

Синтез фосфазенметакрилатных олигомеров и их использование для модификации стоматологических композиционных материалов

Synthesis of phosphazene methacrylate oligomers and their use for modification of dental composite materials

Ю.В. БИЛИЧЕНКО¹, ВУ СУАН ШОН¹, ФАМ ВАН ТХУАН¹, И.С. СИРОТИН¹,

В.В. КИРЕЕВ¹, В.П. ЧУЕВ², Б.В. КЛЮКИН², В.Ф. ПОСОХОВА²

YU.V. BILICHENKO¹, VU XUAN SON¹, PHAM VAN THUAN¹, I.S. SIROTIN¹,

V.V. KIREEV¹, V.P. CHUEV², B.V. KLYUKIN², V.F. POSOKHOVA²

¹ Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

² АО ОЭЗ «ВЛАДМИВА», Белгород, Россия

¹ Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

² JSC «VLADMIVA» Experimental Plant, Belgorod, Russia

kireev.v.v@muctr.ru

Реакцией эпоксифосфазенов с метакриловой кислотой синтезированы метакрилатсодержащие фосфазеновые олигомеры (МФО), использованные для модификации стоматологических восстановительных материалов.

Введение 10–15 мас.% МФО в базовый состав бис-метакрилатного связующего позволяет существенно повысить адгезию модифицированных отвержденных композиций к тканям зуба и металлам, а также улучшить водостойкость при сохранении требуемых ГОСТ-ом показателей прочности и других физико-химических характеристик.

Ключевые слова: фосфазенметакрилатный олигомер, стоматологический композит, бис-ГМА, физико-механические свойства

The reaction of epoxyphosphazenes with methacrylic acid was used to synthesize methacrylate-containing phosphazene oligomers (MPO) used to modify dental restorative materials.

The introduction of 10–15 wt.% MPO into the base bis-methacrylate binder composition can significantly increase the adhesion of modified cured compositions to tooth tissues and metals, as well as improve water resistance while maintaining the required strength indicators and other physicochemical characteristics required by GOST.

Keywords: phosphazene methacrylate oligomer, dental composite, bis-GMA, physical and mechanical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-30-33

В последние годы проводятся интенсивные поиски новых полимерных композитов восстановительного стоматологического назначения [1, 2]. Наиболее распространенным базовым связующим для таких композиций является смесь 4,4'-бис-(метакрилокси-2-гидроксипропоксидифенил)-2,2-пропана (бис-ГМА) и триэтиленгликольдиметакрилата (ТГМ-3) [3–5].

Для улучшения физико-механических свойств композиций на основе указанного связующего применяют различные модифицирующие добавки, в большинстве случаев – функциональные кремнийорганические олигомеры [6–11]. Так, при введении в базовое бисметакрилатное связующее до 15 мас.% метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов [10, 11] существенно повышаются механические характеристики отвержденных композиций, однако не достигается требуемая величина адгезии к тканям зуба и металлам.

Поэтому представлялось перспективным использовать для модификации связующего бис-ГМА + ТГМ-3 метакрилатсодержащие олигофосфазены, которые ранее были синтезированы взаимодействием гидроксиарилциклотрифосфазенов (ГАРФ) с метакрилоилхлоридом [12]. Однако последний является малодоступным, дорогим и неудобным в работе вследствие гидролитической нестабильности.

Поэтому нами предложен альтернативный метод получения фосфазенсодержащих метакриловых олигомеров по схеме 1.

Характеристики синтезированных на стадии Б смесей исходных фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (ФЭО) представлены в табл. 1. Их строение было подтверждено спектрами ЯМР ¹H и ³¹P, а также лазерными масс-спектрами [13–19].

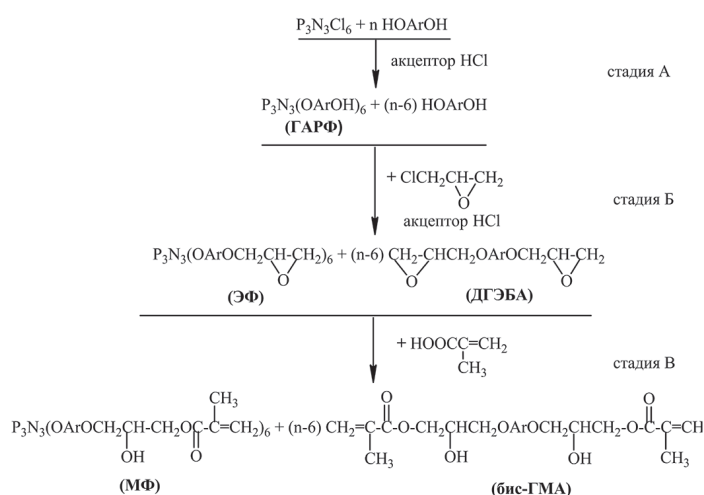


Схема 1.

Взаимодействие смеси эпоксидов ЭФ и ДГЭБА с избытком метакриловой кислоты приводит к образованию двухкомпонентной системы МФ + бис-ГМА, обозначенной ниже как ФМО-*n*, где *n* = 12, 16 и 24. Число *n* после аббревиатуры ФМО обозначает число молей бисфенола А на 1 моль гексахлорциклотрифосфазена при синтезе исходных эпоксидов, т.е. определяет долю МФ в смеси с бис-ГМА.

Присоединение МАК к смеси эпоксидов контролировали по ЯМР ¹H-спектрам, а также по данным функционального анализа

(табл. 2). Как видно из этой таблицы, содержание МФ и бис-ГМА в образующихся ФМО соответствует содержанию их предшественников в исходном ФЭО, хотя содержание метакриловых групп (бромное число) несколько ниже расчетного для смесей $P_3N_3[OArOCH_2CH(OH)CH_2OC(O)-C(CH_3)=CH_2]_6$ и бис-ГМА различного состава, особенно для олигомера ФМО-12.

Таблица 1. Характеристики исходных фосфазеносодержащих эпоксидных олигомеров (ЭФ + ДГЭБА).

Молярное соотношение ГХФ:ДФП при синтезе гидроксиарил-оксифосфазенов	Обозначение	Содержание фосфора, %	Эпоксидное число *, %	Содержание в ФЭО фосфазеновой фракции ЭФ**
1:12	ФЭО-12	2,40	18,6/20,0	59/47
1:16	ФЭО-16	1,79	20,1/21,3	46/35
1:24	ФЭО-24	1,17	21,6/22,7	32/23

* в числителе – найдено, в знаменателе – вычислено.

** в числителе – найдено по содержанию эпоксидных групп, в знаменателе – вычислено по количеству исходных компонентов.

Таблица 2. Синтезированные фосфазенметакрилатные олигомеры ФМО-n (МФ+бис-ГМА).

Обозначение	Бромное число *, г Br/100 г	Содержание фосфазеновой фракции в ФМО, мас. %		
		вычислено **	найдено	
			по содержанию фосфора	по ЯМР 1H -спектрам ***
ФМО-12	56,1/58,0	43	32	38
ФМО-16	53,5/55,7	31	26	29
ФМО-24	51,0/53,1	20	20	23

* в числителе – найдено, в знаменателе – вычислено;

** по соотношению исходных веществ;

*** по соотношению интенсивностей сигналов протонов групп $C=CH_2$ (метакриловые радикалы) и CH_3 (изопропилиденные группы).

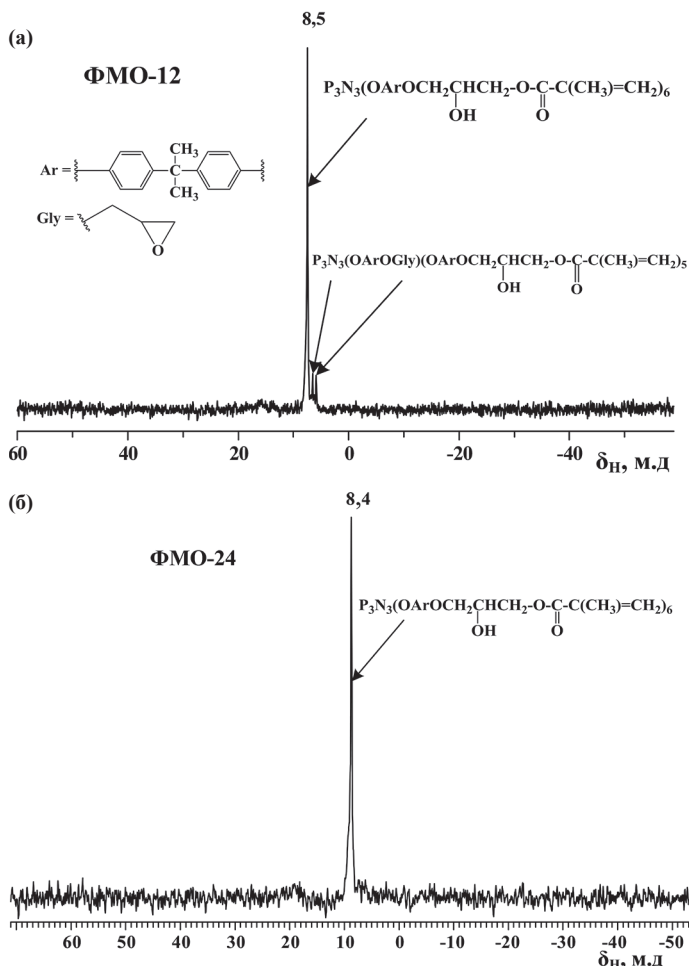


Рис. 1. ЯМР ^{31}P -спектры: ФМО-12 (а) и ФМО-24 (б) [20].

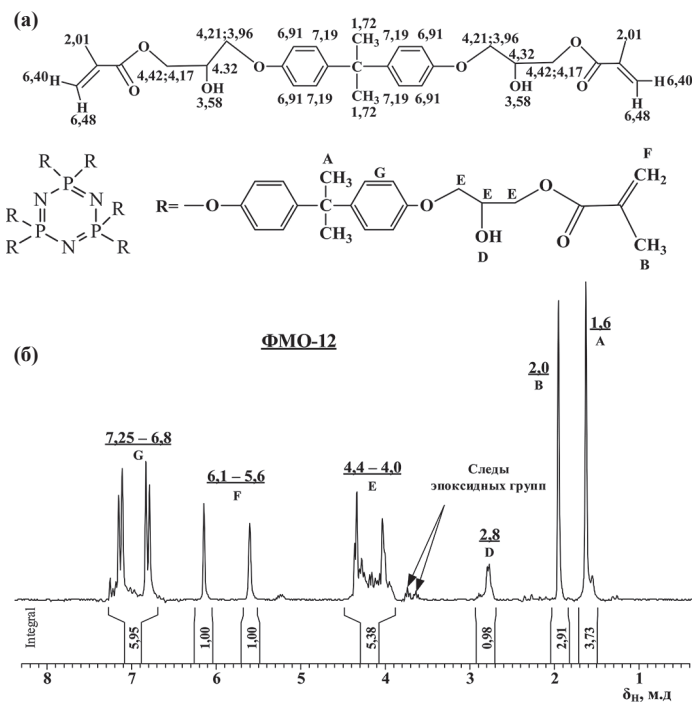


Рис. 2. ЯМР 1H -спектры продуктов реакции метакриловой кислоты с ФЭО при молярном отношении эпоксидные группы: МАК = 1:1,3.

а – расчетные значения δ_H по программе Chemdraw Ultra версии 12.0.2.1076; б – экспериментальный спектр ФМО-12 [20].

Сопоставление ЯМР ^{31}P -спектров исходных ФЭО и образующихся из них ФМО (рис. 1) позволяет сделать вывод о полном протекании реакции метакрилирования в случае олигомеров ФМО-16 и ФМО-24, спектры которых характеризуются наличием синглетного сигнала $\delta_P = 8,4$ м.д. В то же время ЯМР ^{31}P -спектр олигомера ФМО-12 (рис. 1, а) содержит незначительные по интенсивности сигналы в области $\delta_P = 8,0$ м.д., которые соответствуют, предположительно, соединениям с одной или двумя неконвертированными эпоксидными группами. Это согласуется с отмеченными выше пониженными значениями бромного числа этого олигомера.

Строение образующих ФМО согласуется с их ЯМР 1H -спектрами (рис. 2), которые содержат сигналы протонов двух типов метильных групп, связанных с атомом углерода метакрилового ($\delta_{HCH_3-мет} = 2,0$ м.д.) и изопропиленового фрагментов ($\delta_{HCH_3-ип} = 1,6$ м.д.).

Анализ лазерных масс-спектров ФМО [20] показал наличие в их составе, наряду с бис-ГМА, преимущественно гексазамещенного фосфазенового метакрилата $P_3N_3[OArOCH_2CH(OH)CH_2OC(O)-C(CH_3)=CH_2]_6$ с небольшой долей циклотрифосфазена с пятью метакриловыми группами [20].

Получение композиций

В планетарный смеситель СПЛ-1.6 загружали 30,0 г триэтиленгликоль диметакрилата (ТГМ-3), 70,0 г бис-феноксиглицидилокси-метакрилата (бис-ГМА), выбранные для исследования количества (2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0%) от массы бисметакрилатов фосфазеносодержащих метакрилатов и 1,0 мас.% фотоинициирующих добавок: камфорхинон/4-этилдиметиламинобензоат в равномольном соотношении; смесь перемешивали при 45°C в течение одного часа до образования гомогенной композиции.

Наполнение указанной композиции проводили смешением связующего с 70 мас.% силианизированного стеклонеполнителя Вагит В Borosilicate EEG102-07. Перемешивание проводили в течение 5 часов до образования однородной массы. Отверждение осуществляли при 40°C под действием УФ-излучения лампы Rainbow curing light с LED в течение 40–60 с.

Физико-механические свойства отвержденных композиций определяли согласно ГОСТ 31574-2012 «Материалы стоматологические полимерные восстановительные». Предел прочности при сжатии и изгибе, модуль упругости при изгибе определяли с помощью испытательной машины Model 3345 (Instron, США); микротвердость оценивали с помощью твердометра HVS-100B.

Измерение адгезии к тканям зуба для модифицированных фосфазенами композиций проводили в соответствии с методикой ГОСТ Р 56924-2016 (ИСО 4049:2009).

Таблица 3. Физико-механические характеристики отвержденных наполненных композиций.

Модификатор	Содержание ФМО в композиции, мас. %	Разрушающее напряжение, МПа		Модуль упругости при изгибе (E), ГПа	Микротвердость (HV), кг/мм ²	Водопоглощение, мкг/мм ³	Водорастворимость, мкг/мм ³
		при сжатии ($\sigma_{сж}$)	при изгибе ($\sigma_{изг}$)				
-	0	274,8 ± 12,6	95,4 ± 8,4	10,5 ± 0,8	105,6 ± 1,0	18,5 ± 0,5	5,6 ± 0,1
ФМО-12	5,0	385,7 ± 12,6	142,4 ± 8,3	12,0 ± 0,7	117,2 ± 1,1	6,8 ± 0,5	2,8 ± 0,1
ФМО-16	5,0	382,0 ± 11,8	139,7 ± 9,6	12,5 ± 0,8	117,4 ± 1,2	7,7 ± 0,6	3,4 ± 0,1
ФМО-24	10,0	397,5 ± 12,5	152,1 ± 9,1	12,8 ± 0,7	119,0 ± 1,2	7,8 ± 0,5	3,4 ± 0,1
ОМСС*	5,0	310,0 ± 5,2	123,4 ± 2,7	10,4 ± 0,8	98,4 ± 1,2	–	–
Требования ГОСТ Р 51202-98	–	–	не менее 50	–	–	не более 50,0	не более 5,0

* – Олигомерный метакрилоксипропилсилсекквиоксан [10].

Таблица 4. Адгезионные показатели светоотвержденных модифицированных композиций на основе смеси бис-ГМА:ТГМ-3 (70:30).

Модификатор	Количество модификатора, мас. %	Адгезия (МПа) для			
		ненаполненных композиций		наполненные*	
		к тканям зуба	к металлу	к тканям зуба	к металлу
–	0	3,5 ± 0,1	2,8 ± 0,1	2,2 ± 0,1	1,5 ± 0,1
ФМО-12	2,5	10,6 ± 0,1	5,5 ± 0,4	5,6 ± 0,3	4,2 ± 0,3
	5,0	13,6 ± 0,3	9,6 ± 0,2	6,7 ± 0,3	5,3 ± 0,2
	10,0	14,5 ± 0,3	14,1 ± 0,3	6,4 ± 0,1	5,5 ± 0,1
	15,0	16,3 ± 0,2	15,9 ± 0,1	7,3 ± 0,3	6,9 ± 0,4
ФМО-16	2,5	9,7 ± 0,2	5,5 ± 0,1	5,1 ± 0,2	4,4 ± 0,1
	5,0	11,6 ± 0,2	7,4 ± 0,1	6,5 ± 0,2	5,3 ± 0,1
	10,0	12,6 ± 0,3	8,1 ± 0,2	7,3 ± 0,3	6,5 ± 0,2
	15,0	14,8 ± 0,4	10,6 ± 0,2	7,9 ± 0,4	6,8 ± 0,4
ФМО-24	2,5	7,5 ± 0,2	6,4 ± 0,1	4,5 ± 0,4	4,3 ± 0,1
	5,0	10,3 ± 0,4	8,2 ± 0,2	5,8 ± 0,1	6,5 ± 0,2
	10,0	11,7 ± 0,3	9,3 ± 0,1	6,8 ± 0,2	6,8 ± 0,1
	15,0	14,7 ± 0,2	12,9 ± 0,2	7,9 ± 0,3	8,9 ± 0,2
Требования ГОСТ Р 51202-98	–	–	–	не менее 7	не менее 5

* – наполнитель 70% от массы связующего.

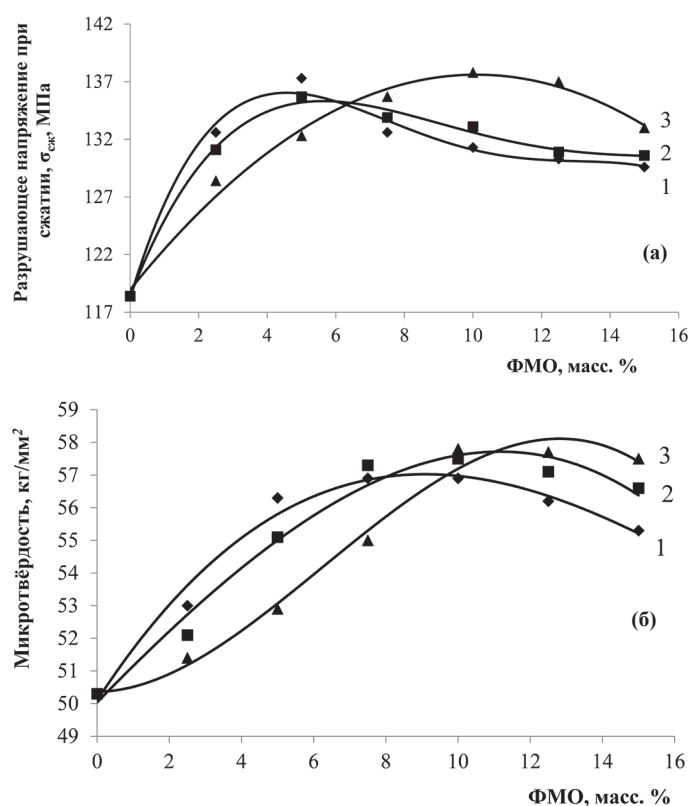


Рис. 3 Зависимость разрушающего напряжения при сжатии (а) и микротвёрдости (б) от содержания в ненаполненной отвержденной композиции добавок ФМО-12 (1), ФМО-16 (2) и ФМО-24 (3).

Как следует из рис. 3, использованные для модификации базового связующего фосфазенсодержащие метакрилаты повышают разрушающее напряжение при сжатии и микротвердость ненаполненных композиций, однако в разной степени. Если $\sigma_{сж}$ в случае ФМО-12 и ФМО-16 достигает максимального значения при их

5%-ном содержании, то для ФМО-24 с меньшей долей фосфазенового компонента примерно такое же значение $\sigma_{сж}$ проявляется при 10–12%-ном количестве этого олигомера.

При наполнении композиций мелкодисперсным стеклонеполнителем также наблюдается плавный рост механических характеристик до 10%-ного содержания фосфазенового модификатора (табл. 3). При этом положительным фактором является уменьшение более чем в 2 раза водопоглощения и на 80–100% – водорастворимости.

Одними из важнейших показателей стоматологических пломбировочных материалов является их адгезия к тканям зуба и металлам. Введение рассматриваемых модификаторов существенно повышает указанный показатель, который уже при 5%-ном содержании ФМО начинает соответствовать требованиям ГОСТ Р 51202-98 по адгезии к металлам (табл. 4), а по адгезии к тканям зуба – при количестве фосфазенсодержащей добавки 10 мас. %.

Из сопоставления механических свойств светоотвержденных наполненных композиций следует, что модификаторы ФМО-12–ФМО-24 повышают показатели разрушающего напряжения при сжатии на 16% и микротвердости – на 13% в сравнении с немодифицированной композицией. Однако для достижения указанных показателей в случае ФМО-24 необходимо использовать в 2 раза большее его количество, чем ФМО-12 или ФМО-16. При введении в композицию 10 мас. % указанных модификаторов значение разрушающего напряжения при сжатии понижается на 3,5–5,0%, показателя микротвердости – на 0,5–1,5% относительно ФМО-24. Уменьшение прочностных показателей светоотверждаемых композиций при увеличении доли полифункционального фосфазенового компонента, скорее всего, связано с образованием более жесткой сетки со значительными внутренними напряжениями.

Рост адгезионных показателей при наличии в композиции фосфорсодержащих метакрилатов обусловлен их взаимодействием с основным компонентом ткани зуба – гидроксиапатитом.

Как следует из изложенного, для достижения всех требуемых характеристик стоматологических восстановительных составов предпочтительно использовать 10–15 мас. % добавок фосфазенметакрилатных олигомеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-73-10204).

Литература

1. Allen C.W., Hernandez-Rubio D. *Applicative Aspects of Poly-(organophosphazenes)*. Nova science Publishers, Inc. New York, 2004, pp. 119–137.
2. Allcock H.R. The crucial role of inorganic ring chemistry in the development of new polymers: Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 2004, V. 179, N. 4–5, p. 661–671. <https://doi.org/10.1080/10426500490426386>
3. Liu H., Wang X., Wu D. Novel cyclotriphosphazene-based epoxy compound and its application in halogen-free epoxy thermosetting systems: Synthesis, curing behaviors, and flame retardancy: *Polymer Degradation and Stability*, 2014, V. 103, N. 1, p. 96–112. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.02.008>.
4. Liu J., He Z., Wu G., Zhang X., Zhao C., Lei C. Synthesis of a novel nonflammable eugenol-based phosphazene epoxy resin with unique burned intumescent char. *Chem. Eng. Journal*, 2020, Vol. 390, p. 124620. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124620>.
5. You G., and et. A Well-Defined Cyclotriphosphazene-Based Epoxy Monomer and Its Application as A Novel Epoxy Resin: Synthesis, Curing Behaviors, and Flame Retardancy. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 2014, Vol. 189, N4, p. 541–550. <https://doi.org/10.1080/10426507.2013.829838>.
6. Chistyakov E.M., Kireev V.V., Filatov S.N., Terekhov I.V., Buzin M.I., Komarova L.I. Thermal polycondensation of hexa-p-Hydroxymethylphenoxycyclotriphosphazene. *Polymer Science, Ser. B*, 2012, Vol. 54, Nos. 7–8, pp. 407–412. <https://doi.org/10.1134/S1560090412080015>.
7. Чистяков Е.М., Филатов С.Н., Киреев В.В., Лысенко К.А., Бузин М.И., Чуев В.П. Синтез и структура гекса-пара-ацетиамидо-феноксиклотирифосфазена. *ЖОХ*, 2012, Т. 81, №6, с. 906–909.
8. Sirotin I.S., Bilichenko Yu.V., Brigadnov K.A., Kireev V.V., Surava O.V., Borisov R.S. Oligomeric Hydroxy-Aryloxy Phosphazene Based on Cyclic Chlorophosphazenes. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2013, Vol. 86, No. 12, pp. 1903–1912. <https://doi.org/10.1134/S1070427213120161>.
9. Kireev V.V., Chistyakov E.M., Filatov S.N., Borisov R.S., Prudskov B.M. Synthesis and Modification of Oligo(aryloxycyclotriphosphazenes) Based on 4,4'-Dihydroxydiphenyl-2,2'-propane. *Polymer Science, Ser. B*, 2011, Vol. 53, Nos. 7–8, pp. 412–419. <https://doi.org/10.1134/S1560090411060078>.
10. Lakshmikandhan T., Sethuraman K., Chandramohan A., Alagar M. Development of phosphazene imine-modified epoxy composites for low dielectric, antibacterial activity, and UV shielding applications // *Polymer Composites*. 2017. V. 38. pp. E24–E33. <https://doi.org/10.1002/pc.23846>.
11. Xu G.-R., Xu M.-J., Li B. Synthesis and characterization of a novel epoxy resin based on cyclotriphosphazene and its thermal degradation and flammability performance // *Polymer Degradation and Stability*. 2014. V. 109. pp. 240–248. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.07.020>
12. You G., Cai Z., Peng H., Tan X., He H. A well-defined cyclotriphosphazene-based epoxy monomer and its application as a novel epoxy resin: Synthesis, curing behaviors, and flame retardancy // *Phosphorus, Sulfur, Silicon and the Related Elements*. 2014. V. 189. Issue 4. pp.541–550. <https://doi.org/10.1080/10426507.2013.829838>.
13. Chistyakov E.M., Panfilova D.V., Kireev V.V. Carboxyl derivatives of phosphazenes. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2017, Vol. 87, No. 5, pp. 997–1006. <https://doi.org/10.1134/S1070363217050188>.
14. Chistyakov E.M., Panfilova D.V., Kireev V.V., Volkov V.V., Bobrov M.F. Synthesis and properties of hexakis-(β-carboxyethenylphenoxy)- cyclotriphosphazene. *Journal of Molecular Structure*, 2017, Vol 1148, pp. 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.07.005>
15. Филатов С.Н. Дисс. на соискание ученой степени доктора химических наук. РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015.
16. Terekhov I.V., Filatov S.N., Chistyakov E.M., Borisov R.S., Kireev V.V. Synthesis of oligomeric epoxycyclotriphosphazenes and their properties as reactive flame-retardants for epoxy resins. *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, 2017, Vol. 192, N. 5, pp. 544–554. <https://doi.org/10.1080/10426507.2016.1274752>.
17. Sarychev I.A., Sirotin I.S., Borisov R.S., Mu J., Sokolskaya I.B., Bilichenko J.V., Filatov S.N., Kireev V.V. Synthesis of Resorcinol-Based Phosphazene-Containing Epoxy Oligomers. *Polymers*, 2019, Vol. 11, No. 4, p. 614. <https://doi.org/10.3390/polym11040614>.
18. Brigadnov K. A., Bilichenko Yu.V., Polyakov V.A., Borisov R.S., Gusev K.I., Rudakova T.A., Filatov S.N., Kireev V.V. Epoxy Oligomers Modified with Epoxyposphazenes. *Polym. Sci., Ser. B*, 2016, Vol. 58, No. 5, pp. 549–555. <https://doi.org/10.1134/S1560090416050018>.
19. Sirotin I.S., Bilichenko Yu.V., Brigadnov K.A., Kireev V.V., Prudskov B.M., Borisov R.S. Single-stage synthesis of phosphazene-containing epoxy oligomers. *Polym. Sci., Ser. B*, 2014, Vol. 56, No. 4, pp. 471–476. <https://doi.org/10.1134/S1560090414040113>.
20. Sirotin I.S., Vu Suan Shon, Bilichenko Yu.V., Borisova R.S., Gorbunova E.A., Kireev V.V. Methacrylate-Containing Phosphazene Oligomers. *Polym. Sci., Ser. B*, 2022. <https://doi.org/10.1134/S1560090422020129>.