФ-2 представляют собой вязкую массу светло-коричневого цвета, которая хорошо растворяется в базовой стоматологической композиции. Поскольку образцы КФ-1 и КФ-2 представляли собой смеси соединений с различным соотношением карбоксильных и метанольных групп (КФ-1) или метакрилатсодержащих радикалов, значения кислотных чисел колеблется в широких пределах в зависимости от состава образующихся смесей.

Ниже приведены расчетные значения указанных параметров КФ для соединений с максимальным содержанием присоединяемых ненасыщенных групп (малеиновых и метакриловых):

Исследуемые образцы	Кислотное число, мгКОН/г	Бромное число, г Вг/г
КФ-1		
n=3	158	0,43
n=4	197	0,53
КФ-2		
n=3	148	0,38
n=4	85	0,49

Экспериментально определенные значения кислотных и бромных чисел находятся в пределах 80-200 мгКОН/г и 0,40-0,50 г Вг/г соответственно, что вполне согласуется с содержанием компонентов, определенных по высоте пиков на MALDI-TOF – спектрах указанных веществ (рисунок 4 и 5).

2.1.3 Смешанные фенилметакрилат-содержащие олигосисесквиоксаны (СС)

Ранее было установлено⁴, что введение в состав базовой пломбировочной композиции 10-15% метакрилатсодержащих

⁴Диссертация к.х.н. Посоховой В.Ф

олигосилсесквиоксанов позволяет существенно улучшать механические показатели, водостойкость и некоторые другие характеристики отвержденных материалов. Метакрилатсодержащие силсесквиоксанные олигомеры ОМССО – продукты гидролитической поликонденсации γ – метакрилоксипропилтриметоксисилана (А-174) – содержат по одной метакрилоксипропильной группе у каждого атома кремния, что при средней молекулярной массе олигомеров ~ 1500 соответствует 10-15 указанных групп в каждой молекуле олигомера. Естественно, что в процессе фотополимеризации в составе базовой композиции лишь незначительная часть метакриловых групп ОМССО будет принимать участие в сополимеризации в силу стерических ограничений накладываемых образующейся пространственной сеткой. Поэтому представлялось целесообразным заменить часть метакриловых групп в ОМССО на другие инертные к сополимеризации радикалы, например, фенильные. Необходимо было, как идентифицировать их, так и установить необходимое их содержание, влияющее на основные свойства отвержденных композиций.

В диссертационной работе Бредова Н.С. были получены олигомеры СС-1, СС-2, СС-3 методом ацидогидролитической поликонденсации при различных соотношениях А-174:СН₃СООН и образец СС-4 синтезированный методом ацидогидролитической сополиконденсацией равномольных количеств А-174 и фенилтриметоксисилана (ФТМС) в среде уксусной кислоты. Все образцы представляли собой прозрачные жидкости, которые достаточно хорошо смешивались с базовой олигомерной композицией. В составе базовой композиции, содержащей стабилизатор (ионол - 0,007 масс.%), образцы были протестированы на предмет стабильности при температуре (+50°C), согласно методике ускоренного старения. Образец СС-1 не выдержал тест на ускоренное старение (таблица 5).

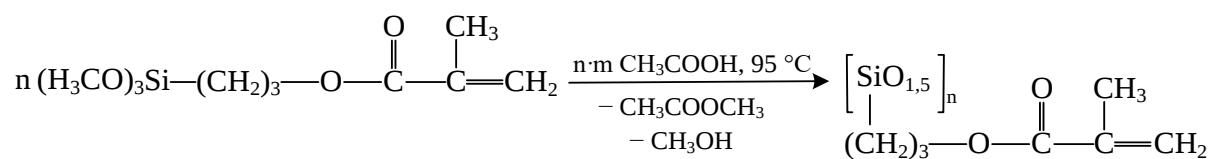
Таблица 5 – Свойства тестируемых образцов СС, полученных ацидолитической поликонденсацией А-174 и ФТМС

Образец	Мольное соотношение А-174:ФТМС:CH ₃ COOH	Совместимость ТГМ/БисГМА 70 /30 с исследуемыми образцами	Бромное число, г Br ₂ на 100 г.	Тест на ускоренное старение, при 50С
СС-1	1:0:1,5	+	70-75	-
СС-2	1: 0:1,75	+	82-85	+
СС-3	1:0:2	+	77-79	+
СС-4	1:1:4	+	85-90	+
СС-5	1:9:17,5	-	89-91	

Олигомер СС-5, полученный ацидогидролитической сополиконденсацией А-174 и ФТМС при избытке ФТМС (мольное соотношение А-174:ФТМС:CH₃COOH равное 1:9:17,5) представлял собой стеклообразную прозрачную массу, не растворяющуюся в базовой стоматологической композиции.

Процесс ацидогидролитической поликонденсации при различных соотношениях А-174:CH₃COOH в присутствии каталитических количеств HCl протекал по следующей схеме:

Схема 7



При проведении ацидолитической сополиконденсации из расчета 1,5÷3 молей уксусной кислоты на 1 моль А-174 происходит образование прозрачных с желтоватым оттенком вязких жидкостей. Максимальные значения степени завершенности ацидолитической поликонденсации А-174 достигается при мольном соотношении А-174:CH₃COOH равном 1:2.

Согласно ЯМР¹Н спектров продуктов ацидогидролитической сополиконденсации смеси А-174 и фенилтриметоксисилана (рисунок 6) ацидолиз метоксигрупп протекает полностью при мольном соотношении А-174 : CH₃COOH равном 1:2,0. Сигналы, соответствующие группам –OCH₃ в исходном А-174 в области 3,52 м.д., в спектре полученного олигомера отсутствуют.

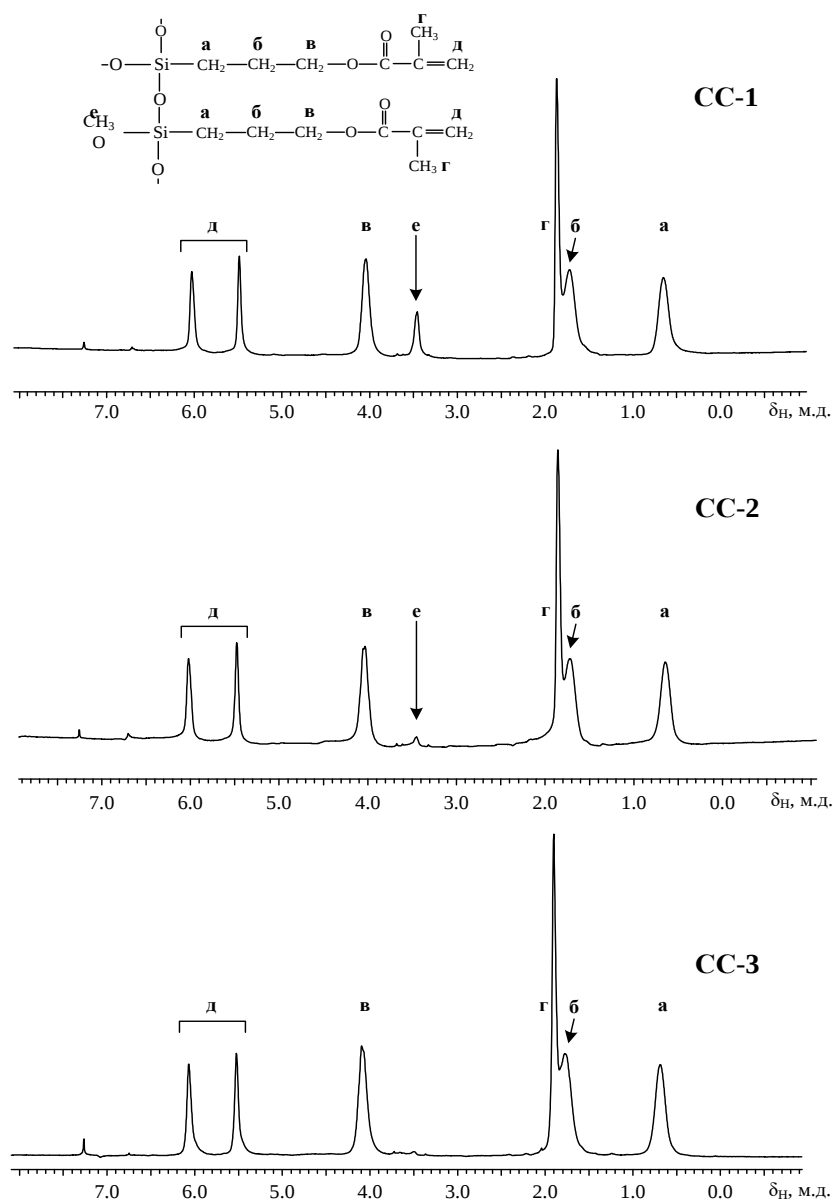


Рисунок 6 – ЯМР¹Н спектры продуктов ацидогидролитической поликонденсации А-174 при мольных соотношениях А-174:CH₃COOH равных 1:1,50 (СС-1), 1:1,75(СС-2) и 1:2,00 (СС-3)

На ЯМР²⁹Si спектрах продуктов ацидогидролитической поликонденсации А-174 при различных мольных соотношениях А-174: CH₃COOH (рисунки 7 и 8) наблюдаются сигналы атомов кремния, отнесенные нами с учетом литературных данных к следующим структурам:

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

$\delta_{\text{Si}} = -54 \div -58$ м.д. – атомы кремния с γ -метакрилоксипропильными $(\gamma\text{-Mn})$ группами в структуре T₆;

$\delta_{\text{Si}} = -59 \div -61$ м.д. – $(\gamma\text{-Mn})\text{SiOH}(\text{O}_{0,5})_2$ в структурах T₈÷T_{лин};

$\delta_{\text{Si}} = -64 \div -70$ м.д. – структуры T₈, T₁₀, T₁₂, а также линейные лестничные структуры силсесквиоксанов с γ -метакрилоксипропильными группами.

По данным ЯМР²⁹Si спектров содержание целевых силсесквиоксановых звеньев максимально в случае проведения ацидогидролитической поликонденсации А-174 при мольном соотношении А-174:CH₃COOH = 1:1,75 (рисунок 7). Необходимо отметить, что, несмотря на высокую степень завершенности реакции ацидолиза в случае мольного соотношения А-174:CH₃COOH 1:2, продукт содержит большее количество силанольных групп, образующихся по следующей реакции:



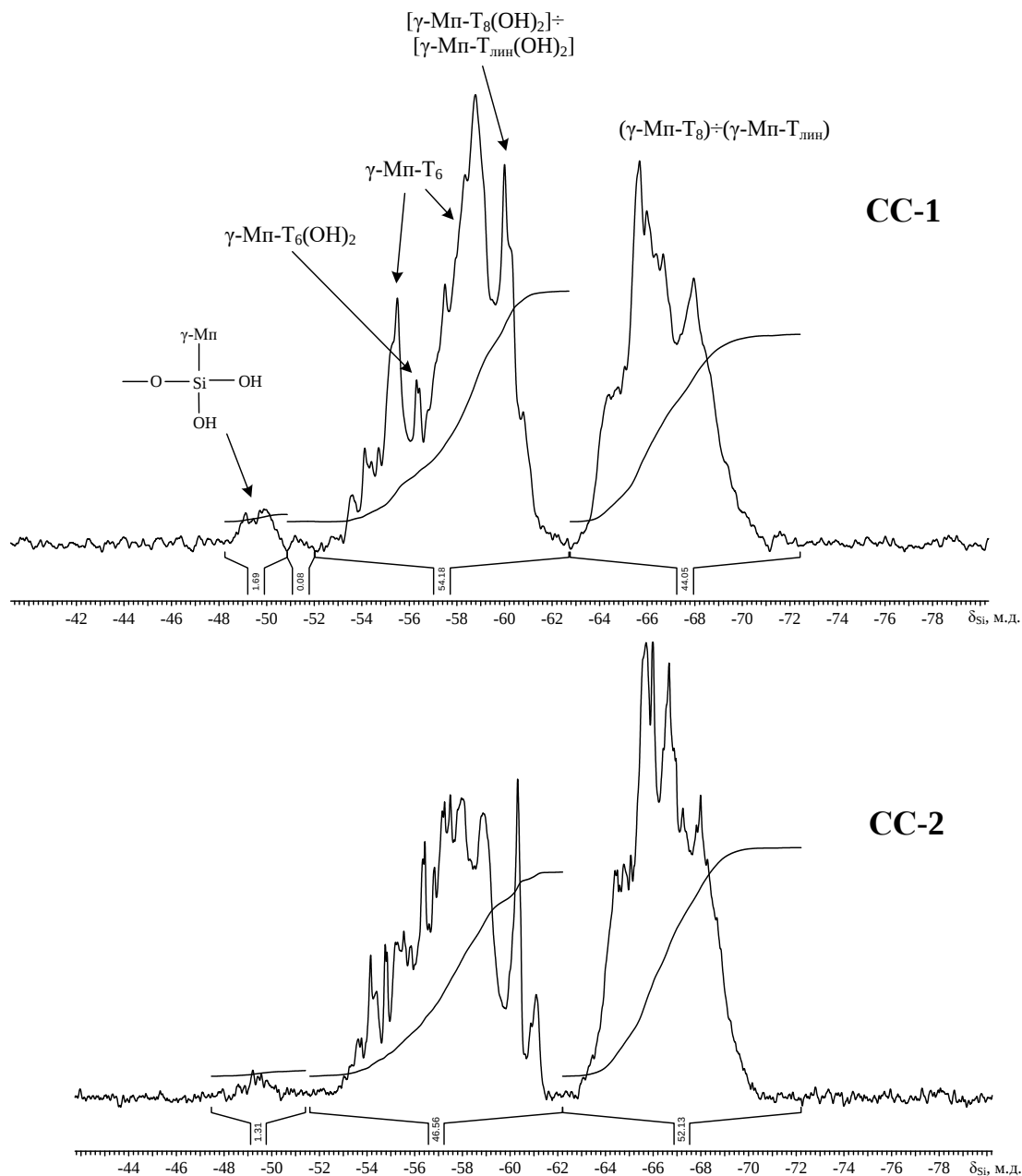
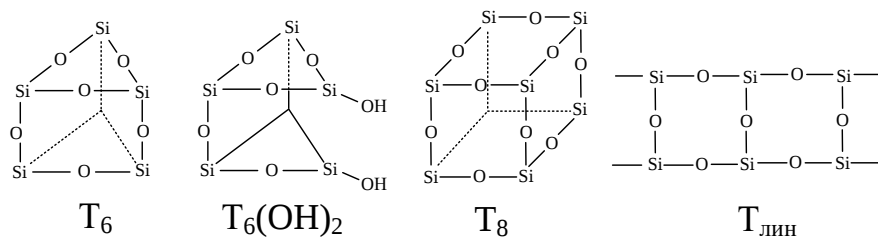


Рисунок 7 — ЯМР ^{29}Si спектры продуктов ацидогидролитической поликонденсации А-174 при мольных соотношениях А-174: CH_3COOH равных 1:1,5 (CC-1) и 1:1,75 (CC-2)

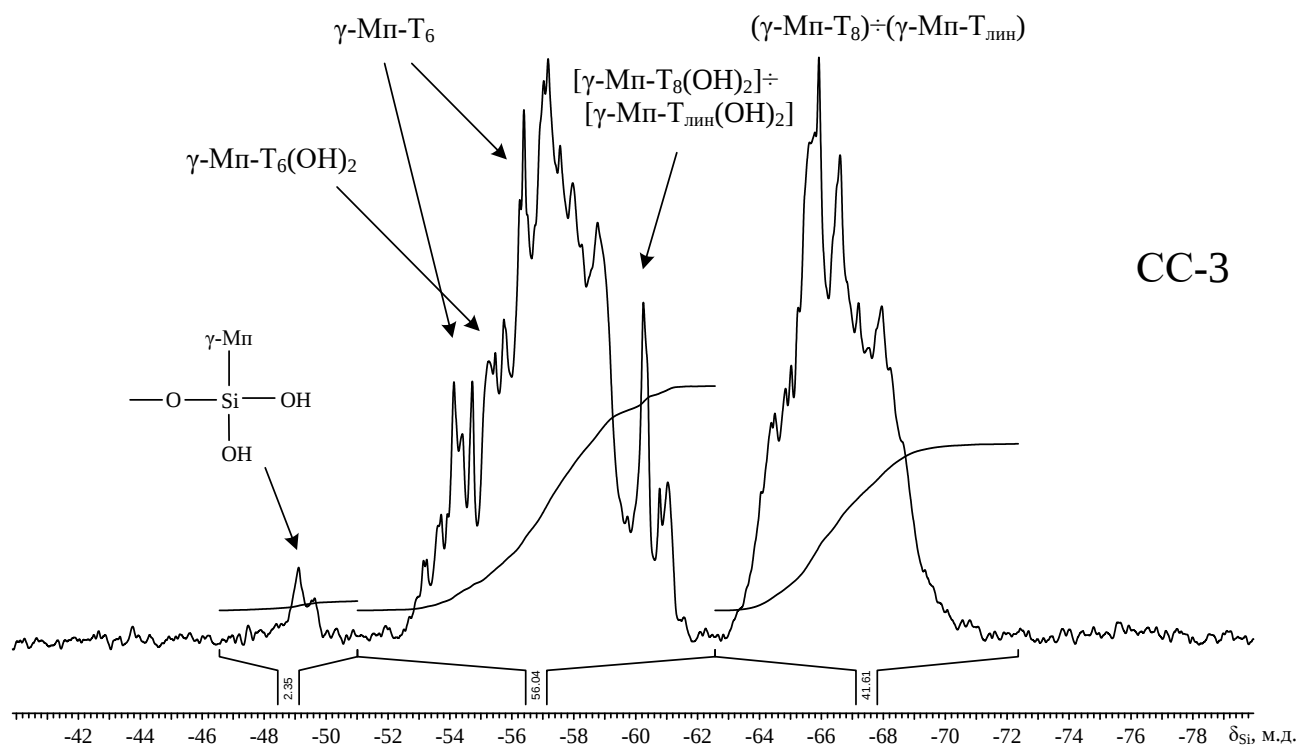


Рисунок 8 – ЯМР ^{29}Si спектр продукта ацидогидролитической поликонденсации А-174 при мольном соотношении А-174: CH_3COOH равном 1:2

Продукты ацидолиза А-174, полученные при мольных соотношениях А-174: CH_3COOH равных 1:1,75 и 1:2,0 были исследованы с помощью масс-спектрологии. Анализ MALDI-TOF масс-спектров показал, что при указанных соотношениях образуется практически идентичный набор олигомеров (рисунок 9).

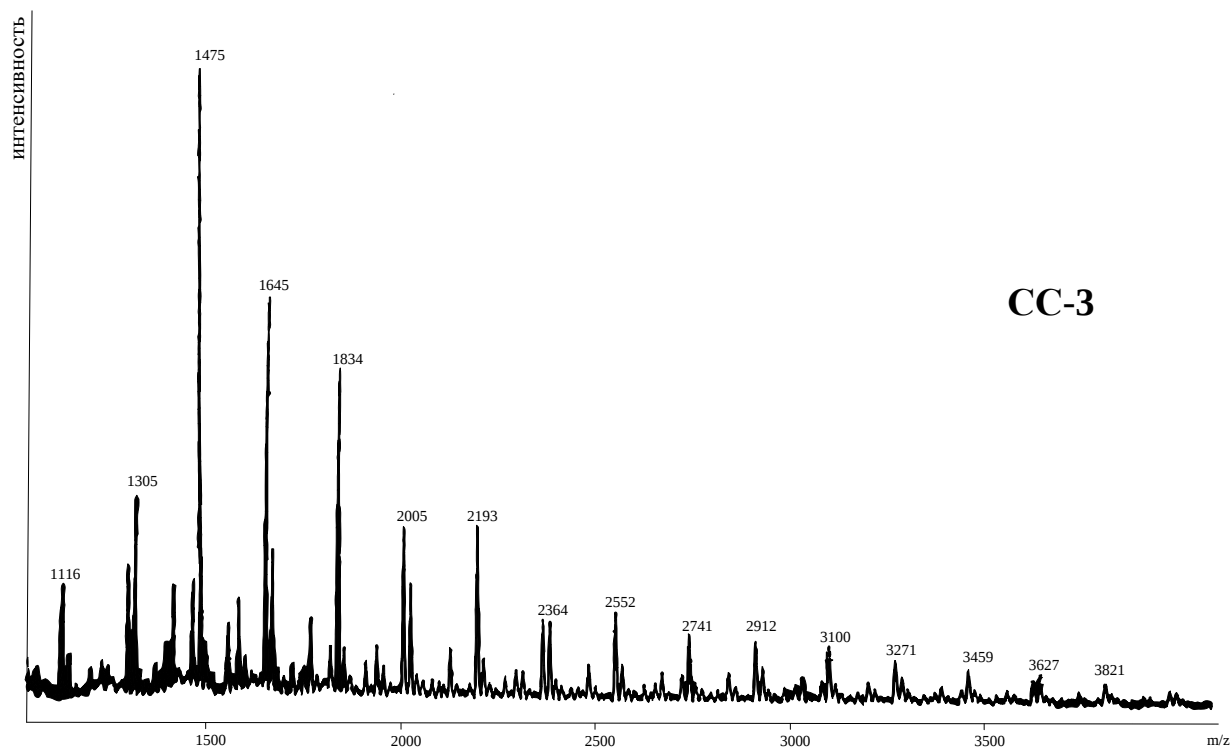
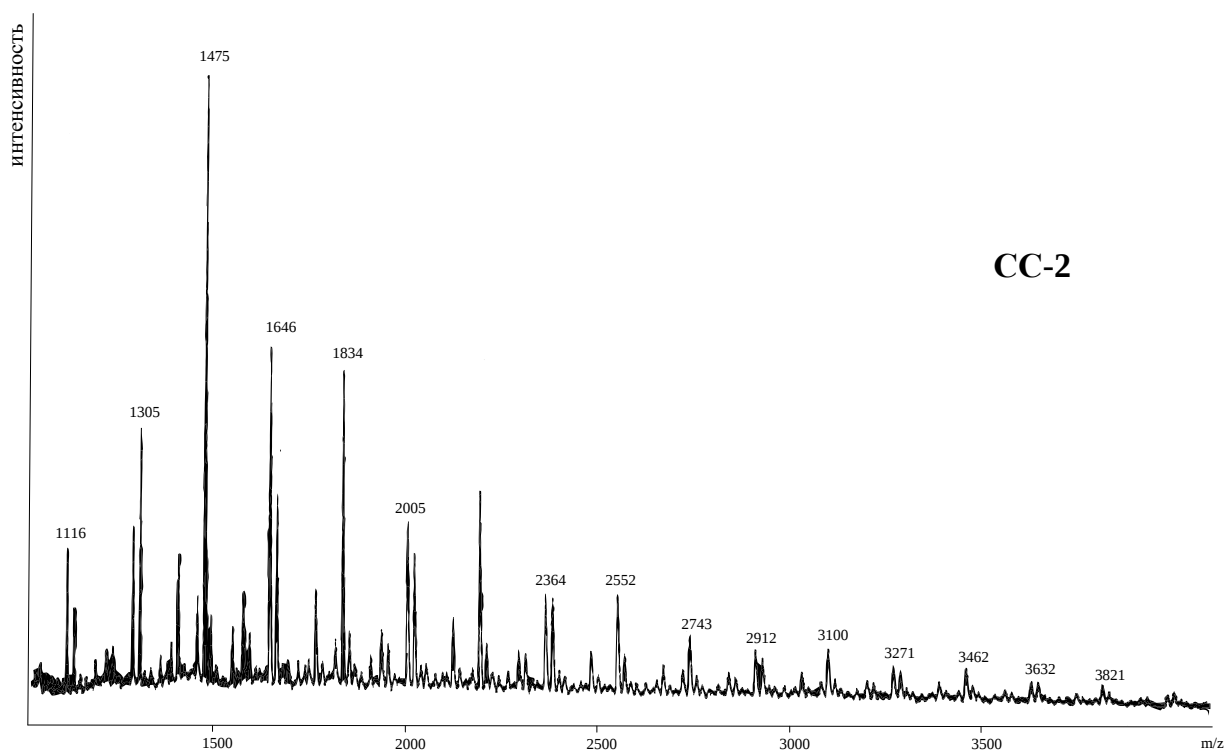
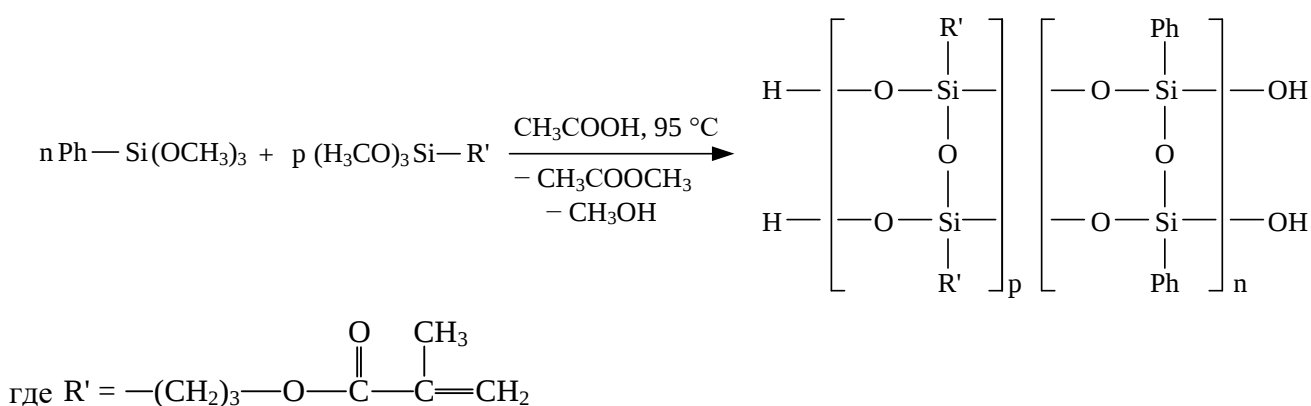


Рисунок 9 – MALDI-TOF масс-спектры продуктов ацидогидролитической поликонденсации А-174, полученных при мольных соотношениях А-174:CH₃COOH равных 1:1,75 (CC – 2) и 1:2 (CC -3)

Предполагаемые структуры полученных олигомеров на основе анализа масс-спектров MALDI-TOF хорошо согласуются с соответствующими кремниевыми спектрами (рисунки 7 и 8).

Ацидогидролитическую сополиконденсацию А-174 и ФТМС проводили по следующей схеме:

Схема 8



В данном уравнении представлена условная брутто-формула образующегося силсесквиоксана. Реальное распределение метакрилсодержащих и финильных радикалов будет, вероятно, статистическим. Мольное соотношение силан:уксусная кислота равно 2. В качестве катализатора конденсации была использована концентрированная соляная кислота.

Продукт ацидогидролитической сополиконденсации А-174 и ФТМС (соотношение реагентов 1:1) представляет собой прозрачную вязкую жидкость желтоватого цвета. Анализ ЯМР ^1H спектра продукта реакции А-174 и ФТМС в мольном соотношении 1:1 (рисунок 10) показал, что ацидолиз метокси-групп обоих силанов протекает полностью. При этом содержание γ -метакрил-оксипропильных и финильных звеньев соответствует мольному соотношению силанов в смеси до начала реакции.

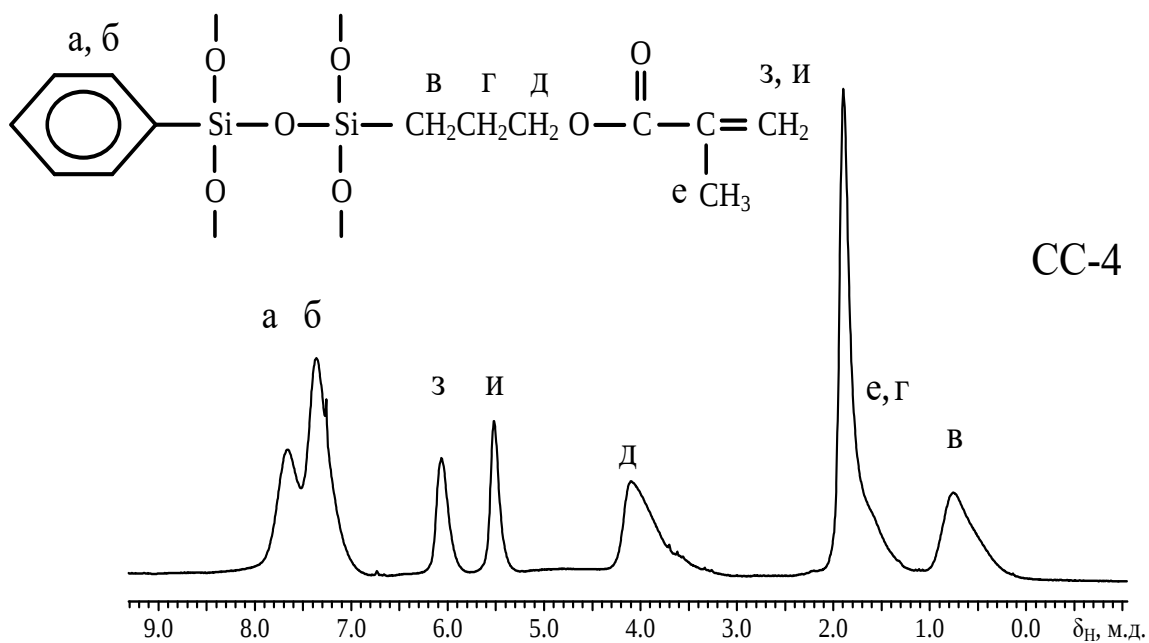


Рисунок 10 – ЯМР ¹H спектр продукта CC-4

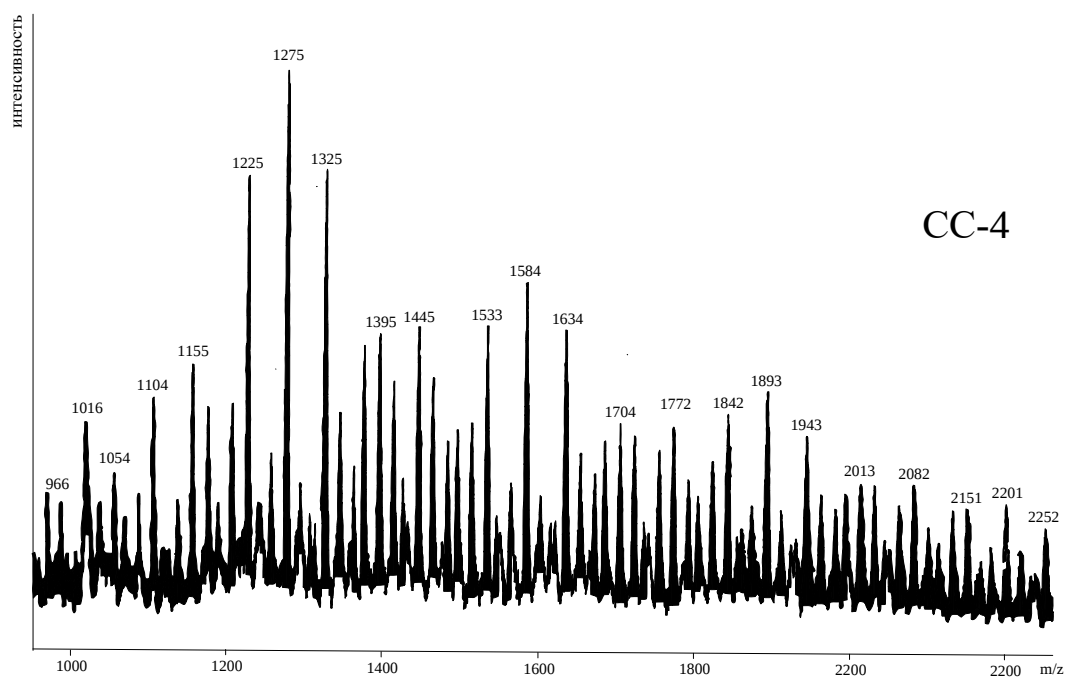


Рисунок 11 – MALDI-TOF масс-спектр продукта CC-4

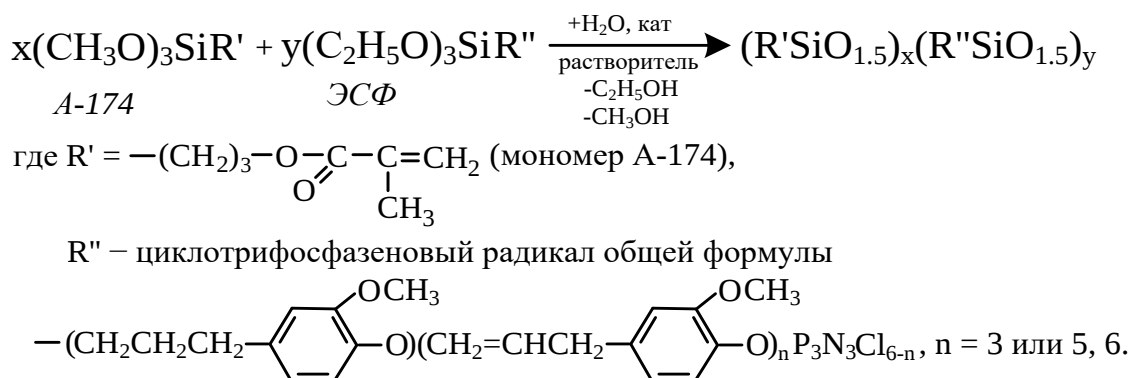
На рисунке 11 приведен MALDI-TOF масс-спектр соединения CC-4, который указывает на наличие в химической структуре этого олигомера большого набора соединений с различным распределением фенильных и

метакрилатных радикалов. Часть молекул может быть обогащена фенильными, а часть метакриловыми группами, что и обуславливает многообразие пиков соединений в пределах значений m/z от 900 до 2500.

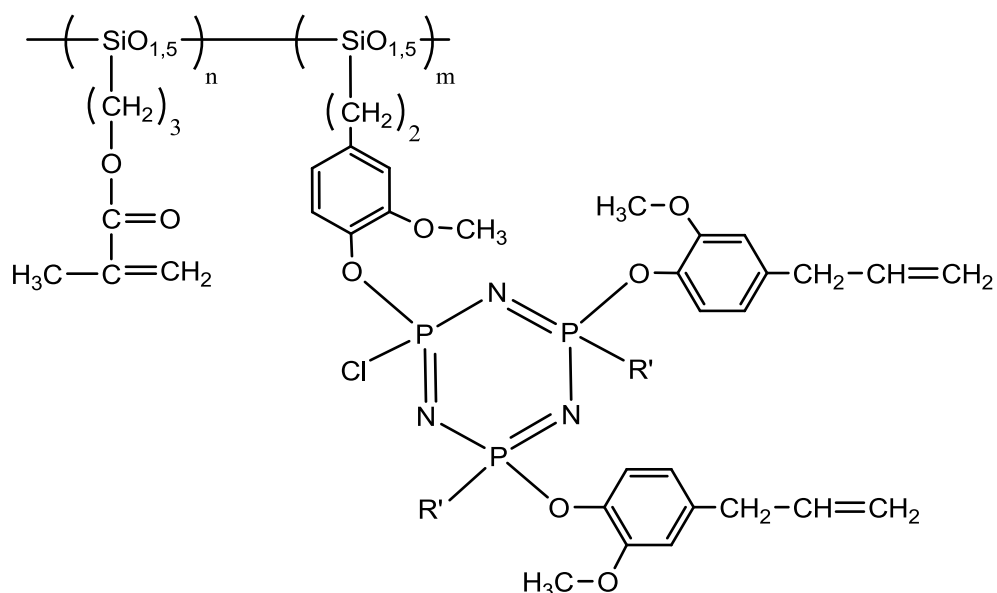
2.1.4 Фосфазенсодержащие олигометакрилатсилсесквиоксаны (СФ)

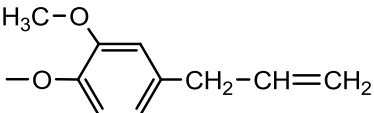
В связи с установленной эффективностью олигометакрилатсилоксанов и фосфазеновых метакриловых олигомеров, в качестве модифицирующих добавок базовой стоматологической композиции, представлялось целесообразным совместить преимущества каждого из этих веществ в одном типе соединений, а именно, в олигомерных силсесквиоксановых, содержащих наряду с метакриловыми радикалами также и фосфазеновые структуры. Синтез смешанных олигосилоксанов, содержащих регулируемое количество соединенных с атомами кремния метакрилсодержащих групп, и олигофосфазенов с различными функциональными группами⁵, был осуществлен гидролитической сополиконденсацией трихлорфункциональных метакрилатсодержащих силанов с триэтоксциклофосфазеновыми соединениями (ЭСФ) по следующей схеме:

Схема 9



⁵ Указанные олигомеры были синтезированы при участии автора сотрудниками кафедры химической технологии пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева к.х.н. Бредовым Н.С.



где СФ-1, $R' =$ , $n:m=2:1$

СФ-2, $R' = Cl$, $n:m=1:1$

СФ-3, $R' = Cl$, $n:m=2:1$

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 отщепление указанных алкокси-групп проходило полностью.

Мольное соотношение исходных алкоксисиланов А-174:триэтоксисилилфосфазен было взято 1:1 или 1:2 соответственно. Образец СФ-1 получен гидролитический сополиконденсацией А-174 и продукта гидросилирования 78% пента- и 22% гексаэвгенольных производных циклотрифосфазена триэтоксисиланом (2:1, моль). Образец СФ-2 получен гидролитический сополиконденсацией А-174 и продукта гидросилирования триэвгенольного производного циклотрифосфазена триэтоксисиланом (1:1, моль). Образец СФ-3 получен гидролитический сополиконденсацией А-174 и продукта гидросилирования триэвгенольного производного циклотрифосфазена триэтоксисиланом (2:1, моль).

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

О полноте отщепления алкоксигрупп при ацидолизе судили по исчезновению их сигнала на спектрах ЯМР ^1H в области $\delta_{\text{H}} = 1,3$ и $3,65$ м.д. в случае СФ-2 (рисунок 12). При синтезе СФ-1, когда была использована смесь пента и гексаэвгенольных триэтоксисиланфосфазенов, полного исчерпания этих силанов в соответствии с ЯМР ^1H спектрами не наблюдалось (рисунок 12), в противоположность продукту СФ-2, полученному на основе триэвгенольнозамещенного циклотрифосфазена.

По данным ЯМР ^{29}Si спектров (рисунок 13) продукты согидролиза содержали в среднем $5 \div 30\%$ звеньев $-\text{RSi}(\text{OH})_2\text{O}_{0.5}-$, с частично негидролизованнми алкоксигруппами $20 \div 30\%$ звеньев $-\text{RSi}(\text{OH})(\text{O}_{0.5})_2-$ и $25 \div 70\%$ силсесквиоксанных 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.

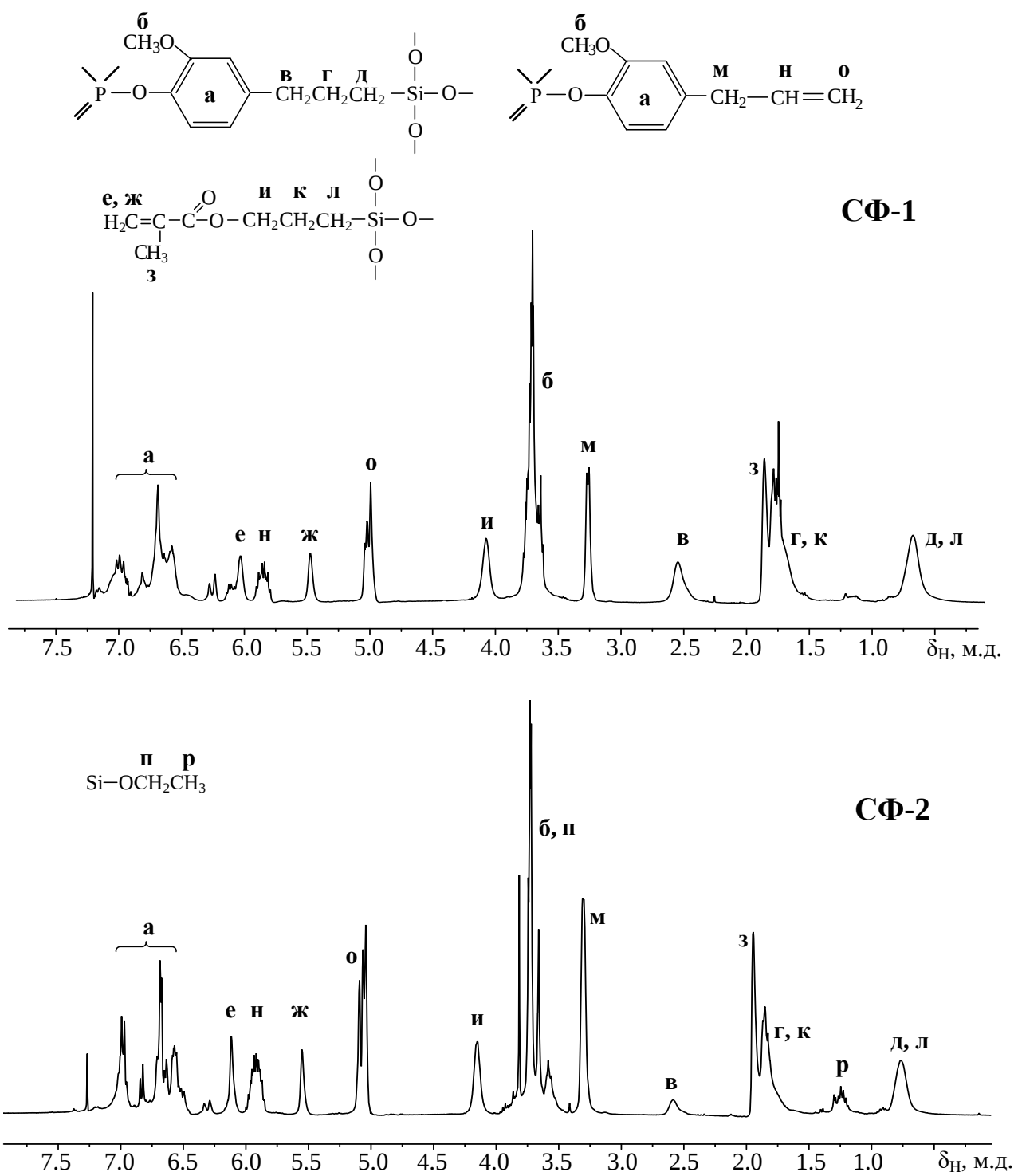


Рисунок 12 – ЯМР ^1H спектры продуктов СФ-2 и СФ-1

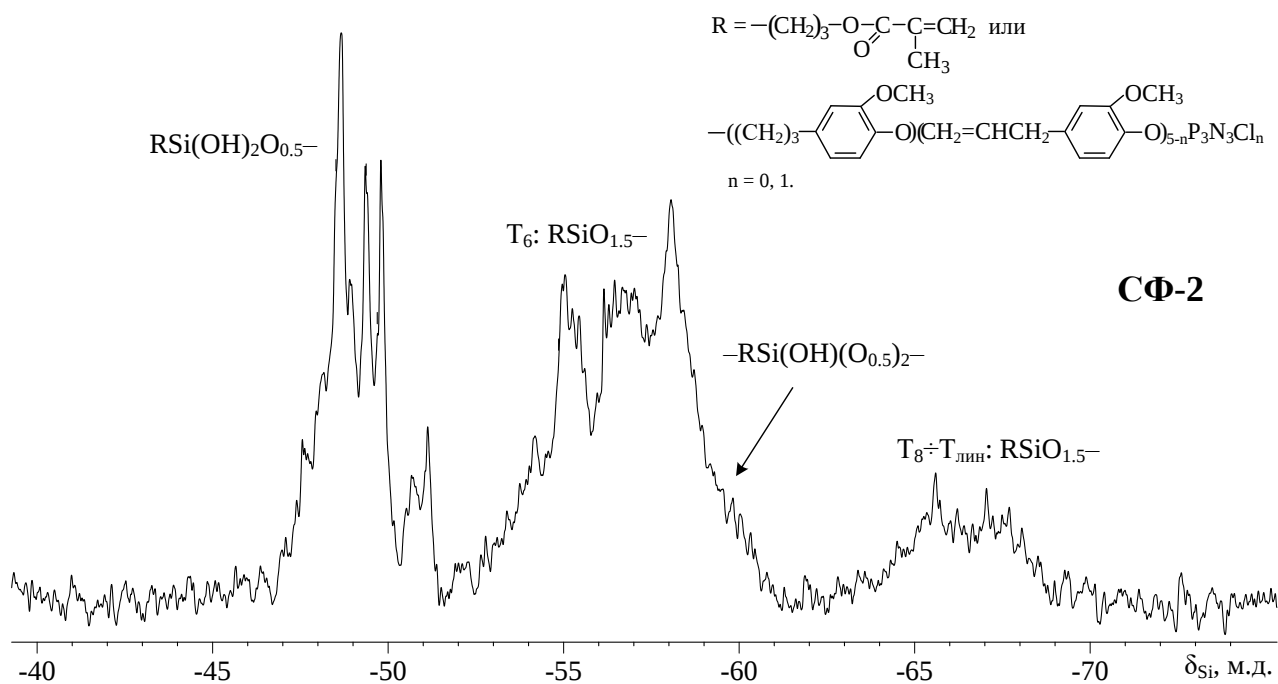
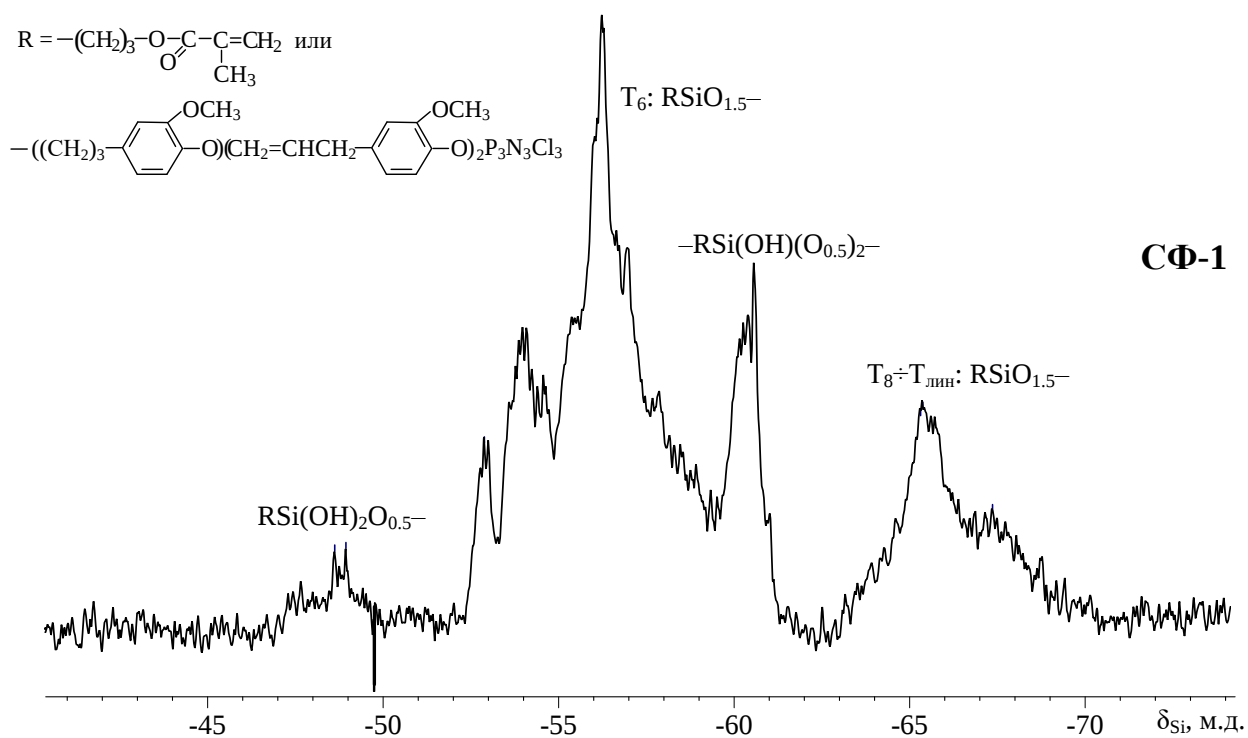


Рисунок 13 – ЯМР ^{29}Si спектры продуктов гидролитической сополиконденсации А-174 с этоксисилилфосфазенами

2.2 Модификация базовой полимерной стоматологической композиции функциональными олигофосфазенами и олигосилсесквиоксанами

Полученные метакрилатсодержащие производные были исследованы в качестве модификаторов стоматологических композиций. Все используемые образцы представляли собой вязкие светло-желтые вещества, хорошо совместимые с триэтиленгликольдиметакрилатом (ТГМ-3) и его смесью с бисфенолдиглицидилметакрилатом (бис-ГМА) в массовом соотношении 7:3. В качестве наполнителя использовали силанизированный тонкодисперсный порошок, влияющий на свойства композитов: прочность, усадку, водопоглощение, устойчивость к истиранию, рентгеноконтрастность, цветостабильность. Ненаполненные композиции, в состав которых входили модифицирующие добавки в количестве 5-15%, ТГМ-3/бис-ГМА – 95-85% и фотоинициирующие компоненты, отверждали фотополимеризационной лампой ($\lambda=470$ нм) в течение 40 с образованием полимерных продуктов.

Кроме того, олигомерные добавки, входящие в состав базовой композиции, были протестированы на предмет стабильности при температуре +50°C в присутствии стабилизатора (ионол - 0,007 масс.%), согласно методики ускоренного старения. Все образцы, кроме СС-1, полученного ацидогидролитической сополиконденсацией А-174 и ФТМС при мольном соотношении А-174:ФТМС:CH₃COOH=1:0:1,5, были стабильны при хранении в течение 2 лет. Образец СС-5, полученный ацидогидролитической сополиконденсацией А-174 и ФТМС при мольном соотношении А-174:ФТМС: CH₃COOH равном 1:9:17,5 представлял собой стеклообразную прозрачную массу, нерастворяющуюся в базовой стоматологической композиции, поэтому он не был протестирован.

2.2.1 Механические характеристики модифицированных полимерных стоматологических композиций

Механические свойства стоматологического композита преимущественно зависят от природы полимерной матрицы, наполнителя и свойств межфазного слоя. Поэтому при выборе наиболее эффективной добавки, из числа рассматриваемых, прежде всего, необходимо было, установить влияние типа и количества модификатора на прочностные характеристики, а также микротвердость как ненаполненных, так и наполненных композиций.

При введении в состав базовой полимерной матрицы функциональных олигосилоксанов и олигофосфазенов было установлено, что показатели прочности при сжатии ненаполненных композиций достигают максимального значения при содержании смешанных фенилметакрилат-содержащих олигосисесквиоксанов (СС), фосфазенсодержащих олигометакрилатсилсесквиоксанов (СФ) в количестве 10-15%, карбоксисодержащих олигомеров на основе арилоксициклотрифосфазенов (КФ) в количестве 5-10%, линейных алкоксидифосфазодифосфонилов (ЛФ) в количестве 10% (таблица 6).

Прочность при сжатии исследуемых композиций увеличивалась, в сравнении с немодифицированным образцом, на 16 - 52 МПа (таблица 6) в зависимости от характера добавки.

На основании данных таблицы 7 можно сделать вывод, что все модификаторы, кроме СС-4, незначительно повышают микротвердость ненаполненных композиций. Введение модификатора СС-4 в состав базовой полимерной матрицы увеличивает микротвердость ненаполненной композиции на 11,7 кг/мм², что вероятнее всего связано с особенностями механических и физико-химических свойств кремнийорганических олигомеров.

Таблица 6 – Разрушающее напряжение при сжатии ненаполненных стоматологических композиций, содержащих модифицирующие добавки

Модификаторы *	Разрушающее напряжение при сжатии, МПа, при содержании модификатора, мас. %				
	5	10	15	20	25
ЛФ-1	146,13±6,8	152,95±5,3	147,26±9,1	133,15±5,2	129,36±7,3
ЛФ-2	139,3±5,4	140,6±6,2	143,31±7,2	131,65±8,2	125,96±5,4
ЛФ-3	136,20±7,2	141,4±6,1	141,23±5,2	130,7±7,5	123,56±9,3
СФ-1	143,8±5,2	147,8±9,6	143,7±9,7	140,2±6,4	130,5±8,6
СФ-2	138,9±9,5	142,2±5,7	140,8±7,4	135,4±7,8	124,1±8,3
СФ-3	135,9±7,9	138,1±7,6	136,8±6,5	130,2±5,7	121,1±6,2
КФ-1	133,5±4,2	134,6±7,4	131,8±8,5	130,25±9,7	125,69±8,1
КФ-2	142,4±6,1	162,8±6,2	155,54±6,8	153,26±8,9	148,91±5,6
СС-2	156,5±9,5	180,6±6,8	184,3±6,3	171,0±5,9	150,6±10,4
СС-3	133,1±6,2	154,0±6,1	160,0±7,8	151,6±6,6	125,2±7,2
СС-4	159,6±5,4	184,2±7,7	186±7,3	175,3±6,5	155,6±6,4

*Исходная немодифицированная композиция (БисГМА/ТГМ-3) имеет разрушающее напряжение при сжатии– 133,10±5,3, МПа.

Таблица 7 – Микротвердость ненаполненных стоматологических композиций, содержащих модифицирующие добавки

Модификаторы *	Микротвердость, (кг/мм ²) при содержании модификатора, мас. %				
	5	10	15	20	25
ЛФ-1	62,3±1,7	63,9±1,6	62,1±1,2	61,8±1,5	61,6±1,6
ЛФ-2	59,6±1,9	59,5±1,1	57,7±1,7	58,3±1,5	57,6±1,7
ЛФ-3	59,5±1,3	59,6±1,4	56,1±1,3	57,6±1,8	57,1±1,5
СФ-1	60,2±1,5	62,6±1,8	62,1±1,7	61,9±1,3	61,7±1,7
СФ-2	59,8±1,3	60,3±1,5	59,2±1,3	58,5±1,4	58,1±1,6
СФ-3	59,6±1,4	60,8±1,3	60,0±1,7	57,9±1,3	56,1±1,8
КФ-1	59,4±1,3	58,4±1,2	59,1±1,5	58,4±1,3	58,1±1,2
КФ-2	60,4±1,5	61,3±1,8	62,1±1,2	61,9±1,3	61,8±1,5
СС-2	64,2±1,5	66,4±1,8	69,5±1,3	66,3±1,4	65,8±1,3
СС-3	60,1±1,3	62,5±1,4	61,8±1,3	61,4±1,5	60,3±1,5
СС-4	69,5±1,9	70,7±1,5	69,8±1,8	68,5±1,3	67,1±1,4

*Исходная немодифицированная композиция (БисГМА/ТГМ-3) имеет микротвердость– 59,4±1,6, кг/мм².

Модифицированные полимерные матрицы с наилучшими прочностными показателями были использованы для изготовления наполненных композиций. Значения прочности при сжатии у наполненных композиций значительно возрастает (рисунок 14). Полученные данные свидетельствуют о том, что наполненный композит, содержащий в своем составе олигомерную добавку СС-4 в количестве 7-10%, обладает максимальным значением прочности на сжатие, следовательно, улучшенным комплексом механических свойств по сравнению с композитами, содержащими в своём составе олигомерные добавки СФ-1, КФ-2, ЛФ-1, а также ранее исследуемыми композиционными материалами. Результаты испытаний прочности при сжатии образцов наполненных композиций содержащих в составе олигомерные добавки КФ-2 (10 %, масс.), ЛФ-1 (5-7%, масс.) сопоставимы, причем при разном массовом соотношении.

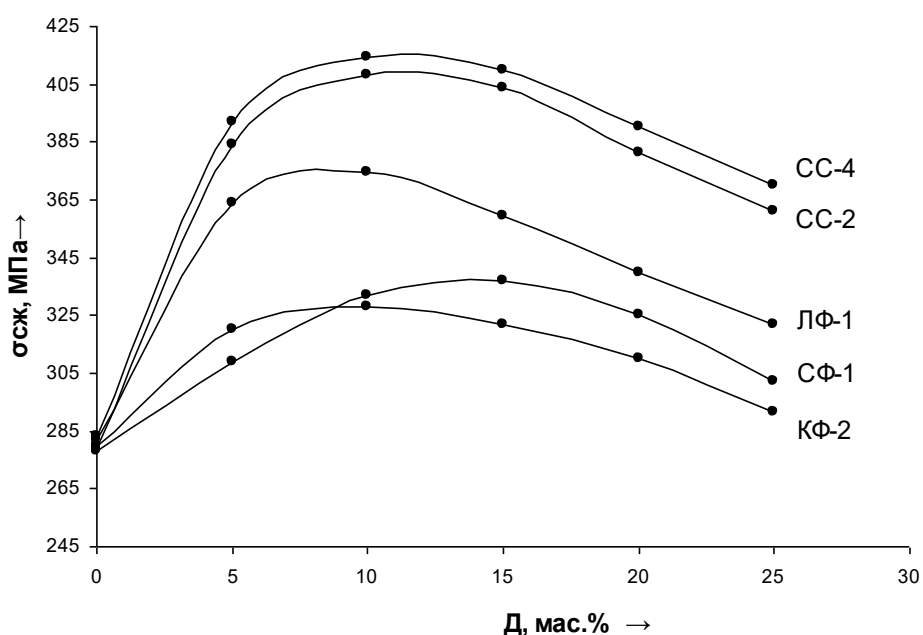


Рисунок 14 – Зависимость прочности при сжатии наполненных композиций от количества модифицирующих добавок СС-4, СС-2, ЛФ-1, СФ-1, КФ-2

Важной характеристикой при проведении процедуры реставрационных работ в полости рта является показатель микротвердости светоотверждаемого наполненного композиционного материала.

Исследование показателей микротвердости композитов показывает, что оптимальные количества олигомерных добавок составляли 7-15 масс.%, в зависимости от их типа (рисунок 15).

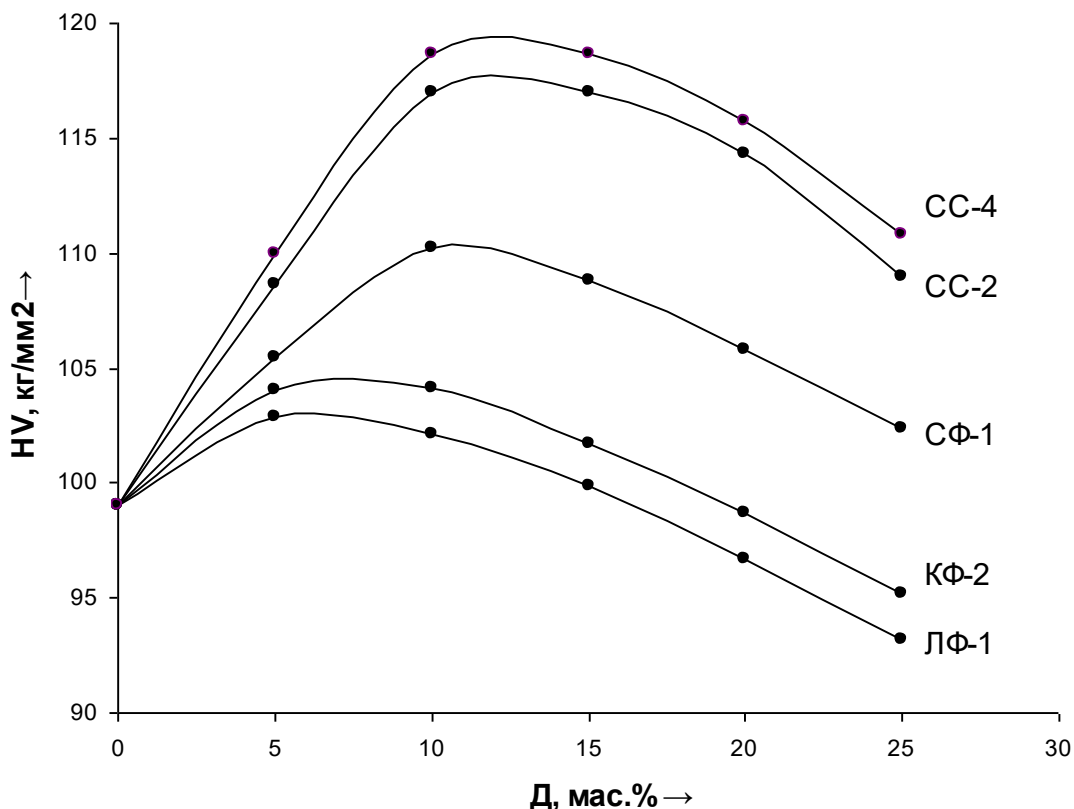


Рисунок 15 – Зависимость показателя микротвердости наполненных композиций от количества модификаторов.

Как видно, микротвердость поверхностей отвержденных исследуемых материалов, содержащих в своем составе смешанные фенилметакрилат-содержащие олигосилесквиоксаны (СС), на 5-10% выше значения микротвердости фосфазенсодержащих олигометакрилатсилесквиоксанов (ФС) и на 10-12% выше значений микротвердости линейных алкоксидифосфазодифосфонилы (ЛФ), что, вероятно, связано с химической структурой используемых добавок и более равномерным распределением наполнителя в полимерной матрице.

2.2.2 Адгезионные показатели модифицированных композиций

Реставрационный стоматологический материал должен быть биосовместимым, не разрушаться от воздействия ротовых жидкостей, иметь достаточную устойчивость к жевательным нагрузкам, обладать механическими свойствами близкими к ткани зуба, а так же эффективно связываться как с эмалью, так и с дентином. Разработка такого материала представляет собой весьма сложную задачу. Несмотря на очевидный прогресс в создании материалов с улучшенными адгезионными характеристиками, до сих пор остается ряд нерешенных задач. Поэтому весьма интересными представляются функциональные производные олигорганоксифосфазенов и олигосилсесквиоксанов содержащие в органическом радикале карбоксильные группы, которые могли бы улучшить адгезионные характеристики ненаполненных и наполненных полимерных стоматологических материалов к твердым тканям зуба и металлу. Модификация ненаполненных и наполненных стоматологических композиций полифункциональными олигомерами содержащие кислые Р-ОН (ЛФ-1, ЛФ-2, ЛФ-3) и карбоксильные группы (КФ-1, КФ-2) приводит к существенному увеличению адгезии. Следует отметить, что образец ЛФ-1, полученный в среде ТГФ, и содержащий преимущественно тетраалкоксиметакриловое производное, существенно влияет на рост адгезионных характеристик (таблица 8) не понижая при этом показатели микротвердости и прочности на сжатие (таблицы 6 и 7).

При введении в состав базовой композиции линейного алкоксидифосфазофосфонила (ЛФ-1) в количестве 10% адгезия увеличивается до 20,3 МПа, а показатель адгезии наполненной композиции составляет 17,9 МПа. Однако следует учесть, что наилучшие физико-механические характеристики (разрушающее напряжение при сжатии, разрушающее напряжение при изгибе, микротвердость) светоотверждаемых композиций наблюдаются при введении 7% линейного

алкоксифосфазофосфонила. Повышение адгезии, вероятно, связано с наличием функциональных групп, способных к химическому взаимодействию с тканями зуба, в частности, с функциональными NH_2 - и OH - группами коллагеновых волокон или с основными $-\text{Ca-OH}$ группами гидроксиапатита во влажной среде зубной полости.

Таблица 8 – 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
1	2	3	4	5	6
-	0	$3,9 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$
ЛФ-1	3	$17,1 \pm 0,2$	$21,5 \pm 0,1$	$11,6 \pm 0,1$	$13,2 \pm 0,2$
	5	$18,9 \pm 0,1$	$23,6 \pm 0,2$	$14,7 \pm 0,2$	$15,1 \pm 0,1$
	7	$19,9 \pm 0,1$	$25,2 \pm 0,2$	$15,1 \pm 0,2$	$16,7 \pm 0,2$
	10	$20,3 \pm 0,2$	$27,6 \pm 0,1$	$17,9 \pm 0,2$	$18,2 \pm 0,1$
ЛФ-2	3	$16,8 \pm 0,1$	$13,8 \pm 0,2$	$13,9 \pm 0,1$	$14,4 \pm 0,2$
	5	$17,3 \pm 0,2$	$15,1 \pm 0,1$	$12,5 \pm 0,1$	$14,5 \pm 0,2$
	7	$18,6 \pm 0,1$	$16,7 \pm 0,2$	$13,9 \pm 0,1$	$16,1 \pm 0,2$
	10	$19,1 \pm 0,2$	$18,2 \pm 0,1$	$15,1 \pm 0,1$	$18,4 \pm 0,1$
ЛФ-3	3	$15,9 \pm 0,1$	$16,1 \pm 0,2$	$10,4 \pm 0,2$	$12,4 \pm 0,2$
	5	$16,4 \pm 0,2$	$16,8 \pm 0,2$	$10,9 \pm 0,1$	$14,9 \pm 0,2$
	7	$17,9 \pm 0,2$	$17,3 \pm 0,1$	$12,1 \pm 0,1$	$15,8 \pm 0,2$
	10	$18,3 \pm 0,1$	$17,9 \pm 0,1$	$13,9 \pm 0,2$	$18,9 \pm 0,1$
СФ-1	3	$4,1 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,3$	$2,9 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,2$
	5	$4,3 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,3$
	7	$4,2 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,3$
	10	$4,3 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,2$
СФ-2	3	$4,5 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,2$
	5	$4,7 \pm 0,3$	$3,6 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,3$
	7	$4,7 \pm 0,3$	$3,4 \pm 0,3$	$3,6 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,2$
	10	$4,9 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,3$	$3,5 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,1$

продолжение таблицы 8

1	2	3	4	5	6
СФ-3	3	4,6±0,1	4,5±0,4	3,6±0,3	2,2±0,3
	5	4,6±0,3	4,6±0,2	3,9±0,3	2,3±0,2
	7	4,5±0,3	4,1±0,3	3,4±0,1	2,5±0,1
	10	4,3±0,2	3,9±0,1	3,3±0,3	1,9±0,4
КФ-1	3	6,7±0,2	5,5±0,1	6,1±0,2	5,4±0,1
	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	3	7,5±0,2	6,4±0,1	6,5±0,4	6,3±0,1
	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
СС-2	3	4,1±0,4	4,2±0,2	3,5±0,2	3,8±0,4
	5	4,3±0,3	4,6±0,4	3,6±0,3	3,7±0,2
	7	4,6±0,2	4,6±0,2	3,7±0,3	3,6±0,4
	10	4,6±0,1	4,7±0,1	3,7±0,2	3,7±0,3
СС-3	3	3,4±0,3	3,9±0,2	4,5±0,1	4,1±0,4
	5	3,5±0,4	3,9±0,2	4,5±0,2	4,3±0,3
	7	3,4±0,2	4,0±0,3	4,7±0,4	4,5±0,2
	10	3,4±0,1	4,3±0,1	4,8±0,2	4,6±0,1
СС-4	3	4,7±0,2	2,8±0,4	4,3±0,4	3,5±0,2
	5	4,9±0,3	3,1±0,4	4,5±0,1	3,6±0,4
	7	5,0±0,3	3,2±0,2	4,6±0,2	3,9±0,3
	10	5,1±0,1	3,1±0,1	4,9±0,3	4,1±0,2
Требования ГОСТ Р 51202- 98	-	-	-	не менее 7	не менее 5

Следует отметить, что адгезия к металлу ненаполненной исследуемой композиции, содержащей в своем составе 10% модификатора ЛФ-1, составила в среднем 27,6 МПа.

Введение карбоксисодержащих олигомеров, на основе арилоксициклотрифосфазенов (КФ-2), в исследуемый композиционный материал в количестве 5-7% как и ЛФ-1 повышает адгезию к тканям зуба, однако адгезия к металлу хоть и уменьшается в 2 раза, но остается на высоком уровне, превосходящем в 5 раз соответствующий показатель немодифицированной композиции. Кроме того, коэффициент термического расширения модифицированной композиции остается на требуемом уровне.

При введении в исследуемую стоматологическую композицию смешанных фенилметакрилат-содержащих олигосилсесквиоксанов (СС-1, СС-2, СС-3, СС-4) и фосфазенсодержащих олигометакрилатсилсесквиоксанов (СФ-1, СФ-2, СФ-3) незначительно увеличиваются адгезионные характеристики относительно базовой композиции. При этом значения прочности при сжатии смешанных фенилметакрилат-содержащих олигосилсесквиоксанов (СС) достигает наибольшего значения относительно всех исследуемых образцов.

Кроме того, адгезионные характеристики наполненных композиций модифицированных алкоксифосфазофосфониловыми и карбоксисодержащими олигомерами существенно превышают требования ГОСТ 51202-98, что позволяет использовать их в производстве реставрационных стоматологических материалов и цемента.

Основанное на химической адгезии прочное связывание стоматологических композиций с тканями зуба обеспечивает надежное краевое прилегание и снижает риск повторного бактериального заражения.

2.2.3 Коэффициент термического расширения (КТР)

Большинство стоматологических композитов, являясь анизотропными материалами, имеют не равнозначный коэффициент линейного расширения в различных направлениях. Числовые выражения коэффициентов линейного расширения столь малы (10^{-6}), что ими можно было бы пренебречь. Однако следует учесть, что в стоматологической практике постоянно приходится иметь дело с материалами, обладающими различным коэффициентом линейного и объемного расширения. При воздействии и быстрой смене температур ткани зуба и протезы могут повреждаться из-за сил, возникающих при расширении.

Используя метод дилатометрического изучения стоматологических композитов, можно определить не только изменение линейных размеров твердого тела, но и изучить ход многих явлений и процессов, происходящих в материале при изменении температуры. При помощи дилатометрии можно исследовать фазовые переходы с момента изготовления пломбировочного материала до его полного отверждения. Следовательно, параметры теплового расширения материалов имеют важное значение. Исследованию подвергались все группы наполненных полимерных композиционных материалов содержащих в своем составе олигомерные добавки: СС-2, СС-4, СФ-1, ЛФ-1, КФ-2. Изучение образцов проводили в динамике и сравнении с твердыми тканями зуба, с которыми они контактируют при проведении реставрационных работ. На рисунке 16 приведены коэффициенты термического расширения исследуемых композиций с оптимальными для других характеристик количествами модифицирующих добавок. Установлено, что наиболее устойчивыми к сохранению первоначального размера оказались образцы, модифицированные кремний-органическими олигомерами пространственно-разветвленной трёхмерной структуры без и с фенильными группами (СС-4, СС-2). Коэффициент линейного теплового расширения в диапазоне исследуемых температур имел постоянные

значения, независимо от изменения очередности нагрева и охлаждения образцов, что сравнимо с коэффициентом теплового расширения эмали зуба ($11,6 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$).

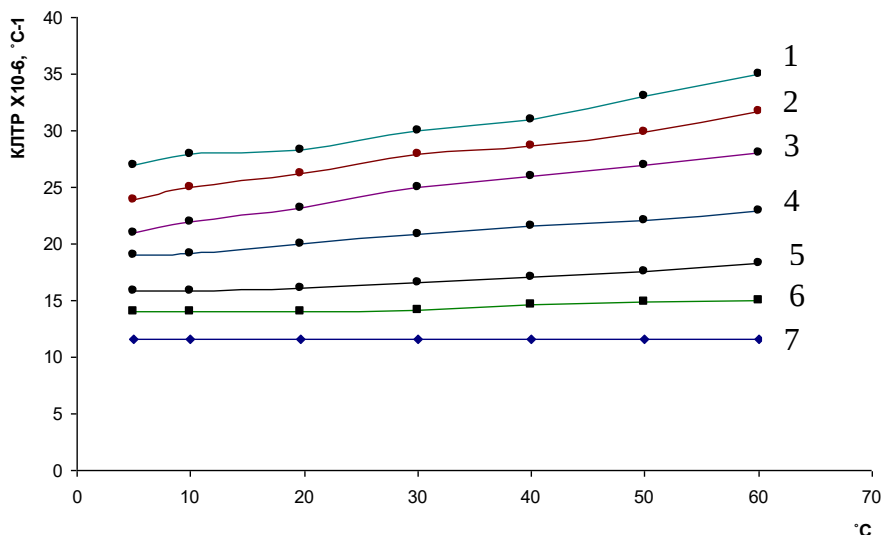


Рисунок 16 – Температурная зависимость удельного объема от композиций с добавками: 1 – без добавок, 2 – КФ-2 (7 масс.%), 3 – ЛФ-1 (7 масс.%); 4 – СФ-1 (10 масс.%); 5 – СС-2, 6 – СС-4 (10 масс.%); 7 – твердые ткани зуба

Введение в состав композита кремнийорганических добавок приводит к уменьшению относительной доли органического связующего в полимерной матрице, и как следствие, понижению коэффициента термического расширения, который сравним с КТР естественных твердых тканей зуба. Кроме того, улучшается краевое прилегание между пломбой и стенкой зуба (система зуб – пломба), уменьшается локальное напряжение и, следовательно, количество микротрещин при жевательных нагрузках. Разница температур в полости рта, при приеме пищи, колеблется в диапазоне 30-50°С. На основании этого можно сделать вывод, что коэффициент термического расширения является одним из основных показателей при восстановлении утраченных тканей зуба. Несмотря на то, что модификация наполненной композиции карбоксисодержащим олигомером КФ-2 приводит к существенному увеличению адгезии к твердым

тканям зуба, КТР в 2 раза меньше относительно вышеуказанных исследуемых светоотверждаемых материалов, содержащих олигомерные добавки СС-4, ЛФ-1 и СФ-1.

2.2.4 Полимеризационная усадка

При восстановлении анатомической формы зуба необходимо учесть, что возникает усадочное напряжение на границе композит/твёрдые ткани зуба, чтобы избежать проблемы краевого прилегания. Поэтому минимальное значение полимеризационной усадки пломбировочных материалов позволяет избежать появления микрощелей между стенкой реставрируемой полости и пломбой, а значит предотвратить развитие вторичного кариеса под пломбой.

Исследование модификаторов, введенных в состав полимерной матрицы наполненных композитов, показало, что наибольшей объёмной усадкой обладает материал, содержащий образцы КФ-2 и ЛФ-1. Введение в полимерную матрицу композита модифицирующей добавки СФ-1 понижает показатель объёмной усадки до 2,5%, а введение модифицирующей добавки СС-2 до 1,9% (таблица 9). Плотность образцов приблизительно одинакова.

Таблица 9 – Объёмная усадка и плотность модифицированных наполненных композитов

Модификатор, масс.%	Объёмная усадка, %	Плотность отверженных композитов, г/см ³ .
-	4,8±0,1	2,056±0,003
ЛФ-1 (7%)	3,7±0,1	2,108±0,003
КФ-2 (7%)	3,5±0,2	2,076±0,009
СФ-1 (10%)	2,50±0,1	2,102±0,004
СС-4 (10%)	2,5±0,2	2,105 ±0,007
СС-2 (10%)	1,9±0,1	2,083 ±0,005

Введение в качестве модифицирующей добавки в стоматологические композиционные материалы олигоорганосилсесквиоксанов, содержащих фенильные группы и метакрилатные фрагменты в органическом радикале, приводит к улучшению как адгезионных, так и физико-механических свойств композитов, что в целом повышает качество пломбировочного материала.

2.2.5 Водопоглощение и водорастворимость

Долговечность реставраций и эстетические характеристики композиционного материала зависят от показателя водопоглощения и водорастворимости. Водопоглощение характеризует такие свойства композитов как пористость, химическую дезинтеграцию наполнителя, изменение прочности наполнителя в долгосрочном периоде, микропроницаемость. Согласно литературным данным показатель пористости светоотверждаемых композитов составляет 1%. Наибольшая адсорбция воды характерна для композитов с частицами наполнителя практически одного размера. Наименьшей сорбционной способностью обладают наполненные композиты с разноразмерными частицами наполнителя.

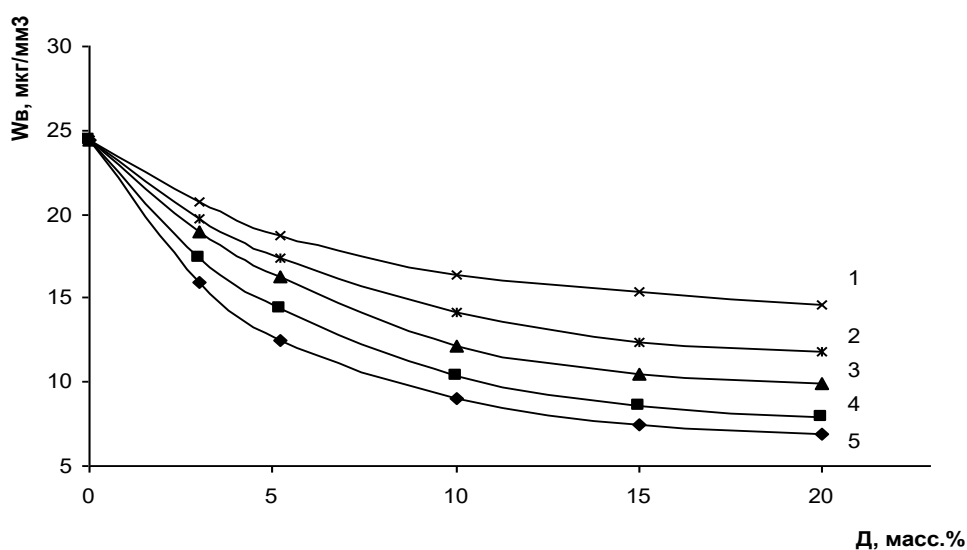


Рисунок 17 – Зависимость водопоглощения W_B наполненных композитов от количества модификатора: 1 – КФ-2, 2 – СФ-1, 3 – ЛФ-1, 4 – СС-2, 5 – СС-4

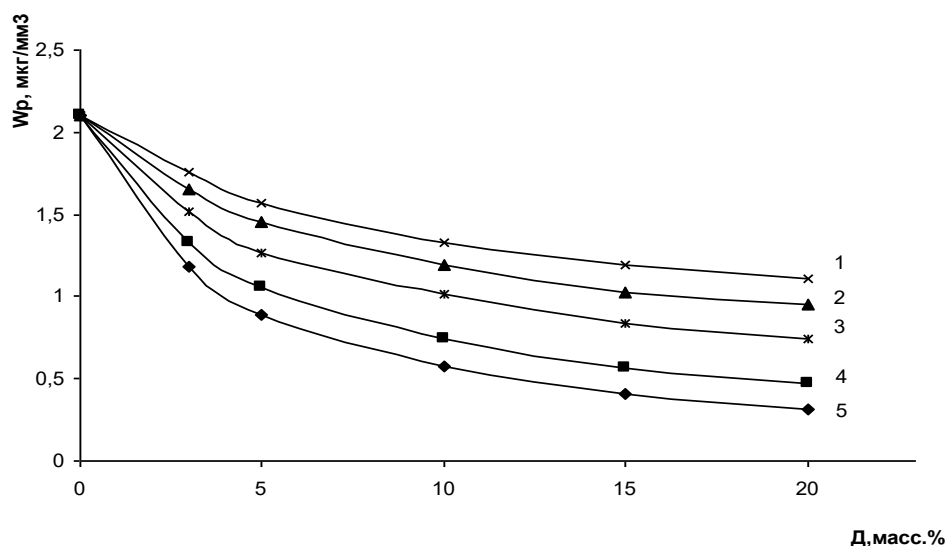


Рисунок 18 – Зависимость водорастворимости W_p наполненных композитов от количества модификатора: 1 – КФ-2, 2 – СФ-1, 3 – ЛФ-1, 4 – СС-2, 5 – СС-4

Модификация наполненной композиции функциональными полиорганоксифосфазенами и олигосилсесквиоксанами приводит к существенному понижению водопоглощения и водорастворимости с увеличением количества указанных модификаторов (рисунки 17-18). При 15%-ном массовом содержании выбранных модификаторов в наполненных композициях показатели водопоглощения и водорастворимости уменьшаются на 60-80%.

2.2.6 Токсикологические характеристики

Результаты, проведенные для определения остаточных мономеров в отверждённых образцах исследуемых композитов (таблица 10), показали, что выделение мономеров в водную среду наблюдается во всех случаях. Увеличилось их содержание во время выдержки до момента достижения в системе равновесия (оптическая плотность водных растворов в течение 30 суток не изменилась).

Сравнивая результаты анализа водных вытяжек, было отмечено, что наименьшая миграция остаточных мономеров наблюдается из отвержденных образцов композиционных материалов, содержащих в своем составе

олигоорганосилсесквиоксаны пространственно-сшитой структуры. Биосовместимость этой группы материалов выше, чем других композитных материалов. Риск биологической способности данных материалов минимален.

Таблица 10 – Содержание остаточных мономеров в модифицированных отвержденных композитах светового отверждения

Композит светового отверждения с различными олигомерными добавками	Содержание остаточных мономеров (мг/л) в зависимости от продолжительности экстракции, сутки					
	10	20	30	40	50	60
СС-2 (10%)	1,4±0,01	1,6±0,04	1,8±0,06	1,9±0,03	1,9±0,02	1,9±0,04
СС-4 (10%)	0,9±0,04	1,1±0,03	1,3±0,05	1,5±0,07	1,6±0,044	1,5±0,03
ЛФ-1 (7%)	2,8±0,13	3,2±0,12	3,5±0,17	3,8±0,05	3,9±0,07	3,8±0,11
КФ-2 (7%)	2,0±0,04	2,1±0,11	2,3±0,09	2,5±0,07	2,5±0,06	2,5±0,05
СФ-1 (10%)	1,8±0,03	2,0±0,11	2,2±0,08	2,3±0,04	2,35±0,07	2,3±0,12

Полученные в диссертации результаты использовали при разработке составов «ДентЛайт» (предназначенного для реставрации зубов) и «Компофикс» (предназначенного для фиксации) стоматологических материалов. Композиты успешно прошли токсикологические, клинические испытания, сертифицированы и рекомендованы к серийному производству, которое в настоящее время осуществляется на ЗАО «ОЭЗ «ВладМиВа».

2.2.7 Чувствительность к внешнему освещению модифицированных композиций

Материалы, отверждаемые под действием света полимеризационной лампы (460 нм.), должны обладать устойчивостью, как к внешнему

освещению, так и к свету светильника стоматологической установки, чтобы исключить преждевременную полимеризацию композитного реставрационного материала. В таблице 11 приведены значения чувствительности к внешнему освещению используемых наполненных композиций с применением различных модификаторов в полимерной матрице.

Таблица 11 – Чувствительность к источнику внешнего освещения наполненных композиций

Модифицирующая добавка	Чувствительность к внешнему освещению (секунд $\pm 1;2$), при содержании модификатора, масс.%					
	0	3	5	10	15	20
ЛФ-1	65,0	30 $\pm$ 2	35 $\pm$ 2	40 $\pm$ 1	30 $\pm$ 2	20 $\pm$ 2
СФ-1		130 $\pm$ 1	150 $\pm$ 2	170 $\pm$ 1	145 $\pm$ 1	130 $\pm$ 1
КФ-2		25 $\pm$ 2	30 $\pm$ 2	45 $\pm$ 1	40 $\pm$ 1	35 $\pm$ 2
СС-2		35 $\pm$ 2	42 $\pm$ 1	40 $\pm$ 2	35 $\pm$ 2	30 $\pm$ 1
СС-4		37 $\pm$ 1	45 $\pm$ 1	45 $\pm$ 2	30 $\pm$ 2	30 $\pm$ 2

требования ГОСТ Р 51202-98 – не менее 60 сек.

Устойчивость к внешнему освещению наполненных композиций, в составе которой присутствует добавка СФ-1, превосходит в 4 раза аналогичные характеристики композиций содержащих добавки КФ-2, СС-2, СС-4 и ЛФ-1, что вероятнее всего связано с присутствием большого числа циклофосфазеновых радикалов, которые, как известно, могут быть светостабилизаторами, уменьшающими светочувствительность полимеризационных систем.

2.2.8 Модификация стоматологических композитов разработанными олигомерными добавками и сравнение их свойств с аналогами других производителей

Исходя из приведенных данных, для улучшения адгезионных, физико-механических и химических показателей реставрационных материалов, выпускаемых фирмой «ВладМиВа», были выбраны олигомеры: линейные алкоксифосфазофосфонилы (ЛФ-1), карбоксисодержащие олигомеры на основе арилоксициклотрифосфазенов (КФ-2), смешанные фенилметакрилат – содержащие олигосилсесквиоксаны (СС-2, СС-4) и фосфазенсодержащие олигометакрилатсилсесквиоксаны (СФ-1), а так же их смеси.

Таблица 12 – Сравнительные механические характеристики модифицированных наполненных композиций

Образец №	Модификатор	Количество модификатора, масс.% от смеси ТГМ-3/БисГМА	Разрушающее напряжение, МПа		Модуль упругости, МПа	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
Требования ГОСТ 51202-98			Не менее 50 МПа			

* данные к.х.н. Посоховой В.Ф.

Таблица 13 – Физико-химические характеристики модифицированных наполненных композиций

Опыт № (по данным табл.10)	Водопо- глощение, мкг/мм ³	Водораст- воримость, мкг/мм ³	Объем- ная усадка, %	КТР $11.6 \cdot 10^{-6}$ К ⁻¹	Адгезия, МПа		Чувствитель- ность к внешнему освещению, сек
					к тканям зуба	к металлу	
1	10,0±0,6	0,42±0,02	1,8±0,1	21,0±0,2	3,8±0,3	3,9±0,1	45±1
2	9,3±0,5	0,52±0,02	1,9±0,2	17,0±0,1	3,9±0,2	3,7±0,3	50±1
3	8,5±0,7	0,40±0,03	1,8±0,1	16,5±0,1	3,7±0,1	3,8±0,2	65±2
4	11,0±0,6	0,50±0,02	2,1±0,1	15,9±0,2	9,2±0,1	9,2±0,1	69±2
5	9,0±0,5	0,49±0,02	1,9±0,1	16,7±0,1	8,7±0,3	8,7±0,3	160±3
Требован- ия ГОСТ 51202-98	Не более 50	Не более 5,0					Не менее 60

* - КТР зуба составляет $11.6 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹

Из таблиц 12 и 13 следует, что при получении олигосилоксана методом ацидолитической поликонденсации физико-механические и химические показатели не уступают ранее заявленным. Кроме того, замена 10% олигосилоксана, полученного методом ГПК мономера А -174, на олигомер содержащий ФТМС повышает прочностные характеристики и значительно удешевляет продукт синтеза, а также технологию его получения. Продукт синтеза СС-4 в составе материала «Компоцем» успешно прошел токсикологические, клинические испытания, сертифицирован и рекомендован к серийному производству, которое в настоящее время осуществляется на опытно-экспериментальном заводе ЗАО «ВладМиВа».

Однако адгезионные показатели композитов на основе олигосилоксанов, полученных методом ГПК мономеров А-174 и ФТМС, составляют около 4 МПа, что не удовлетворяет требованиям ГОСТ Р 51202-98. Вероятнее всего, это связано с отсутствием функциональных групп способных взаимодействовать с гидроксиапатитом кальция твердых тканей зуба. Использование данного класса композитов при проведении реставрационных работ требует нанесения адгезива, обеспечивающего прочное сцепление как с тканями зуба с одной стороны, так и с композитом с другой, что обеспечивает надежное краевое прилегание и снижает риск повторного бактериального заражения. Поэтому для повышения показателя адгезии в базовую полимерную матрицу композитов вводили линейные алкоксидифосфазодифосфони́лы (ЛФ-1) и карбоксисодержащие олигомеры на основе арилоксициклотрифосфазенов (КФ-2), в количестве 7% и отверждали при помощи фотополимеризационной лампы (длина волны = 470нм) в течение 40 секунд. Адгезия к тканям зуба материала «Денталайт» модифицированного арилоксициклотрифосфазеном (КФ-2) составила 16,5 МПа, что на 35% выше показателя адгезии материала ранее модифицированного КФ-1. При этом показатель адгезии к металлу увеличился незначительно.

Адгезия к тканям зуба материала «Компофикс» модифицированного линейным алкоксидифосфазодифосфони́лом (ЛФ-1) увеличилась на 18%, а к металлу на 45%. Поэтому олигомер ЛФ-1 рекомендован для композитного цемента, 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.

Таблица 14 – Сравнительные механические характеристики различных пломбировочных материалов

Марка или торговое название	Разрушающее напряжение, МПа		Микротвердость, кг/мм ²	Модуль упругости, МПа
	при сжатии	при изгибе		
ДентЛайт (ВладМиВа, Россия)	372±8	149±3	11,3±0,5	83±6,0
ДентЛайт (ВладМиВа, Россия) С КФ-2	383±10	150±3	11,9±0,4	106±6,0
ДентЛайт (ВладМиВа, Россия) С КФ-2 и СФ-1	385±8	155±3	12,0±0,2	101±5,0
DegufillMicro-Hybrid (Dentsply, Германия)	329±6	121±4	9,2±0,3	75±2,0
DEFINITE , фирма Degussa (Германия)	415±25	158±12	14,8±0,6	116±1,0
Компофикс (ВладМиВа, Россия)	275±5	153±3	9,0±0,6	75,9±4,9
Компофикс (ВладМиВа, Россия) ЛФ-1	301±7	157±4	11,2±0,5	83,2±4,5
PANAVIA 21 (KURARAY, Япония)	243±6	138±3	8,2±0,4	72,3±3,1

Согласно данным таблицы 14 показатели водопоглощения, водорастворимости, коэффициент термического расширения модифицированных композиций лучше, чем не модифицированных. Физико-химические и механические характеристики содержащих полиорганооксифосфазены наполненных стоматологических композиций удовлетворяют требованиям ГОСТ Р 51202-98 и соответствуют лучшим аналогам мировых производителей или превосходят их.

3. Экспериментальная часть

3.1 Характеристика исходных соединений

Гексахлорциклотрифосфазен(ГХФ) получали реакцией частичного аммонолиза PCl_5 в среде пиридина [62]; хлорфосфазены выделяли экстракцией кипящим бензолом, осаждали маслообразные олигомеры петролейным эфиром и после отгонки летучих ГХФ очищали перекристаллизацией из гексана, $T_{\text{пл}} = 113^\circ\text{C}$; спектр ЯМР ^{31}P – синглет с $\delta_{\text{P}} = 19.8$ м.д.

Эвгенол (4-аллил-2-метоксифенол) – продукт фирмы «AcrosOrganics», готовый продукт. Чистоту определяли с помощью спектроскопии ЯМР ^1H и по температуре кипения, равной 254°C при атмосферном давлении.

β -Гидроксиэтилметакрилат (ГЭМ), продукт фирмы “Acros Organics”, (чистота 99,4%) использовали без очистки.

Пиридин сушили над КОН и ГХФ с последующей перегонкой при атмосферном давлении, $T_{\text{кип}} = 115,4^\circ\text{C}$.

Метакриловая кислота – марка Ч, готовый продукт. Чистота была определена с помощью ЯМР ^1H спектроскопии.

SnCl_4 получен хлорированием SnCl_2 при 50°C в CCl_4 ; непрореагировавшую соль фильтровали и далее использовали раствор SnCl_4 в CCl_4 без очистки.

2,4,6-трис-(диметиламинометил)фенол – готовый продукт марки Ч, применяли без очистки.

Триэтиленгликоль – готовый продукт марки Ч, применялся без очистки.

Хлорангидрид метакриловой кислоты (метакрилоилхлорид, МХ), продукт фирмы “Acros Organics” (чистота 97,0%, $T_{\text{кип}} = 95-96^\circ\text{C}$), применялся без предварительной очистки.

Триэтоксисилан – продукт фирмы «ABCR», 97%, $T_{\text{кип}} = 131\div 132^\circ\text{C}$.

Фенилтриметоксисилан (ФТМС) – бесцветная прозрачная жидкость, $T_{\text{кип}} = 211^\circ\text{C}$, $n_{\text{d}}^{20} = 1,468$.

γ -Метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174) – продукт фирмы «AcrosOrganics». Содержание основного вещества 98%, $T_{\text{кип}} = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 1,04$, $n_D^{20} = 1,4295$.

N,N-бис-(3-метакрилокси-2-гидроксипропил)-3-аминопропил-триэтоксисилан (Пента-61) – готовый продукт фирмы «Пента». Содержание основного вещества 98%, $d_4^{20} = 1,0380$, $n_D^{20} = 1,4504$.

Плавиковая кислота (HF) – продукт марки Ч (52% раствор в воде), использовали без очистки.

Соляная кислота (HCl) – продукт марки Ч (36,2% раствор в воде).

Триэтиламин – свежеперегнанный.

Растворители (ацетон, метанол, этанол, этилацетат) сушили по общепринятым методикам, применяли в свежеприготовленном виде. Константы растворителей соответствовали приведенным в литературе [97].

Триэтиленгликольдиметакрилат (ТГМ) – готовый продукт фирмы Degussa. Содержание основного вещества 98%, $n_D^{20} = 1.4576$.

Тетроэтоксисилан – готовый продукт фирмы Degussa. Содержание основного вещества 99%, $d_D^{25} = 0,933\text{ г/см}^3$, $n_D^{25} = 1.3805$.

3.2. Типовые методики синтеза органооксифосфазенов

Получение Линейных Алкоксифосфазофосфонилов

1. В колбу с магнитной мешалкой и обратным холодильником, помещали 86,83 г (0,668 моль) β -ГЭМ, 377,66 г (424,72 мл) ТГФ и 30 г (0,111 моль) ТХДФ, предварительно растворенного в 10 мл хлороформа. К реакционной смеси добавляли 52,76 г (0,667 моль) пиридина для акцептирования, образующегося в ходе реакции гидрохлорида. Синтез проводился в течение 20 ч при постоянном перемешивании в условиях комнатной температуры. Полученный продукт высаждали в разбавленный раствор соляной кислоты. Воду декантировали, а выпавший осадок растворяли в хлороформе, затем промывали в делительной воронке

содержащей дистиллированную воду с нейтральной средой и отрицательной реакцией на ионы хлора. Полученный раствор сушили над MgSO_4 , проводили фильтрацию и отгоняли растворитель на роторном испарителе. Готовый продукт представлял собой прозрачную светло-желтую маслянистую жидкость;

2. В колбу с магнитной мешалкой и обратным холодильником, последовательно загружали 86,11 г (0,662 моль) β -ГЭМ, 372,78 г (430 мл) толуола и 29,76 г (0,110 моль) ТХДФ. В качестве акцептора HCl использовали пиридин в количестве 52,33 г (0,662 моль). Синтез проводился в течение 20 ч при постоянном перемешивании в условиях комнатной температуры. После этого готовую реакционную смесь промывали разбавленным водным раствором соляной кислоты, затем дистиллированной водой, пока не была достигнута нейтральная среда и отрицательная реакция на ионы хлора. Полученный раствор высушивали над MgSO_4 , проводили фильтрацию и отгоняли растворитель на роторном испарителе. Синтезированный продукт представлял собой прозрачную светло-желтую маслянистую жидкость.

Получение карбоксисодержащих олигомеров на основе арилоксициклотрифосфазенов

1) В круглодонную трехгорлую колбу, состоящую из обратного холодильника и мешалки, помещали навеску фенолята параоксибензальдегида и приливали ТГФ в количестве, необходимом для образования дисперсии. После того как получилась однородная взвесь, к ней приливали раствор ГХФ в ТГФ. На реакцию было затрачено 8 часов, температурные условия - 60 °С. Готовый раствор фильтруют, а растворитель упаривают на роторно-вакуумном испарителе. Выход гексабензальдегидного производного – 70 %.

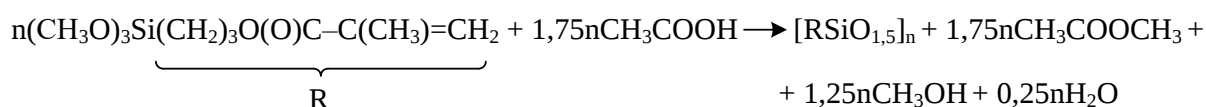
2) В круглодонную трехгорлую колбу, состоящую из обратного холодильника и мешалки, помещали навеску гексапараоксибензальдегидного

производного тримера и приливали аликвоту спирта до полного растворения. К образовавшемуся раствору присыпали мелкодисперсный боргидрид натрия. Через 10 часов, после окончания реакции раствор необходимо было отфильтровывать, растворитель отогнать на роторно-вакуумном испарителе, после чего образовавшийся продукт промыть водой и просушить в высоком вакууме. Выход гексаметилольного производного 60%.

3) В круглодонную трехгорлую колбу, имеющую обратный холодильник и мешалку, вносят навеску гексаметилольного производного ГХФ, навеску малеинового ангидрида и приливают при перемешивании диоксан, до полного растворения сыпучих компонентов. Далее раствор нагревают до 100°C и выдерживают 7 часов. По истечении заданного времени, растворитель выпаривали на роторно-вакуумном испарителе.

Получение смешанных фенилметакрилат-содержащих олигосилесквиоксанов

1. Ацидогидролитическая поликонденсация γ -метакрилоксипропилтри-метоксисилана в присутствии уксусной кислоты (А-174:CH₃COOH =1:1,75)

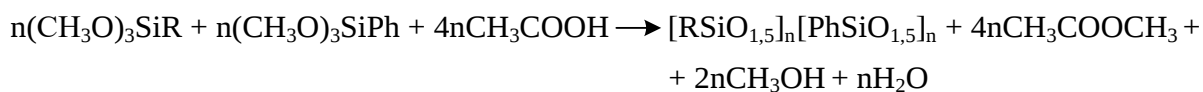


В трехгорлую колбу с мешалкой, приемником-ловушкой Дина-Старка и обратным холодильником с хлоркальцевой трубкой, по очереди приливали 30 г (0,12 моль) А-174, 12,7 г (0,21 моль) ледяной CH₃COOH, 0,1 г (0,001 моль), соляной кислоты, 0,007 г (6,4*10⁻⁵ моль), гидрохинона и перемешивали реакционную смесь при 95 °С в течение 10 ч. По окончании процесса (степень завершенности контролировали по количеству выделившейся в приемнике-ловушке Дина-Старка жидкости, а также методом отбора проб реакционной смеси и анализа их ЯМР ¹Н спектров) реакционную смесь загружали в одnogорлую колбу (для исключения потерь

при загрузке. Реакционную смесь можно растворить в хлороформе и перелить раствор в одnogорлую колбу, далее отгоняли низкомолекулярные продукты (метилацетат, метанол, вода, уксусная кислота) на роторно-вакуумном испарителе и окончательно сушили в вакуумно-вытяжном шкафу.

Получили – 22,17 г (степень завершенности реакции – 97,5%).

2. Совместная ацидогидролитическая поликонденсация
 γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана и фенилтриметоксисилана в
присутствии уксусной кислоты (А-174:ФТМС:CH₃COOH = 1:1:4)



В трехгорлую колбу, с мешалкой, приемником-ловушкой Дина-Старка и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, последовательно приливали 15 г (0,06 моль) А-174, 11,98 г (0,06 моль) ФТМС, 14,52 г (0,24 моль) ледяной CH₃COOH, 0,12 г (0,0012 моль) HCl, 0,0035 г (3,2*10⁻⁵ моль) гидрохинона и перемешивали смесь при 95 °С в течение 10 ч. По окончании процесса (завершенность смотрели по количеству выделившейся в приемнике-ловушке Дина-Старка жидкости, а так же отбором проб реакционной смеси и дальнейшего их анализа их ЯМР ¹H спектров) реакционную смесь помещали в одnogорлую колбу (для исключения потерь при загрузке, реакционную смесь можно растворить в хлороформе и перелить раствор в одnogорлую колбу). Низкомолекулярные продукты отгоняли на роторно-вакуумном испарителе и окончательно сушили в вакуумно-вытяжном шкафу.

Получили – 19,25 г (степень завершенности реакции – 97,3%).

Получение Фосфазенсодержащих олигометакрилатсилсесквиоксанов

Гидролитическая поликонденсация триэтоксисилилфосфазенов с γ -метакрилоксипропилтриметоксисиланом (на примере соединения IX).

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружали 3,6 г А-174, 13 г триэтоксисилилфосфазена и

растворяли в 315,4 г. ТГФ (мольное соотношение триэтоксисилилфосфазен:А-174 было 1:1). Затем к реакционной смеси добавляли 0,47 г 36% HCl и 1,26 г воды. Процесс проводили при 50 °С в течение 30 ч при постоянном перемешивании. По окончании процесса, содержимое колбы высаждали в 10%-ный водный раствор NaCl. Выпавший осадок отделяли, растворяли в хлороформе и несколько раз промывали водой. Затем раствор сушили над MgSO₄, отгоняли растворитель на роторно-вакуумном испарителе и сушили продукт в вакууме.

3.3. Методы исследования синтезированных полимеров и олигомеров

Спектральные методы

Идентификацию синтезированных веществ проводили с помощью ЯМР ¹H и ³¹P спектроскопии. Спектры ЯМР ³¹P и ¹H были получены на спектрометре «BrukerCXP – 200» при частоте 62,5 кГц÷145 и 4,67кГц÷360 МГц соответственно. В качестве внутренних стандартов использовали сигналы растворителей (дейтерохлороформ, ТГФ), химические сдвиги сигналов рассчитывали относительно стандартов – тетраметилсилана (ЯМР ¹H) и 80%-ной фосфорной кислоты (ЯМР ³¹P).

Величины химических сдвигов (δ, м.д.) и констант спин-спинового взаимодействия (J, Гц) рассчитывали путём интеграционной подгонки экспериментального спектра с теоретическим при помощи компьютерной программы JNMR.

Матричная лазерная десорбционная ионизационная времяпролетная масс-спектрометрия (MALDI – TOF)

Матричной лазерной десорбционной ионизационной времяпролетной масс-спектрометрией (matrix-

assisted laser desorption/ionization mass spectrometry time of flight) MALDI – TOF спектры получены на приборе «Bruker AutoFlex II».*

Гельпроникающая хроматография

Хроматограммы молекулярно-массовых характеристик продуктов были выполнены на хроматографе «Waters 1500», который имел колонку «Ultrastyrigel» с размером пор 10^3 , 10^4 и 10^5 Å и длиной 30 см, а также УФ ($\lambda = 264$ нм) и рефрактометрическим детекторами.

Суммарная погрешность выполнения измерений составляет не более 10%.

Параметры проведенных измерений: скорость потока 1 мл/мин., концентрация пробы 0.05 вес. %, объем вводимой пробы 100 мкл., температура 40°C, элюент – ТГФ.

Универсальную калибровку осуществляли по полистирольным стандартам.

Определение бромного числа

Определение двойных связей в синтезированных полиорганоксифосфазенах проводили согласно ГОСТ 8997-89 методом Кауфмана.

Определение кислотного числа титриметрическим методом с визуальной индикацией по ГОСТ 5476-80

Приготовление смеси растворителей

Готовили смесь спирта и диэтилового эфира. Соотношение диэтилового эфира к спирту 2:1. К полученной смеси добавляли 6 капель (на 50 мл смеси) спиртового раствора фенолфталеина.

0,1 н. раствором КОН или NaOH нейтрализовали до едва заметной розовой окраски.

Титрование проводили водным раствором гидроокиси;

Проведение испытания

В коническую колбу на 250 мл помещали 3-5г образца, взвешенного до второго десятичного знака, затем добавляли 50 мл нейтрализованной спирто-эфирной смеси и тщательно перемешивали. Затем при постоянном перемешивании титровали 0,1н. раствором КОН до приобретения слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 30 с.

Получение ненаполненных и наполненных полимерных композиций

1. Ненаполненные системы - Мономеры Бис-ГМА и ТГМ-3 в соотношении 70:30 загружали в смеситель СПЛ-1,6, добавляли нужное количество олигосилоксановых или олигофосфазеновых модификаторов. К полученной массе добавляли 1,0 масс.% смеси состоящей из камфорохинона и ЭДМАБ в мольном соотношении 1:2. Перемешивание компонентов проводили до получения однородной массы.

2. Наполненные системы – в полученную ненаполненную систему добавляли 77 масс.% подготовленной смеси наполнителей. Смешивание проводили в смесителе СПЛ-1,6.

3.4. Методы исследования физико-механических свойств полимерных композиций (по ГОСТ Р 51202-98) [99]

Определение прочности при сжатии

Подготовка образцов для проведения испытаний:

В форму, установленную на стеклянную пластину, помещали готовую полимерную композицию и проводили отверждение образца, с помощью фотополимеризационной лампы ($\lambda=470$ нм.), в течение 40 сек., отверждение необходимо было проводить с двух сторон. Готовый запolyмеризованный образец вместе с формой помещали в емкость с дистиллированной водой и ставили в

термостат на 15 минут. По истечении указанного времени, образцы вынимали из формы, помещали в колбу с дистиллированной водой и оставляли в термостате еще на 24ч.

Методика испытания:

Через 24 часа приступали к измерению прочности на изгиб. Доставали образцы из дистиллированной воды, вытирали насухо, с помощью микрометра измеряли диаметр (брали среднее арифметическое двух измерений) с точностью $\pm 0,01$ мм. Гладким основанием располагали образец на столике разрывной машины и прикладывали к нему определенную нагрузку, которая была направлена к продольной оси образца. Фиксировали значение, при котором происходило разрушение образца. Испытания проводились на 5 образцах.

Прочность при сжатии $\sigma_{сж}$ (МПа) рассчитывали по формуле:

$$\sigma_{сж} = \frac{4P}{\pi d^2},$$

где P- максимальная нагрузка при которой образец разрушился (Н);

d - средний диаметр образца (мм).

Определение прочности при изгибе

Приготовление образца для испытаний:

Готовую полимерную композицию помещали в форму, которую устанавливали на стеклянную пластину. Второй пластиной накрывали сверху, немного надавливая на материал, убирали излишки и следили, чтобы не происходило образование пустот и раковин. С помощью фотополимеризационной лампы отверждали образец при длине волны $\lambda=470$ нм. Образец оставляли на 15 мин, после чего извлекали из формы и помещали в емкость с дистиллированной водой, переносили в термостат $(37\pm 1)^\circ\text{C}$, и оставляли на 24 ч.

Методика испытания:

По истечении 24 часов доставали образец из дистиллированной воды, вытирали насухо, измеряли размеры в поперечном сечении с точностью до 0,01 мм. Перед испытанием в течение 10 мин. необходимо было протермостатировать (при температуре $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$) приспособление для испытания и сам образец. После термостатирования образец помещали на разрывную машину, которая имеет скорость перемещения нагружающего устройства или траверсы $(0,75 \pm 0,25)$ мм/мин и максимальную нагрузку — 5000 Н. На образец прикладывали нагрузку до разрушения и фиксировали значение разрушающей нагрузки и диаграмму «нагрузка-деформация».

Прочность на изгиб $\sigma_{\text{из}}$ (МПа), вычисляли по формуле

$$\sigma_{\text{из}} = \frac{3FL}{2bh^2},$$

где F — нагрузка при разрушении образца (Н);

L — расстояние между опорами с точностью до 0,1 мм;

b — ширина образца, измеренная непосредственно перед началом испытания (мм);

h — высота образца, измеренная непосредственно перед началом испытания (мм).

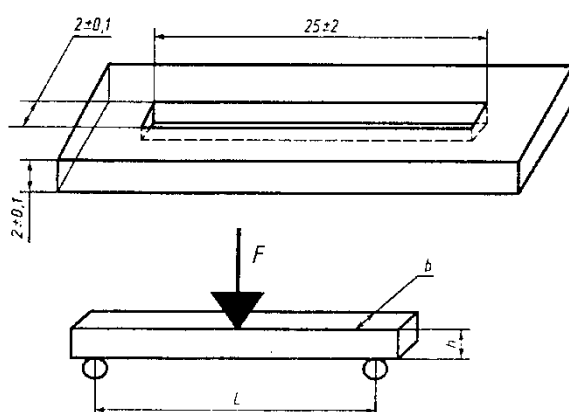


Рисунок 19 – Форма и приспособление для испытания на изгиб

F - нагрузка при разрушении образца (Н); L - расстояние между опорами с точностью до 0,01 мм; b - ширина образца, измеренная непосредственно перед началом испытания (мм); h - высота образца, измеренная непосредственно перед началом испытания (мм)

Модуль упругости E (МПа) вычисляли по формуле

$$E = \frac{F_1 L^3}{4bh^3 d},$$

где F_1 – нагрузка в области упругой деформации образца, выбранная на прямолинейном участке диаграммы, нагрузка-деформация (Н);
 d – деформация при выбранной нагрузке F_1 (мм).

Определение водопоглощения и водорастворимости

Приготовление образца для испытаний:

Форму заполняли полимерной композицией, накрывали лавсановой пластиной, немного прижимая, чтобы удалить излишки материала, затем отверждали фотополимеризационной лампой в течение 40 сек. Затем переворачивали форму с образцом и снова отверждали потоком света 40 сек. Закрепив форму в зажиме, опускали ее в емкость на водяной бане, и выдерживали там 15 минут при температуре $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$. По истечении заданного времени извлекали образец, проверяли нет ли на нем трещин или заметных пор.

Методика испытания:

Готовый для испытания образцы переносили в эксикатор, находившийся в термостате при температуре $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$. По истечении 24 ч образцы извлекали из эксикатора и помещали в другой эксикатор с температурой $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$, оставляли на 1 ч. Далее взвешивали образцы с точностью в пределах $\pm 0,2$ мг. Такие испытания проводили до тех пор, пока не была получена постоянная масса образца m_1 , т.е. пока потеря массы каждым образцом за любой 24-часовой период стала менее 0,2 мг.

Полученные с постоянной массой погружали в дистиллированную воду (соотношение массы образца к массе воды 1:10) и выдерживали их там при температуре $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение семи дней. После этого образцы доставали из воды, промывали под струей проточной воды, промокали поверхность

фильтровальной бумагой до исчезновения влаги и через 1,5—2 мин взвешивали, записывая полученную массу m_2 .

После первого взвешивания образцы помещали в эксикатор и доводили их высушиванием до постоянной массы m_3 по описанной выше методике.

Далее необходимо было измерить диаметр и толщину образца в центральной его части и в четырех равноудаленных точках по окружности. Вычисляли объем образца $V(\text{мм}^3)$.

Значение показателя водопоглощения ($W_в$) ($\text{мкг}/\text{мм}^3$), рассчитывали по формуле:

$$W_в = \frac{m_2 - m_3}{V},$$

где m_2 – масса образца после выдержки в воде при температуре $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 7 дней (мкг);

m_3 – постоянная масса образца после повторного кондиционирования (мкг);

V – объем образца (мм^3).

Значение показателя водорастворимости (W_p) ($\text{мкг}/\text{мм}^3$), рассчитывали по формуле:

$$W_p = \frac{m_1 - m_3}{V},$$

где m_1 – начальная постоянная масса образца до погружения в воду (мкг);

m_3 – постоянная масса образца после повторного кондиционирования (мкг);

V – объем образца (мм^3).

Определение адгезионной прочности

Приготовление образца для испытаний

В испытании использовались удаленные зубы (постоянные моляры), срок хранения которых составил от 1 до 6 мес., после удаления.

Каждый зуб для проведения испытания необходимо было распилить на 2 части в сагиттальном направлении. Для распиливания использовали шлифовальную машину с фрезой, скорость которой составила 1,5-3 тыс. об/мин. При этом необходимо было поддерживать условия для сохранения влажности зуба, иначе при пятнадцатиминутном нахождении на воздухе могло произойти необратимое изменение его твердых тканей.

С помощью пластмассы типа Протакрил-М монтировали половину зуба в блок, оставляя открытой поверхность зуба диаметром около 4 мм и несколько выступающей над поверхностью монтировочной пластмассы, но не более чем на 1 мм. Сразу после изготовления подготовленный образец помещали в воду комнатной температуры $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$; воду необходимо периодически менять.

Поверхность зуба при подготовке к эксперименту обезжиривали смоченным этиловым спиртом марлевым тампоном, после этого на поверхность накладывали тонкую полиэфирную пленку с круглым отверстием диаметром 3 мм (отверстие должно располагаться на испытуемой поверхности зуба). Следующий этап – протравливание поверхности зуба ортофосфорной кислотой, затем нанесение адгезива, после чего на поверхность зуба устанавливали разъемное фторопластовое кольцо, так чтобы соблюдалось соответствие отверстия кольца и окружности обработанной поверхности зуба. Отверстие кольца, имеющее цилиндрическую форму, заполняли полимерным материалом, затем подвергали отверждению композицию с помощью фотополимеризационной лампы при длине волны 470 нм.

По истечении пяти минут аккуратно снимали разъемное кольцо, готовый образец помещали в сосуд с дистиллированной водой и оставляли в термостате при температуре $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение суток.

Методика испытания:

Перед проведением испытания, образцы необходимо было достать из воды, фильтровальной бумагой удалить влагу с поверхности и внимательно осмотреть границу раздела. Если были обнаружены дефекты, образец аккуратно подвергали дополнительной механической обработке с помощью абразивной шкурки. Верхнюю половину приспособления для испытания на сдвиг (рисунок 20) закрепляли в верхний зажим разрывной машины. Образец устанавливали в верхнюю часть приспособления, далее на образец полимерной композиции, который соединяли с помощью адгезива, помещали вторую половину приспособления и осторожно, без напряжения на адгезионное соединение, закрепляли ее в нижнем зажиме разрывной машины. Затем запускали машину и фиксировали значение, при котором происходило разрушение сцепленного образца по поверхности раздела.

Адгезионную прочность соединения с тканями зуба определяли как предел прочности при сдвиге цилиндрического образца полимерного композиционного материала относительно поверхности зуба. Адгезионную прочность A_{cd} , МПа, вычисляли по формуле:

$$A_{cd} = \frac{F_{cd}}{S} ,$$

где F_{cd} - предельная нагрузка, при которой происходит разрушение (Н);

S - площадь поверхности, по которой происходит разрушение -условно равная площади круга диаметром 3 мм (мм²).

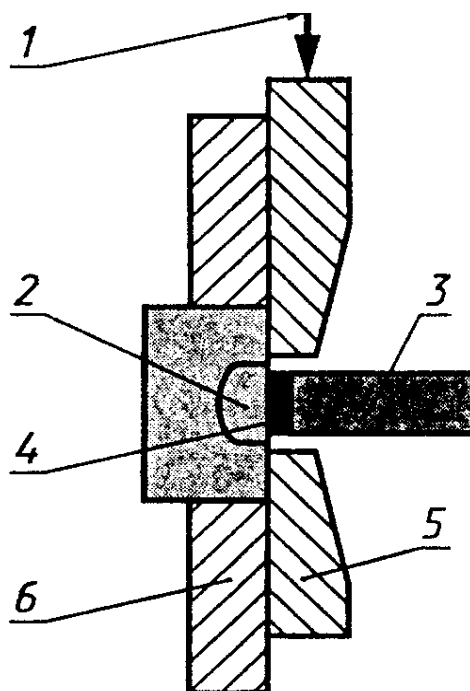


Рисунок 20 – Приспособление к разрывной машине для испытания на сдвиг
 1 – нагрузка; 2 – фрагмент зуба в монтажной пластмассе; 3 – испытуемый полимерный композиционный материал; 4 – адгезив; 5 – нагружающая пластина в приспособлении для сдвига; 6 – кольцо в приспособлении для сдвига

Определение чувствительности к внешнему освещению

Методика испытания:

Испытания необходимо проводить в темной комнате. Чувствительный элемент люксметра устанавливали под медицинский светильник. Высота светильника должна быть достаточной для измерения освещенности в 10 ± 2 тыс. люкс.

Около 30 мг исследуемого материала помещают на предметное стекло, стекло переносят под светильник и подвергают воздействию света в течение заданного времени (от 60 сек и более). Затем, убирают пластину, накрывая ее второй стеклянной пластиной, и придавливают, чтобы получился тонкий слой материала.

Визуально анализировали внешний вид образца на гомогенность. Если образец заполимеризовался до истечения нужного времени, он становился неоднородным, с трещинками и воздушными раковинами. Результат, при котором не происходили изменения, фиксировали в журнале.

Определение микротвердости образцов

Микротвердость исследуемых фотоотверждаемых композиций определяли на микротвердомере DIGITAL DISPLAY MICROHARDNESS NESTERHVS-1000B. Принцип действия прибора основан на надавливании алмазного наконечника на исследуемый материал под нагрузкой 50Н и измерении линейной величины диагонали полученного отпечатка.

Определение коэффициента термического расширения (КТР)

Коэффициент термического расширения (КТР) (α , $10^{-6}K^{-1}$) исследуемых фотоотверждаемых композиций проводили на высокотемпературном горизонтальном дилатометре L 75 Platinum Series в интервале температур 277-333 К (4-60°C).

Сравнительная токсикологическая оценка

Исследования водных экстрактов образцов фотоотверждаемых композиций проводили на спектрофотометре модели «UV-VIS Specorol» (Япония). Чувствительность метода составляет 10^{-5} - 10^{-6} . Ошибка метода в среднем составляет 2,4%.

Опираясь на требования, предъявляемые к исследованию полимерных материалов и изделий медицинского назначения на их основе [98] были приготовлены диски диаметром 40мм, высотой 1мм (5 штук каждого материала). Образцы выдерживали в дистиллированной воде (50см³) при температуре 37°C. Образцы готовились в соответствии с прилагаемой к ним инструкции. Время экспозиции образцов 10,20,30,40,50,60 суток.

Определение полимеризационной усадки

Полимеризационную усадку полимерных светоотверждаемых композиций определяли под контролем микропроцессора в пикнометре (в условиях инертной среды). Около 1,5 грамм пасты исследуемого материала располагали между двумя пластинами Mylar слоем толщиной 2мм. Затем эти образцы помещали в пикнометр и определяли их объем. При помощи фотополимеризационной лампы с длиной волны $\lambda=450\text{нм}$ и интенсивностью светового потока 450 мВт/см^2 при температуре окружающей среды проводили отверждение исследуемых образцов и определяли их объем. Разница между первоначальным объемом и конечным объемом является количественным показателем усадки материала. После определения объёма убирали полоски Mylar и вычисляли плотность (г/см^3) фотоотверждаемых образцов.

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 (17,9 МПа) и металлу (18,2 МПа) достигается при модификации базовой композиции добавками (10-15 масс.%) органооксифосфазофосфонилов 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 органооксициклотрифосфазенов синтезируемых при взаимодействии 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 органооксициклотрифосфазеновыми 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-экспериментальном заводе ЗАО «ОЭЗ ВладМиВа» г. Белгород.

Автор выражает благодарность всему коллективу кафедры и лично научному консультанту, заведующему кафедрой «Химической технологии пластмасс» (РХТУ им. Д.И. Менделеева) д.х.н., профессору Кирееву Вячеславу Васильевичу за всестороннюю помощь, ценные советы и замечания при написании диссертационной работы.

Автор выражает слова благодарности в адрес научного руководителя, генерального директора предприятия ЗАО «ОЭЗ» «ВладМиВа», д.т.н., проф. Чуева Владимира Петровича за разноплановое участие в работе, помощь и пристальное внимание к проблемам науки и производства.

Автор отмечает большую заслугу коллектива ЗАО «ОЭЗ «ВладМиВа», без участия и помощи которого, работа не смогла бы приобрести столь обширную методологическую практическую реализацию или не состояться вовсе.

Несомненно, сотрудничество академической науки, дееспособного производства и практической стоматологии, результатом которого стала данная работа, внесет вклад в развитие современного стоматологического материаловедения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. Уголева. Композиционные пломбировочные материалы. – Новое в стоматологии. 1995. №1, 4-11 с.
2. Л. Н. Полянская, Г. П. Богдан, О. В. Макарова Реставрационная терапия. Современные пломбировочные материалы. Учебно-методическое пособие, Минск БГМУ 2009. 55.
3. Д. Н. Орлов, К. М. Капустин. Конспект лекций, лекция 11, Современные пломбировочные материалы : классификация, требования, представленные к постоянным пломбировочным материалам. [электронный ресурс] // Техническая и гуманитарная литература [www. Telenir.ru](http://www.Telenir.ru) // URL http://www.telenir.net/medicina/stomatologija_konspekt_lekcii/p12.php (дата обращения 14.12.2014).
4. Э.А. Базилян Пропедевтическая стоматология: Учебник для медицинских вузов М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008. - 768 с.
5. Николаев А.И., Цепов Л.М. Практическая терапевтическая стоматология. Санкт-Петербургский институт стоматологии, 2001. 309 с.
6. А.В. Салова, В.М. Рехачев. Энциклопедия пломбировочных материалов, С.-Петербург, 2005. 180с
7. Обзор и анализ современных адгезивных систем // Новое в стоматологии. – 2004. – № 1. – С. 11–20.
8. Дубова М.А., Салова А.В., Хиора Ж.П. Расширение возможностей эстетической реставрации зубов. Наноккомпозиты. Учебное пособие. М.: Санкт-Петербург. 2005. 144 с.
9. Klapdohr S., Moszner N. New Inorganic Components for Dental Filling Composites // Monatshefte fur Chemie. 2005. V. 136. P. 21 – 45.
10. Суровцев М.А. Полимеризуемые стоматологические адгезивы и композиты..бзор. [электронный ресурс] // Стоматологическая клиника «МЕДСТАР 32»: [сайт]. [2002]. //URL: <http://www.zubok.ru/upload/referat/stom/stom27/stom27.doc> (дата обращения: 24.04.2014).

11. Патент США № 3066112, НКИ 260-47. Dental filling material comprising vinyl silane treated fused silica and binder consisting of the reaction of bisphenol and glycidyl acrylate / Bowen R. Опубл. 1962.
12. Суровцев М.А. Синтез производных и аналогов глицидилметакрилата и их превращения в полимерные сорбенты и иониты: Дисс. Канд. Хим. Наук. – Ярославль, 2001. – 180 с.
13. Bowen R.L. Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues II. Bonding to dentin promoted by a surface-active comonomer // J. Dent. Res. –1965, -v. 44, -p. 895-902.
14. Bowen R.L. Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues - solubility of dentinal smear layer in dilute acid buffers // Int. Dent. J. –1978, - v. 28(2), -p. 97-107.
15. Sideridou I., Tserki V., Papanastasiou G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins// Biomaterials. –2002. –V. 23. –№8. –P.1819-1829.
16. Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: the monomer systems // European Journal of Oral Sciences. –1997. – V. 105. –№2. –P. 97–116.
17. Moszner N., Voelkel T., Fischer U.K., Klester A., Rheinberger V. Synthesis and polymerisation of new multifunctional urethane methacrylates // Die Angewandte Makromolekulare Chemie. –1999. –V. 265. –№1. –P. 31-35.
18. Moszner N., Salz U. New developments of polymeric dental composites // Prog. Polym. Sci. –2001. –V. 26. –№4. –P. 535-576.
19. Chung C.M., Kim J.G., Kim M.S., Kim K.M., Kim K.N. Development of a new photocurable composite resin with reduced curing shrinkage // Dent. Mater. – 2002. –V. 18. –№2. –P. 174-178.
20. Tiba A., Culbertson B.M. Development of visible light-cured multi-methacrylates for dental restorative materials // J. Macromol. Sci. - Pure and Appl. Chem. –1999. –V. 36. –№4. –P. 489-506.

21. Culbertson B.M., Xu J., Tiba A. Synthesis, characterization and polymerization characteristics of new dimethacrylates, derived from 3,3,5-trimethylcyclohexan-1-one-phenol adducts, as monomers for dental composites // *Polymers for Advanced Technologies*. –1999. –V. 10. – №4. – P. 206-214.
22. Davy K.W.M., Kalachandra S., Pandain M.S., Braden M. Relationship between composite matrix molecular structure and properties // *Biomaterials*. – 1998. –V.19. –№22. –P.2007-2014.
23. DyractTM Compomer Restorative system / Dentsply DeTrey technical brochure. –1993.
24. Пат. 5218070 США, МКИ C08F22/10, C08C69/52. Dental/medical composition and use / Blackwell G. B.; заявл. 11.02.91;опубл. 8.06.93.
25. Пат. 6281271 США, МКИ A61K6/083, C08K9/04, C08K3/34, C08K3/36, C08K3/40. Radically polymerizable dental material / Rumphorst A., Salz U., Gianasmidis A., Voelkel T., Rheinberger V., Moszner N.; заявл. 22.04.99;опубл. 28.08.01.
26. Bowen R.L. Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues II. Bonding to dentin promoted by a surface-active comonomer // *J. Dent. Res.* – 1965. – V.44. – №5. – P. 895-902.
27. Bowen R.L. Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues - solubility of dentinal smear layer in dilute acid buffers // *Int. Dent. J.* – 1978. – V. 28. –№2. – P. 97-107.
28. Fusayama T., Nakamura M., Kurosaki N., Iwaku M. Non-pressure adhesion of a new adhesive restorative resin // *J. Dent. Res.* –1979. –V. 58. – №4 –P. 1364-1372.
29. Bowen R.L., Cobb E.N., Rapson J.E. Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues: improvement in bond strength to dentin // *J. Dent. Res.* – 1982. –V. 61. – №9. –P. 1070-1076.
30. Moszner N., Zeuner F., Fischer U.K., Rheinberger V. Monomers for adhesive polymers, 2. Synthesis and radical polymerisation of hydrolytically stable

- acrylic phosphonic acids // Macromolecular Chemistry and Physics. –1999. –V. 200. –№5. –P. 1062-1067.
31. Moszner N., Zeuner F., Rheinberger V. Synthesis and radical polymerization of hydrolytically stable dentin bonding agents // Macromolecular Symposia. – 2001. –V. 175. –№1. –P. 133-140.
32. Moszner N., Zeuner F., Pfeiffer S., Schurte I., Rheinberger V., Drache M. Monomers for Adhesive Polymers, 3. Synthesis, Radical Polymerization and Adhesive Properties of Hydrolytically Stable Phosphonic Acid Monomers // Macromolecular Materials and Engineering. –2001. –V. 286. –№4. –P. 225-231.
33. Salz U., Gianasmidis A., Moszner N., Rheinberger V. Synthesis and Storage Stability of a Hydrolytically Stable Selfetching Primer / IADR/AADR/CADR 80th General Session. –2002, 6-9 March./ San Diego, California. Abstract 1147.
34. Bowen R.L., Bennett P.S., Groh R.J., Farahani M., Eichmiller F.C. New surface-active comonomer for adhesive bonding // J. Dent. Res. –1996. –V. 75. –№1. –P. 606-610.
35. Пат. 4432730 США, МКИ А61К6/08. Soft and firm denture liner for a composite denture and method for fabricating / L.Gettleman, Charles L. Farris, H.Ralph Rawls, Ralph J. LeBouef.; заявл. 01.10.82;опубл.21.02.84.
36. Пат. 7129281 США, МКИ С08J3/28, С08J3/09, С08J3/20. One-bottle dental bonding composition/ Satoshi Fujiwara.; заявл. 18.03.03;опубл. 31.10.06.
37. Пат. 4579880 США, МКИ А61К 006/08. Dental cavity filling composite material/ Ohashi, Masayoshi, Anzai.; заявл. 24.04.84;опубл. 01.04.86.
38. Tenhuisen K.S, Brawn P.W., Reed C.S., Allcock H.R. Low temperature synthesis of a self-assembling composite: hydroxyapatite – poly[bis(sodium carboxylatophenoxy)phosphazene] // J. Mater.Science: Materials in Medicine. – 1996. –V. 7. –№11. –P. 673-682.
39. Reed C.S., Tenhuisen K.S, Brawn P.W., Allcock H.R. Thermal stability and compressive strength of calcium-deficient hydroxyapatite – poly[bis(carboxylatophenoxy)phosphazene] // J.Chem.Mater. –1996. –V. 8. –№2. –P. 440-447.

40. Gonzalez R.I., Phillips S.H., Hoflund G.B. // Journal of Spacecraft and ,
Rockets. 2000. V. 37. № 4. P. 463.
41. Allcock H.R., Lampe F.W. Contemporary Polymer Chemistry. 2nd ed.
Prentice Hall: New York. –1991.
42. Mark J.E., Allcock H.R. West R. Inorganic Polymers. Prentice Hall: New
York. –1992.
43. Allcock H.R., Reeves S.D., Nelson J.M., Crane C.A., Manners I.
Polyphosphazene Block Copolymers via the Controlled Cationic, Ambient
Temperature Polymerization of Phosphoranimines // Macromolecules. –1997. –V.
30. –№7. –P. 2213-2215.
44. Gleria M., Bolognesi D.J., Graaskamp J.M. Grafting reactions onto
poly(organophosphazenes). I. The case of poly[bis(4-isopropylphenoxy)
phosphazene-g-polystyrene copolymers // Macromolecules. –1987. –V. 20. –№3. –
P. 469-473.
45. Goethals E.J. Telechelic Polymers: Synthesis and Application. CRC Press:
Boca Raton. FL. –1989.
46. Prange R., Allcock H.R. Telechelic Syntheses of the First Phosphazene
Siloxane Block Copolymers // Macromolecules. –1999. –V. 32. –№19. –P. 6390-
6392.
47. Nelson J.M., Primrose P.A., Hartle T.J., Allcock H.R. Synthesis of the First
Organic Polymer/Polyphosphazene Block Copolymers: Ambient Temperature
Synthesis of Triblock Poly(Phosphazene–ethylene oxide) Copolymers//
Macromolecules. –1998. –V. 31. –№3. –P. 947-949.
48. Labeau M.P., Cramail H., Deffieux A. End-functionalization of polystyryl
and polybutadienyl lithium by chloroalkyl derivatives bearing oxygen atoms //
Polym. Int. –1996. –V. 41. –№4. –P. 453-462.
49. Rose S. H. // J. Polym. Sci. 1968. Part B, №6. P. 837.
50. Киреев В.В., Астрина В.И., Чернышев Е.А. // Успехи Химии. 1981. Т.
L, вып. 12. С. 2270.
51. Becke-Goehring M., Koch G. // Chem. Ber. 1959. V. 92. P. 11188.

52. Кабачник М. И., Гиляров В. А.// Изв. АН СССР. ОХН. 1961. С. 819.
53. Кабачник М. И., Попов Е. М.// Изв. АН СССР. ОХН. 1961. С. 1022.
54. Гиляров В. А., Цветков Е. Н., Кабачник М. И.// Ж. общ. Химии. 1961. Т. 366 С. 1274.
55. Киреев В. В., Колесников Г. С., Титов С. С.// Ж. общ. Химии. 1970. Т. 40. С. 2015.
56. Володин А. А., Киреев В. В., Колесников Г. С., Титов С. С.// Ж. общ. Химии. 1970. Т. 40. С. 2202.
57. Allcock H.R., Connolly M.S., Sisko J.T., Al-Shali S.// Macromolecules. 1988. V. 21. P. 323.
58. Chandrasekhar V., Krishnan V. // Adv. Inorg. Chem. 2002. V. 53. P. 159.
59. Krishnamurthy S.S., Sau A.C., Woods M. // Adv. Inorg. Rad. Chem. 1978. V. 21. P. 41.
60. Allen C.W. // Chem. Rev. 1991. V. 91. P. 119.
61. Wissemann F. // Westablisshen Wilhelm. Dissertation Universitat zu Nanster. 1926.
62. Dishon F. // J. Am. Chem. Soc. 1949. V. 71. P. 2251.
63. Allcock H. R. // Acc. Chem. Res. 1978. V. 11. P. 179.
64. Neilson R. H., Neilson W.P.// Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 541.
65. Chandrasekhar V., Muralidhara M.G., Selvaraj I.I. // Heterocycles. 1990. V. 31. P. 2231.
66. Facchin G., Guarino L., Modesti M., Minto F., Gleria M. // J. Inorg. Organomet. Polym. 1999. V. 9. P. 133.
67. De Jaeger R., Gleria M. // Prog. Polym. Sci. 1998. V. 23. P. 179.
68. Kumar D., Gupta A. D. // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 6323.
69. Kajiwarra M., Saito H. // J. Macromol. Sci. Chem. A 1981. V. 15. P.873.
70. Miyata K., Muraoka K., Itaya T., Tanigaki T., Inoue K. // Eur. Polym. J. 1996. V. 32. P. 1257.
71. Allen C. W., Shaw J. C., Brown D. E. // Macromolecules 1988. V. 21. P. 2653.

72. Brown D. E., Allen C. W. // J. Inorg. Organomet. Polym. 1991. V. 1. P. 189.
73. Dez I., De Jaeger R. // J. Inorg. Organomet. Polym. 1996. V. 6. P. 111.
74. Inoue K., Takagi M., Nakano M., Nakamura H., Tanigaki T. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1988. V. 9. P. 345.
75. Dez I., De Jaeger R. // Macromolecules 1997. V. 30. P. 8262.
76. Inoue K., Kaneyuki S., Tanigaki T. // J. Polym. Sci. 1992. V. 30, P. 147.
77. Agaskar P.A., Day V.W., Klemperer W.G. // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. № 18. P. 5554.
78. Mori H., Lanzendorfer M.G., Mtiller A.H.E. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 14. P. 5228.
79. Abe Y., Gunji T. // Progr. Polym. Sci. 2004. V. 29. № 3. P. 149.
80. Hong B., Thorns T.P.S., Murfee H.J., Lebrun M.J. // Inorg. Chem. 1997. V. 36. № 27. P. 6146.
81. Fu B.X., Gelfer M.Y., Hsiao B.S. // Polymer. 2003. V. 44. № 5. P. 1499.
82. Capaldi F.M., Rutledge G.C., Boyce M.C. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 15. P. 6700.
83. Carroll J.B., Frankamp B L., Rotello V. M. // Chem. Commun. 2002. V. 24. № 17. P. 1892.
84. Jeoung E., Carroll J. B., Rotello V.M. // Chem. Commun. 2002. V. 24. № 14. P. 1510.
85. Naka K., Itoh H., Chujo Y. // Nano Lett. 2002. V. 2. № 11. P. 1183.
86. Soong S.Y., Cohen R. E., Boyce M.C. // Polymer. 2007. V. 48. № 5. P. 1410.
87. Hottle J.R., Kim HJ., Deng J., Farmer-Creely C.E., Viers B.D., Esker A.R. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 13. P. 4900.
88. Lichtenhan J.D., Feher F.J., Soulivong D. Pat. 6100417 USA. 2000.
89. Liu Y.R., Huang Y.D., Liu L. // Composites Science and Technology. 2007. In press.
90. Патент США № 5,717,125, MKUCO 7F 7/08. HYDROLYZABLE AND POLYMERIZABLE SILANES.

91. Патент США № 5889132, MKU C08F 230/08. Dental Material/Volker Rheinberger, Norbert Moszner. Заявлен 2.05.1977, опубл. 30.03.1999
92. . Патент США № 6713555B2, MKU C0L 83/08. Hydrolyzable and polymerizable silanes based on methylene dithiepane/Norbert Moszner. Заявлен 27.09.2002, опубл. 30.03.2007.
93. Moszner N., Salz U. New developments of polymeric dental composites // Prog. Polym. Sci. –2001, -v. 26, -p. 535-576.
94. Патент США № 6005028, MKU C 08F30/04, AGIK 6/093. ORGANIC - INORGANIC HYBRID COMPOSITES FOR DENTAL RESTORATIVE MATERIAL / Pantha P.Paul. Заявлен 12.08.1996, опубл. 23.03.1999.
95. Zang C., Laine R.M. Silsesquioxane-liquid crystalline (LC) composites: potential precursors to dental materials // Polymer Preprints, -1997, -v. 38, -p. 120-121.
96. Патент США № 6653365B2, MKUA61K6/10. Dental composite materials/ Weitaio Jia, заявлен 30.04.2002, опубл. 25.11.2003.
97. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд.-во Иностр. лит., 1958.
98. Сборник руководящих методических материалов по токсиколого-гигиеническим исследованиям полимерных материалов и изделий на их основе медицинского назначения-М.: Медицина, 1987.С. 97.
99. ГОСТ Р 51202-98. Материалы стоматологические полимерные восстановительные. Технические требования. Методы испытаний.

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЙ И
БИОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ
(ИСПЫТАТЕЛЬНАЯ ЛАБОРАТОРИЯ «ТОКСИКОЛОГ»)**

129301, Москва, ул. Касаткина, 3

ИЛ «Токсиколог» включена в Перечень организаций, осуществляющих проведение технических испытаний изделий медицинского назначения отечественного и зарубежного производства для целей государственной регистрации (Письмо ФС РОСЗДРАВНАДЗОРА № 01-15742/09 от 31.07.2009 г.)

«УТВЕРЖДАЮ»
Генеральный директор ННЦ
д.т.н., профессор
Н.Е.Беняев
21 "сентября" 2013 г.

ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ № 256-10 от 21.09.2013 г.

Наименование изделия:

Цемент стоматологический композитный для фиксации виниров, несъемных зубных протезов, вкладок из металлических сплавов, керамики и композитов «Компофикс» ТУ 9391-101-45814830-2006, производства ЗАО «ОЭЗ «ВладМиВа»

Назначение изделия: Стоматология. Фиксация виниров, несъемных зубных протезов, культовых вкладок из металлических сплавов, керамики и композитов

Вид контакта с организмом: Контакт с тканями зуба и слизистыми оболочками.

Причины исследования: с целью перерегистрации в ФС РОСЗДРАВНАДЗОРА

Изделие представлено: ЗАО «ОЭЗ «ВладМиВа»

Основание: письмо ЗАО «ОЭЗ «ВладМиВа» № 403; договор № ННЦ/145

Нормативные документы:

ГОСТ Р ИСО 10993.1-2009 "Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий.

Часть.1. Оценка и исследования";

ГОСТ Р ИСО 10993.4-2009 "Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий.

Часть.4. Исследование изделий взаимодействующих с кровью";

ГОСТ Р ИСО 10993.5-1999 "Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий.

Часть.5. Исследование на цитотоксичность: методы in vitro";

ГОСТ Р ИСО 10993.10-2009 "Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий.

Часть.10. Исследование раздражающего и сенсибилизирующего действия";

ГОСТ Р ИСО 10993.11-2009 "Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий.

Часть.11. Исследование общетоксического действия";

ГОСТ Р ИСО 10993.12-2009 "Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий.

Часть.12. Приготовление проб и стандартные образцы"

ГОСТ Р 52770-2007 "Изделия медицинские. Требования безопасности. Методы санитарно-химических и токсикологических испытаний."

ГОСТ Р 51148-98 "Изделия медицинские. Требования к образцам и документации, представляемым на

токсикологические, санитарно-химические испытания, испытания на стерильность и пирогенность"

"Сборник руководящих методических материалов по токсиколого-гигиеническим исследованиям полимерных материалов и изделий на их основе медицинского назначения", МЗ СССР, 1987.

1. Наименование применяемых материалов, контактирующих с организмом человека, НТД на них или рецептурный состав, способ стерилизации изделия:

Состав стоматологического цемента «Компофикс» (%):

Основная паста:

Метакриловые олигомеры (Бис-ГМА, ТГМ-3)	ТУ 113-03-617-87/имп.	40.0±10.0
Ингибитор	«Acros Organics» Бельгия	0.05±0.01
Аэросил	ГОСТ 14922-77	10.0±4,0
Стеклонаполнитель	«SCHOTT» Германия	60,0±10,0
Активатор	импорт. Нидерланды	1.0±0.5

Паста каталитическая:

Метакриловые олигомеры (Бис-ГМА, ТГМ-3)	ТУ 113-03-617-87/имп.	4.0±1.0
Ингибитор (Ионол)	«Acros Organics» Бельгия	0.05±0.01
Органооксифосфазен	ТУ 2439-118-45814830-2006	10.0±3,0

Кремния окись		10.0±34.0
Стеклонаполнитель	«SCHOTT» Германия	60,0±10.0
Катализатор	ГОСТ 14888-78	0.5±0.1
Фотоактиватор	«Acros Organics» Бельгия	0.5±0.1
Праймер:		
Бис-ГМА-фосфат	«Hampford Research, inc»	10.0±3.0
2-гидроксиэтилметакрилат	«Acros Organics» Бельгия	10.0±3.0
Вода дистилл./очищенная	ГОСТ 6709-72/ФС 42-2619-97	40.0±10.0
Фотоактиватор	«Acros Organics» Бельгия	1.0±0.5
Растворитель	ГОСТ Р 51652-2000	50.0±10.0
Адгезив:		
Бис-ГМА-фосфат	«Hampford Research, inc»	10.0±3.0
Диуретандиметакрилат	«Sigma-Aldrich» США	30.0±10.0
Фотоактиватор	«Acros Organics» Бельгия	1.0±0.5
Растворитель	ГОСТ Р 51652-2000	60.0±10.0
Ингибитор (Ионол)	«Acros Organics» Бельгия	0.5±0.1

2. Краткое изложение результатов испытаний:

2.1. Результаты санитарно-химических испытаний: Содержание в водной вытяжке из образцов материала «Компофикс» восстановительных примесей, выраженное в объеме 0.02 н. раствора тиосульфата натрия, затраченного на их определение, составляет 0,61 мл (допустимое- 1.0 мл). Изменение значения рН вытяжки в сравнении с контролем составляет 0,29 (допустимое ±1.0). Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии установлено, что содержание ОКМ-2; Бис-ГМА; ТГМ-3 в вытяжке составляет соответственно 0,12; 0,081; 15,0 мг/л.

2.2. Результаты токсикологических испытаний: Изучение подострой токсичности проводили в условиях многократного внутрижелудочного введения вытяжки из материала «Компофикс» белым мышам. На протяжении всего периода наблюдения не отмечено гибели подопытных животных, изменений внешнего вида, поведения, поедаемости корма, двигательной активности по сравнению с контрольной группой. На вскрытии животных макроскопически не выявлено патологических изменений внутренних органов и тканей. ОСП (органо-соматические показатели) подопытных животных не имеют статистически достоверных отличий от аналогичных показателей контрольных животных.

Проведено исследование цитотоксичности на суспензионной культуре подвижных клеток с определением индекса токсичности. Индекс токсичности составил 98.7% при нормативном значении 70-120%. Вытяжки из образцов не проявили гемолитического действия в опытах "in vitro" с изолированными эритроцитами кроликов: гемолиз 0,20% при допустимом значении показателя менее 2%.

3. Выводы:

Цемент стоматологический композитный «Компофикс» по токсикологическим и санитарно-химическим показателям отвечает требованиям, предъявляемым к медицинским изделиям аналогичного назначения.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Цемент стоматологический композитный для фиксации виниров, несъемных зубных протезов, вкладок из металлических сплавов, керамики и композитов «Компофикс» ТУ 9391-101-45814830-2006, производства ЗАО «ОЭЗ «ВладМиВа»

Ответственные за испытания:

Ст.н.сотр.

Вед.н.сотр.



Каминская Н.М.

Ланина С.Я.





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ
(РОСЗДРАВНАДЗОР)

РЕГИСТРАЦИОННОЕ УДОСТОВЕРЕНИЕ НА МЕДИЦИНСКОЕ ИЗДЕЛИЕ

№ ФСР 2011/10983

от 27 мая 2011 года

Настоящее регистрационное удостоверение выдано
Закрытое акционерное общество "Опытно-Экспериментальный завод
"ВладМиВа" (ЗАО "ОЭЗ "ВладМиВа"), Россия,
308023, г. Белгород, ул. Студенческая, д. 19
и подтверждает, что медицинское изделие
Цемент стоматологический композитный для фиксации виниров,
несъемных зубных протезов, вкладок из металлических сплавов, керамики
и композитов «Компофикс» по ТУ 9391-101-45814830-2006
производства
Закрытое акционерное общество "Опытно-Экспериментальный завод
"ВладМиВа" (ЗАО "ОЭЗ "ВладМиВа"), Россия,
308023, г. Белгород, ул. Студенческая, д. 19
место производства
308023, г. Белгород, ул. Студенческая, д. 19
класс потенциального риска 2а
вид медицинского изделия –
соответствующее регистрационному досье № 12807 от 14.04.2011
приказом Росздравнадзора от 27 мая 2011 года № 3116-Пр/11
и приказом от 07 октября 2013 года № 5601-Пр/13 о замене
допущено к обращению на территории Российской Федерации.

Врио руководителя Федеральной службы
по надзору в сфере здравоохранения



М.А. Мурашко

0004262

КОПИЯ ВЕРНА



**НАЦИОНАЛЬНЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЙ
И БИОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ
(ИСПЫТАТЕЛЬНАЯ ЛАБОРАТОРИЯ «ТОКСИКОЛОГ»)**

129301, Москва, ул. Касаткина, 3

ИЛ «Токсиколог» включена в Перечень организаций, осуществляющих проведение технических испытаний изделий медицинского назначения отечественного и зарубежного производства для целей (государственной регистрации) (Письмо ФС РосЗдравнадзора № 01-15742/09 от 31.07.2009 г.)



«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор ННЦ

д.т.н., профессор

Н.Е.Беняев

"28" сентября 2012 г.

ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ № 245-10 от 21.09.2012 г.

Наименование изделия: Комплект пломбировочного композитного микрогибридного материала светового отверждения «ДентЛайт» ТУ 9391-111-45814830-2007, производства ЗАО «ОЭЗ «ВладМиВа»

Назначение изделия: Стоматология. Восстановление полостей зубов 1-У классов

Вид контакта с организмом: Контакт с тканями зуба и слизистыми оболочками

Причины исследования: перерегистрация в ФС РосЗдравнадзора

Изделие представлено: ЗАО «ОЭЗ «ВладМиВа»

Основание: Договор № ННЦ/145

Нормативные документы:

ГОСТ Р ИСО 10993.1-2009 "Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть. 1. Оценка и исследования";
ГОСТ Р ИСО 10993.4-2009 "Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть. 4. Исследование изделий, взаимодействующих с кровью";
ГОСТ Р ИСО 10993.5-1999 "Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть. 5. Исследование на цитотоксичность: методы in vitro"
ГОСТ Р ИСО 10993.10-2009 "Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть. 10. Исследование раздражающего и сенсибилизирующего действия";
ГОСТ Р ИСО 10993.11-2009 "Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть. 11. Исследование общетоксического действия";
ГОСТ Р ИСО 10993.12-1999 "Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть. 12. Приготовление проб и стандартные образцы"
ГОСТ Р 52770-2007 "Изделия медицинские. Требования безопасности. Методы санитарно-химических и токсикологических испытаний."
ГОСТ Р 51148-98 "Изделия медицинские. Требования к образцам и документации, представляемым на токсикологические, санитарно-химические испытания, испытания на стерильность и пирогенность"
"Сборник руководящих методических материалов по токсиколого-гигиеническим исследованиям полимерных материалов и изделий на их основе медицинского назначения", МЗ СССР, 1987.
ГН 2.3.3.972-00 "Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из полимерных контактирующих с пищевыми продуктами".

1. Наименование применяемых материалов, контактирующих с организмом человека, НТД на них или рецептурный состав, способ стерилизации изделия:

В комплект стоматологического материала "ДентЛайт" входит (%):

Микрогибридный композит:

Метакриловые олигомеры	«Acros Organics» Бельгия	30.2±12.0
(диуретандиметакрилат,	(«Sigma-Aldrich» США)	
бисфенолглицидиметакрилат и др.		
Органоксифосфазен	ТУ 2439-118-45814830-2013	7.0±3.0
Камфорхинон	«Acros Organics» Бельгия	0.5±0.2
Стеклонаполнитель SCHOTT	«SCHOTT» Германия	до 100%
<u>Адгезив</u>		
Метакриловые олигомеры	«Acros Organics» Бельгия	40.0± 10.0
(2-гидроксиэтилметакрилат,	(«Sigma-Aldrich» США)	
диуретандиметакрилат)		



КОПИЯ ВЕРНА

Камфорохион	«Acros Organics» Бельгия	1,5±0,8
Растворитель	ГОСТ Р 51652-2000	до 100%
Цветокорректор		
Метакриловые олигомеры (бисфенолглицидилметакрилат, диуретандиметакрилат и др.)	«Acros Organics» Бельгия	70,5±20,0
Камфорохион	«Acros Organics» Бельгия	1,5±1,00
Аэросил	«Degussa» Германия	18,0±9,0
Стеклонаполнитель SCHOTT	«SCHOTT» Германия	10,0±7,0
Краситель	«Degussa» Германия	0,2±0,1
Увлажняющий агент		
2-гидроксиэтилметакрилат	«Acros Organics» Бельгия	20,0±7,0
Бензалконий хлорид	«Degussa» Германия	1,0±0,5
Дистиллированная вода	ГОСТ 6709-72	до 100%

2. Краткое изложение результатов испытаний:

2.1. Результаты санитарно-химических испытаний: Содержание в водных вытяжках из материалов комплекта «Дент Лайт» восстановительных примесей, выраженное в объеме 0,02 н. раствора тиосульфата натрия, затраченного на их определение, составляет 0,70 мл (допустимое - 1,00 мл). Изменение значения рН вытяжек в сравнении с контролем составляет 0,29 (допустимое ±1,00). Методом ГЖХ ацетон в вытяжке не обнаружен в пределах чувствительности определения 0,03 мг/л (допустимое 0,1 мг/л). Методом ВЭЖХ установлено, что содержание в вытяжке НЕМА, Бис-ГМА, ТГМ-3, ДУДМА составляет соответственно (в мг/л): 1,1; 1,2; 6,10; 0,40

2.2. Результаты токсикологических испытаний: Изучение подострой токсичности проводили в условиях многократного внутрижелудочного введения вытяжек из материалов комплекта «ДентЛайт» белым мышам. На протяжении всего периода наблюдения не отмечено гибели подопытных животных, изменений внешнего вида, поведения, двигательной активности по сравнению с контрольной группой. На вскрытии животных макроскопически не выявлено патологических изменений внутренних органов и тканей. ОСП (органо-соматические показатели) подопытных животных не имеют статистически достоверных отличий от аналогичных показателей контроля. Проведено исследование цитотоксичности на суспензионной культуре подвижных клеток с определением индекса токсичности. Индекс токсичности составил 89% (допустимое 70-120%). Вытяжки из образцов не проявили гемолитического действия в опытах "in vitro" с изолированными эритроцитами кроликов: гемолиз 0,74 % (допустимое менее 2%). При многократных аппликациях вытяжки из материала на слизистые оболочки полости рта кролика раздражающего действия не выявлено. Клинических признаков общей интоксикации у животных не отмечено

3. Выводы: Комплект пломбировочного композитного микрогибридного материала светового отверждения «ДентЛайт» по токсикологическим и санитарно-химическим показателям отвечает требованиям, предъявляемым к медицинским изделиям аналогичного назначения.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплект пломбировочного композитного микрогибридного материала светового отверждения «ДентЛайт» ТУ 9391-111-45814830-2007, производства ЗАО «ОЭЗ «ВладМиВа» нетоксичен, отвечает требованиям нормативной документации.

Ответственные за испытания:

Ст.н.сопр.
Вед.н.сопр.



Каминская Н.М.
Ланина С.Я.





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ
(РОСЗДРАВНАДЗОР)

РЕГИСТРАЦИОННОЕ УДОСТОВЕРЕНИЕ НА МЕДИЦИНСКОЕ ИЗДЕЛИЕ

№ ФСР 2008/02197

от 26 февраля 2008 года

Настоящее регистрационное удостоверение выдано
Закрытое акционерное общество "Опытно-Экспериментальный завод
"ВладМиВа" (ЗАО "ОЭЗ "ВладМиВа"), Россия,
308023, г. Белгород, ул. Студенческая, д. 19
и подтверждает, что медицинское изделие
Комплект пломбировочного композитного микрогибридного материала
светового отверждения "ДентЛайт" по ТУ 9391-111-45814830-2007
производства
Закрытое акционерное общество "Опытно-Экспериментальный завод
"ВладМиВа" (ЗАО "ОЭЗ "ВладМиВа"), Россия,
308023, г. Белгород, ул. Студенческая, д. 19
место производства:
308023, г. Белгород, ул. Студенческая, д. 19

класс потенциального риска 2а

вид медицинского изделия —

соответствующее регистрационному досье № 46320 от 01.11.2007

приказом Росздравнадзора от 26 февраля 2008 года № 1021-Пр/08

и приказом от 29 августа 2013 года № 4497-Пр/13 в замене
допущено к обращению на территории Российской Федерации.

Врио руководителя Федеральной службы
по надзору в сфере здравоохранения



М.А. Мурашко

0003060

КОПИЯ ВЕРНА



**НАЦИОНАЛЬНЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЙ
И БИОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ
(ИСПЫТАТЕЛЬНАЯ ЛАБОРАТОРИЯ «ТОКСИКОЛОГ»)**

129301, Москва, ул. Касаткина, 3

ИЛ «Токсиколог» включена в Перечень организаций, осуществляющих проведение
технических испытаний изделий медицинского назначения отечественного и зарубежного
производства для целей государственной регистрации
(Письмо ФС Росздравнадзора № 01-15742/09 от 31.07.2009 г.)



ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ № 147-10 от 10.08.2013 г.

Наименование изделия:

Материал пломбировочный композитный «Компоцем» ТУ 9391-080-45814830-2002,
производства ЗАО «ОЭЗ «ВладМиВа»

Назначение изделия: Стоматология.

Восстановление (пломбирование) кариозных полостей II, III, IV, V классов по Блэку

Вид контакта с организмом: Контакт с тканями зуба и слизистыми оболочками

Причины исследования: с целью перерегистрации в ФС Росздравнадзора

Изделие представлено: ЗАО «ОЭЗ «ВладМиВа»

Основание: письмо ЗАО «ОЭЗ «ВладМиВа» № 240 от 11.07.2013

Нормативные документы:

ГОСТ Р ИСО 10993.1-99 "Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий.

Часть.1. Оценка и исследования";

ГОСТ Р ИСО 10993.4-99 "Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий.

Часть.4. Исследование изделий, взаимодействующих с кровью";

ГОСТ Р ИСО 10993.5-99 "Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий.

Часть.5. Исследование на цитотоксичность: методы in vitro";

ГОСТ Р ИСО 10993.10-99 "Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий.

Часть.10. Исследование раздражающего и сенсибилизирующего действия";

ГОСТ Р ИСО 10993.11-99 "Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий.

Часть.11. Исследование общетоксического действия";

ГОСТ Р ИСО 10993.12-99 "Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий.

Часть.12. Приготовление проб и стандартные образцы"

ГОСТ Р 52770-2007 "Изделия медицинские. Требования безопасности. Методы санитарно-химических и токсикологических испытаний."

ГОСТ Р 51148-98 "Изделия медицинские. Требования к образцам и документации, представляемым на токсикологические, санитарно-химические испытания, испытания на стерильность и прирожденность"

"Сборник руководящих методических материалов по токсиколого-гигиеническим исследованиям полимерных материалов и изделий на их основе медицинского назначения", МЗ СССР, 1987.

ГН 2.3.3.972-00 "Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами".

1. Наименование применяемых материалов, контактирующих с организмом человека, НТД на них или рецептурный состав, способ стерилизации изделия:

Рецептура материала пломбировочного композитного «Компоцем» (±)%:

Олигоэфракрилат	ТУ 6-02-92-91/импорт.	19.0±5.0%
Активатор	«Across Organics» Бельгия	0.5±0.1
Диметакриловый эфир триэтиленгликоля (ТГМ-3)	ТУ 6-02-109-91/импорт.	5.0±2.0
Красители	ТУ 2360-005-10626516-01	0.5±0.2
Олигосилсесквиоксан	ТУ 2228-015-45814830-2006	10.0±2.0

КОПИЯ ВЕРНА

Стеклонаполнитель	SCHOTT Германия	75.0±15.0
Перекись бензоила	ГОСТ 14888-78/импорт.	0.5±0.1

Материал пломбировочный композитный «Компоцем»

выпускается в виде наборов:

1. Набор одноцветный:

Паста основная одного из цветов А2, А3, В2 (шприц)
Гель для травления эмали (шприц)
Адгезив (жидкость № 1) – бутылочка-капельница
Адгезив (жидкость № 2) – бутылочка-капельница
Иглы в пакете типа «Ziplock»
Блокнот для смешивания
Пластина для смешивания
Шпатель пластмассовый
Аппликаторы в пакете типа «Ziplock»
Инструкция по применению
Коробка-футляр

2. Набор трехцветный:

Паста основная А2 (шприц), А3 (шприц), В2 (шприц)
Гель для травления эмали (шприц)
Адгезив (жидкость № 1) – бутылочка-капельница
Адгезив (жидкость № 2) – бутылочка-капельница
Иглы в пакете типа «Ziplock»
Блокнот для смешивания
Пластина для смешивания
Шпатель пластмассовый
Аппликаторы в пакете типа «Ziplock»
Инструкция по применению
Коробка-ложемент

2. Краткое изложение результатов испытаний:

2.1. Результаты санитарно-химических испытаний:

Содержание восстановительных примесей, в вытяжке из материала «Компоцем», выраженное в объеме 0.02 н. раствора тиосульфата натрия, затраченного на их определение, составило 0.92 мл (допустимое - 1.00 мл). Изменение значения рН вытяжки в сравнении с контролем составляет 0,32 (допустимое - ±1.00). Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии установлено, что содержание бис-ГМА в вытяжке составляет 0.98 мг/л.

2.2. Результаты токсикологических испытаний:

Изучение подострой токсичности проводили в условиях внутрижелудочного введения вытяжки из материала белым мышам. На протяжении всего периода наблюдения не отмечено гибели подопытных животных, изменений внешнего вида, поведения, двигательной активности по сравнению с контрольной группой. На вскрытии животных макроскопически не выявлено патологических изменений внутренних органов и тканей. Коэффициенты масс внутренних органов подопытных животных не имеют статистически достоверных отличий от аналогичных показателей контрольных животных.

Проведено исследование цитотоксичности на суспензионной культуре подвижных клеток с определением индекса токсичности. Индекс токсичности составил 95,8% при нормативном значении 70-120%. Вытяжки из образцов не проявили гемолитического действия в опытах "in vitro" с изолированными эритроцитами кроликов: гемолиз 0.02% при допустимом значении показателя менее 2%.

3. Выводы: Материал пломбировочный композитный двухкомпонентный химического отверждения «Компоцем» по токсикологическим и санитарно-химическим показателям отвечает требованиям, предъявляемым к медицинским изделиям аналогичного назначения.

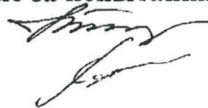
4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Материал пломбировочный композитный двухкомпонентный химического отверждения «Компоцем» ТУ 9391-080-45814830-2002, производства ЗАО «ОЭЗ «ВладМиВа» нетоксичен, отвечает требованиям нормативной документации.

Ответственные за испытания:

Ст.н.сотр.

Бед.н.сотр.



Каминская Н.М.

Ланина С.Я.





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ
(РОСЗДРАВНАДЗОР)

**РЕГИСТРАЦИОННОЕ УДОСТОВЕРЕНИЕ
НА МЕДИЦИНСКОЕ ИЗДЕЛИЕ**

№ ФСР 2007/00311

от 09 июля 2007 года

Настоящее регистрационное удостоверение выдано
Закрытое акционерное общество "Опытно-Экспериментальный завод
"ВладМиВа" (ЗАО "ОЭЗ "ВладМиВа"), Россия,
308023, г. Белгород, ул. Студенческая, д. 19
и подтверждает, что медицинское изделие
Материал пломбировочный композитный
"Компоцем" по ТУ 9391-080-45814830-2002
производства
Закрытое акционерное общество "Опытно-Экспериментальный завод
"ВладМиВа" (ЗАО "ОЭЗ "ВладМиВа"), Россия,
308023, г. Белгород, ул. Студенческая, д. 19
место производства
308023, г. Белгород, ул. Студенческая, д. 19



класс потенциального риска 2a ОКП 93 9172

вид медицинского изделия —

соответствующее регистрационному досье № 16995 от 31.05.2007

приказом Росздравнадзора от 09 июля 2007 года № 1463-Пр/07
и приказом от 07 октября 2013 года № 5601-Пр/13 о замене
допущено к обращению на территории Российской Федерации.



Врио руководителя Федеральной службы
по надзору в сфере здравоохранения



М.А. Мурашко

0004263