

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

УДК 541.64:547(1'128 + 39)

ОЛИГОМЕРНЫЕ СИЛСЕСКВИОКСАН-СИЛОКСАНОВЫЕ  
МОДИФИКАТОРЫ ПОЛИМЕРНЫХ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ  
КОМПОЗИЦИЙ

© 2020 г. Н. С. Бредов<sup>a,\*</sup>, А. А. Быковская<sup>a</sup>, Нгуен Ван Туан<sup>a</sup>, В. В. Киреев<sup>a</sup>,  
А. С. Тупиков<sup>a</sup>, И. Б. Сокольская<sup>b</sup>, В. Ф. Посохова<sup>c</sup>, В. П. Чув<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия

<sup>b</sup> Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений  
111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38, Россия

<sup>c</sup> Закрытое акционерное общество "ВладМиВа"  
308023 Белгород, ул. Садовая, 118, Россия

\*e-mail: koljabs@rambler.ru

Поступила в редакцию 27.11.2019 г.

После доработки 25.12.2019 г.

Принята к публикации 10.01.2020 г.

Ацидогидролитической сополиконденсацией  $\gamma$ -метакрилоксипропилтриметоксисилана и диорганодиалкоксисиланов синтезированы метакрилатсодержащие силсесквиоксан-силоксановые олигомеры с  $M_w = (2-20) \times 10^3$ , определенной методом ГПХ. По данным спектроскопии ЯМР  $^{29}\text{Si}$  молекулы этих олигомеров содержат силсесквиоксановые звенья  $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ , где R –  $\gamma$ -метакрилоксипропильный радикал, и смешанные циклические структуры типа  $(\text{RSiO}_{1.5})_m(\text{R}'\text{R}''\text{SiO})_p$ , здесь R' –  $\text{CH}_3$ , R'' –  $\text{CH}_3$  или  $\text{C}_6\text{H}_5$ , с присоединенными к ним линейными диорганосилоксановыми фрагментами. Введение 6 мас. % силсесквиоксан-силоксановых олигомеров в наполненную базовую стоматологическую композицию на основе смеси бисметакрилатов более чем в 1.25–1.75 раза повышает ее механические характеристики при одновременном существенном уменьшении полимеризационной усадки, водопоглощения и водорастворимости.

DOI: 10.31857/S2308113920030031

Одним из эффективных подходов к созданию новых полимерных композиционных материалов с улучшенными химическими, механическими и физическими свойствами является их модификация добавками органо-неорганических гибридных соединений, в частности олигосилсесквиоксанов общей формулы  $(\text{RSiO}_{1.5})_n$  [1–4]. При этом повышение механических свойств полимерных композиционных материалов наблюдается не только при простом смешении модификатора с полимерной матрицей, но и в результате его химического связывания с компонентами композиции при образовании таких материалов в процессе отверждения [5–8]. Наряду с этим, введение олигосилсесквиоксанов в полимерные системы также улучшает их огне- и термостойкость [9, 10].

Полимерные композиционные материалы, модифицированные указанными олигомерами, активно применяются в стоматологии в качестве пломбировочных композитов при реставрации зубов [11, 12]. В настоящее время исследования направлены на понижение усадки при полимеризации,

а также на улучшение износостойкости, адгезии, биосовместимости и технологических свойств [13–17].

Так, в реставрационной стоматологии наиболее широко используется композиция, содержащая 70–77% мелкодисперсного силикатного наполнителя и 23–30% связующего на основе смеси бисметакрилатов – 70% 2,2-бис-[4-(2-гидрокси-3-метакрилоилоксипропил)фенил]пропана и 30% диметакрилата триэтиленгликоля [18–22].

Физико-химические и механические характеристики указанной композиции существенно повышаются при добавлении в ее состав 5–10% от массы связующего метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов (МССО), получаемых гидролитической или ацидогидролитической поликонденсацией  $\gamma$ -метакрилоксипропилтриметоксисилана [23]. По данным спектроскопии ЯМР  $^{29}\text{Si}$  и MALDI-TOF масс-спектрометрии МССО имеют у каждого атома кремния по одной метакрилоксипропильной группе и содержат в составе молекул циклические, циклолинейные и клет-

коподобные фрагменты [23–25]. Значения молекулярных масс МССО составляют  $(1.0–3.5) \times 10^3$ .

Для химического связывания с матрицей бисакрилатного связующего содержание в молекулах МССО значительного количества метакриловых групп не является необходимым, тем более что даже при их частичном участии в процессе отверждения может образоваться плотная трехмерная матрица с высоким внутренним напряжением и повышенной хрупкостью.

Среди существующих методов синтеза олигосилсесквиоксанов наиболее перспективным является ацидогидролитическая поликонденсация триалкоксисиланов, позволяющая осуществлять реакцию без растворителя и использовать простые способы очистки целевых продуктов [23, 26, 27]. Кроме того, ацидогидролитическую поликонденсацию можно проводить в среде метакриловых мономеров [28, 29]. Частным случаем этого метода можно считать поликонденсацию алкоксисиланов в активной среде [30, 31]. Этим методом из соответствующих диалкоксисиланов были успешно получены циклические и линейные олиго- и полисилоксаны [31–33].

Цель настоящей работы – получение смешанных метакрилатсодержащих силсесквиоксан-силоксановых олигомеров (СМССО) путем совместной ацидогидролитической поликонденсации  $\gamma$ -метакрилоксипропилтриметоксисилана с дифункциональными диорганодиалкоксисиланами, а также оценка эффективности указанных олигомеров в модификации свойств наполненных стоматологических композиций.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами служили следующие соединения. Органоалкоксисиланы – продукты фирмы “Acros”, которые применяли без дополнительной очистки.

$\gamma$ -Метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174) – содержание основного вещества 98%,  $T_{\text{кип}} = 190^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{25} = 1.432$ . Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), м.д.:  $-43.5$  (с). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), м.д.:  $0.49$  (т,  $-\text{CH}_2-\text{Si}$ ),  $1.55$  (м,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ),  $1.75$  (с,  $\text{CH}_3\text{C}$ ),  $3.35$  (с,  $\text{CH}_3\text{O}-$ ),  $3.88$  (т,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ),  $5.30$  и  $5.85$  (два синглета,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ).

Диметилдиэтоксисилан (ДМДЭС) – содержание основного вещества 97%,  $T_{\text{кип}} = 114^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{25} = 1.381$ . Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), м.д.:  $-6.2$  (с). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), м.д.:  $0.13$  (с,  $\text{CH}_3-\text{Si}$ ),  $1.22$  (т,  $\text{CH}_3\text{CH}_2-$ ),  $3.76$  (два дублета,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$ ).

Метилфенилдиметоксисилан (МФДМС) – содержание основного вещества 95%,  $T_{\text{кип}} = 199^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{25} = 1.479$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), м.д.:  $0.35$  (с,

$\text{CH}_3-\text{Si}$ ),  $3.56$  (с,  $\text{CH}_3\text{O}-$ ),  $7.62$ ,  $7.37$  и  $7.41$  (два дублета и синглет,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{Si}$ ).

Диметилдиметоксисилан (ДМДМС) – содержание основного вещества 98%,  $T_{\text{кип}} = 81.4^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{25} = 1.369$ . Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), м.д.:  $-2.5$  (с). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), м.д.:  $0.35$  (с,  $\text{CH}_3-\text{Si}$ ),  $3.56$  (с,  $\text{CH}_3\text{O}-$ ).

2,2-Бис-[4-(2-гидрокси-3-метакрилоилоксипропил)фенил]пропан (бис-ГМА) – продукт фирмы “Sigma Aldrich”. Содержание основного вещества 98%,  $d_4^{20} = 1.161$ ,  $n_D^{20} = 1.552$ .

Диметакрилат триэтиленгликоля (ТГМ-3) – продукт фирмы “Sigma Aldrich”. Содержание основного вещества 95%,  $d_4^{20} = 1.092$ ,  $n_D^{20} = 1.461$ .

Ледяную уксусную кислоту с содержанием основного вещества 99.8% (“Русхим”) применяли без дополнительной очистки.

### *Ацидогидролитическая сополиконденсация А-174 и диорганодиалкоксисиланов*

В трехгорлую колбу с мешалкой, приемником-ловушкой Дина–Старка, обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой последовательно вводили 0.242 моля А-174, 0.242 моля диорганодиалкоксисилана, 0.704 моля ледяной уксусной кислоты, 0.344 г соляной кислоты 36% и перемешивали реакционную смесь при  $95^\circ\text{C}$  в течение 10 ч. Степень завершения реакции контролировали по количеству сконденсировавшейся в приемнике-ловушке Дина–Старка жидкости (метил- и/или этилацетат, метанол и/или этанол, вода), а также методом отбора проб реакционной смеси и анализа их спектров ЯМР  $^1\text{H}$ . После окончания процесса продукт растворяли в хлороформе и многократно промывали водным раствором 1%  $\text{NaHCO}_3$  до нейтральной среды. Раствор олигомера в хлороформе осушали  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , фильтровали, отгоняли растворитель в вакууме и сушили остаток при  $100^\circ\text{C}$  и 0.1 мм рт.ст., имея с выходом  $>80–85\%$  бесцветную или слабоокрашенную вязкую жидкость.

Ненаполненные композиции получали смешением в смесителе СПЛ-1.6 бис-ГМА и ТГМ-3 (70 : 30) и соответствующего количества СМССО. В качестве фотосенсибилизаторов отверждения использовали 0.5 мас. % камфорохинона и 0.5 мас. % этил(4-диметиламино)бензоата.

Наполненные акриловые композиции содержали 70 мас. % мелкодисперсного кремний-бариевого порошка. Отверждение полимерных композиций проводили с помощью фотополимеризационной лампы ( $\lambda = 470$  нм) в течение 40 с.

Таблица 1. Метакрилатсодержащие силсесквиоксан-силоксановые олигомеры

Опыт, №	Сономер	Мольное соотношение А-174 : сономер : уксусная кислота	$M_w \times 10^{-3}$	$\bar{D}$	$n_D^{20}$ , при 18°C	Содержание звеньев в структурных фрагментах, мол. %						
						D в цикло-силоксанах и M <sup>OH</sup>	D в триадах			D <sup>OH</sup>	T <sub>3</sub>	T <sub>n</sub>
							TDT	DDT	DDD			
1	Нет	1 : 0 : 1.75	9.7	2.3	1.4803	—	—	—	—	3	43	52
2	ДМДЭС	1 : 1 : 2.91	4.4	2.6	1.4634	2	2	22	21	3	13	36
3	ДМДЭС	1 : 2 : 4.07	—	—	1.4662	3	1	21	39	—	4	31
4	ДМДЭС	1 : 3 : 5.23	—	—	1.4691	3	1	21	48	—	3	24
5	МФДМС	1 : 1 : 2.91	6.8	3.8	1.5023	4	1	27	16	—	26	24
6	МФДМС	1 : 3 : 5.23	—	—	1.5085	6	1	36	30	—	11	12
7	ДМДМС	1 : 1 : 2.91	8.8	3.4	1.4600	2	1	20	23	2	15	33
8	ДМДМС	1 : 3 : 5.23	—	—	1.4684	3	1	22	41	—	3	26
9	ДМДМС	3 : 1 : 5.23	20.5	4.5	1.4732	2	3	8	9	4	25	48

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и ЯМР <sup>29</sup>Si снимали на приборе “Bruker AMX-360” при 25°C в растворе в дейтерохлороформе.

Показатель преломления определяли на рефрактометре ИРФ-454 Б2М.

Молекулярно-массовые характеристики образцов оценивали с помощью хроматографа “Shimadzu” (Япония), снабженного насосом LC-20A, термостатом СТО-20А и дифференциальным рефрактометрическим детектором RID-20А; T = 40°C (±0.1°C), элюент — ТГФ (1.0 мл/мин), колонки SDV analytical 100000 Å длиной 300 мм и диаметром 8 мм с частицами размером 5 мкм.

Физико-механические свойства композиций определяли согласно ГОСТ 31574-2012 (ISO 4049: 1988, ISO 10477: 1992, ISO 11405: 1994). Разрушающее напряжение при сжатии, изгибе, модуль упругости устанавливали с помощью разрывной машины ИР-5040-5.

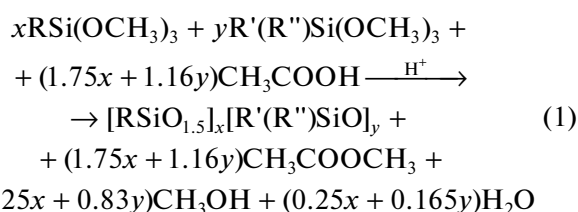
Коэффициент термического расширения фотоотверждаемых композиций находили с помощью высокотемпературного горизонтального dilatометра “L75 Platinum Series” в интервале температуры 4–60°C.

Микротвердость определяли на микротвердомере HVS-100В.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

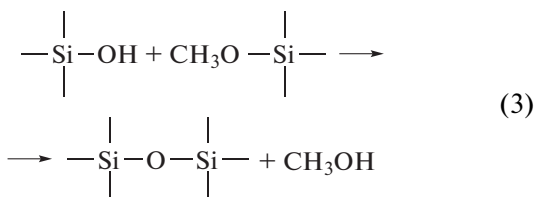
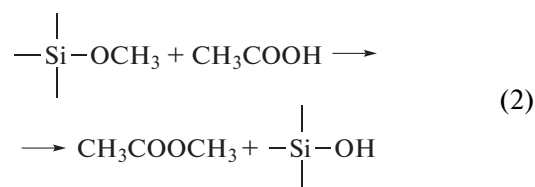
Ацидогидролитическая сополиконденсация γ-метакрилоксипро-пилтриметоксисилана с дифункциональными силанами — диметилдиэтоксисиланом, метилфенилдиметоксисиланом и диметилдиметоксисиланом проведена в присутствии каталитического количества соляной

кислоты (табл. 1). Ниже для примера представлена упрощенная схема ацидогидролитической сополиконденсации А-174 и диорганодиметоксисиланов при мольных соотношениях реагентов x и y:



Здесь и далее R = —(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O—(O)C—C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, R' = R'' = CH<sub>3</sub> или R' = CH<sub>3</sub>, R'' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Эта схема включает две основные реакции:



При указанных в табл. 1 мольных соотношениях алкоксисиланы : уксусная кислота возможная доля силанольной конденсации незначительна и ее можно исключить. Побочные летучие продукты преимущественно состояли из метилацетата и метанола; по их количеству оценивали степень завершенности процесса. Выход продуктов варьировался в диапазоне 80–85%. Степень завершенности поликонденсации А-174 с диалкокси-

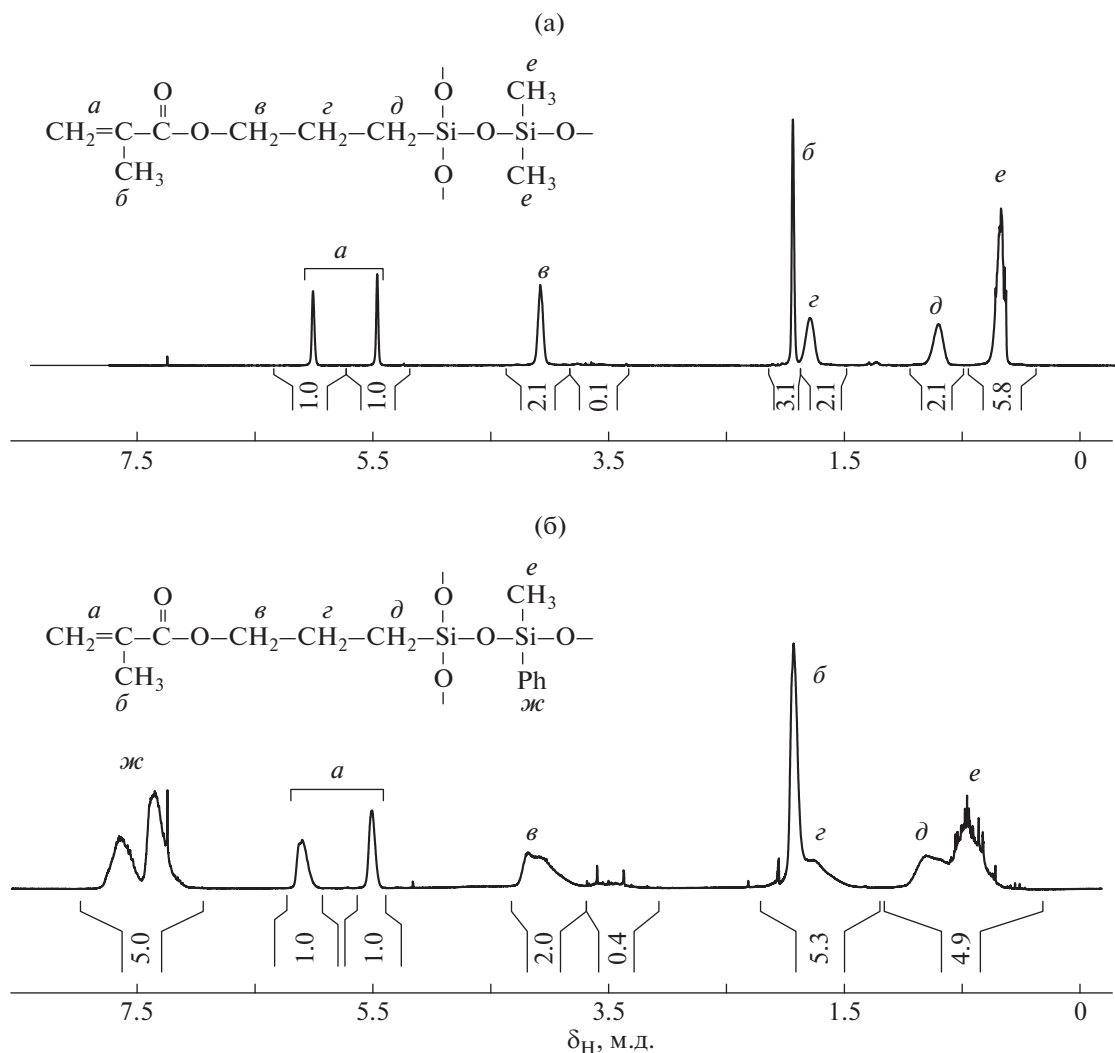


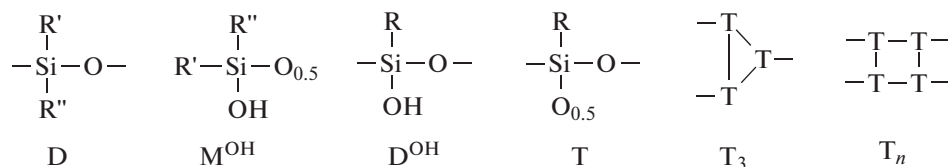
Рис. 1. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  продуктов гидролитической поликонденсации равномольного количества А-174 с ДМДЭС (а) и МФДМС (б).

силанами составила 90–95% с тенденцией к более высокому значению при отклонении от равномольного отношения исходных силанов (табл. 1, опыты 1, 4, 6, 8 и 9).

Практически полное исчерпание функциональных групп в исходных силанах подтверждают спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (рис. 1), не содержащие сигналов протонов группы  $\text{CH}_3\text{O}-$  в области  $\delta_{\text{H}} = 3.56$  м.д. или группы  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$  в области  $\delta_{\text{H}} = 1.22$  и 3.76 м.д. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов протонов в метакрилоксипро-

пильных и алкильных радикалах в силоксановых фрагментах в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  продуктов взаимодействия А-174 с ДМДЭС и МФДМС довольно близко к соотношению исходных алкоксисиланов.

Для описания возможного состава образующихся метакрилатсодержащих силсесквиоксан-силоксановых олигомеров были использованы спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  со следующими условными обозначениями силсесквиоксановых и силоксановых звеньев:



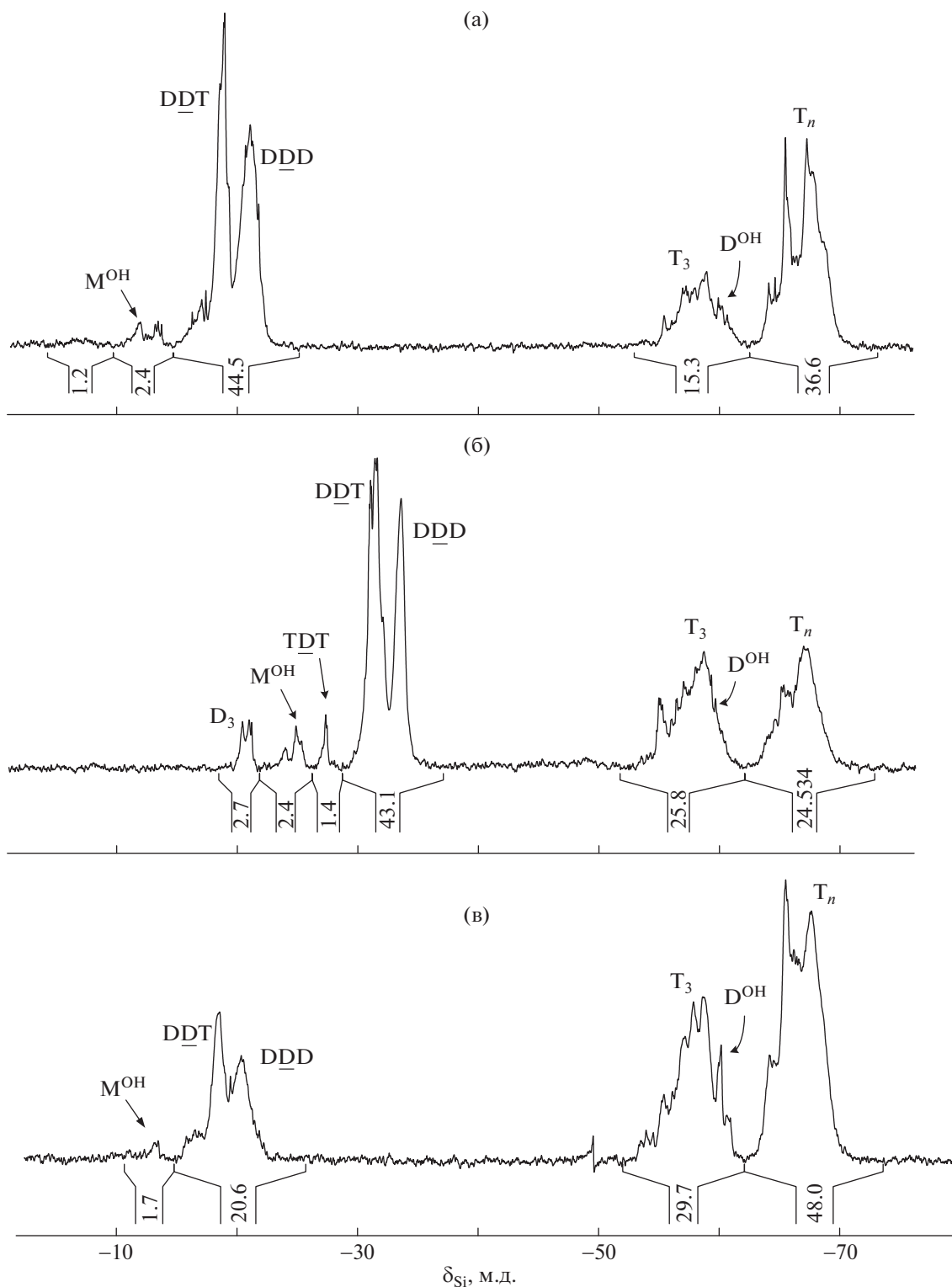


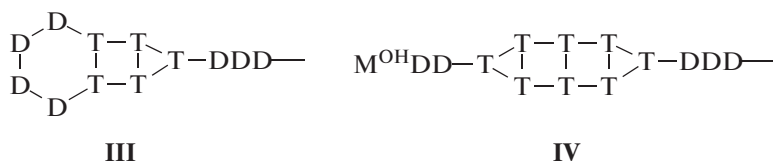
Рис. 2. Спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  продуктов совместной ацидогидролитической поликонденсации А-174 с ДМДЭС (а), МФДМС (б) и ДМДМС (в) при мольном соотношении А-174 : диалкоксисилан = 1 : 1 (а, б) и 3 : 1 (в).

В спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  продуктов взаимодействия эквимольного количества А-174 и дифункциональных алкоксисиланов (рис. 2) наблюдаются

две ярко выраженные группы сигналов: первая с  $\delta_{\text{Si}}$  = от  $-5$  до  $-22$  м.д. для диметил- (рис. 2а, 2в) и от  $-20$  до  $-35$  м.д. для метилфенилсилоксано-

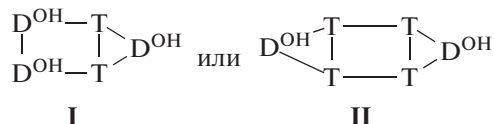
вых звеньев (рис. 2б); вторая с  $\delta_{Si} =$  от  $-55$  до  $-68$  м.д. соответствует силсесквиоксановым фрагментам Т. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов атомов кремния в силоксановых и силсесквиоксановых фрагментах СМССО в большинстве случаев близко к исходному соотношению триалкокси- и диалкоксисиланов. И только в реакции А-174 с ДМДМС при мольном соотношении 3 : 1 содержание силсесквиоксановых звеньев по отношению к диметилсилоксановым несколько выше расчетного  $-3.5 : 1$  против  $3 : 1$  (рис. 2в).

Различие в значениях химических сдвигов сигналов атомов кремния в силоксановых триадах позволяет оценить относительное содержание различных звеньев и возможность соединения силсесквиоксановых структур линейными силоксановыми фрагментами. Исходя из анализа общей схемы образования олигомеров по реакции (1), СМССО могут содержать в своем составе линейные, циклические силоксаны, звенья клеткоподобной структуры с включенными в их состав диорганосилоксановыми звеньями  $T_nD_m$ , а также связанные дифункциональными фрагментами силсесквиоксановые или циклосилоксановые звенья.



Таким образом, учитывая состав СМССО, рассчитанный по значениям интегральных интенсивностей сигналов атомов кремния в спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  (рис. 2),

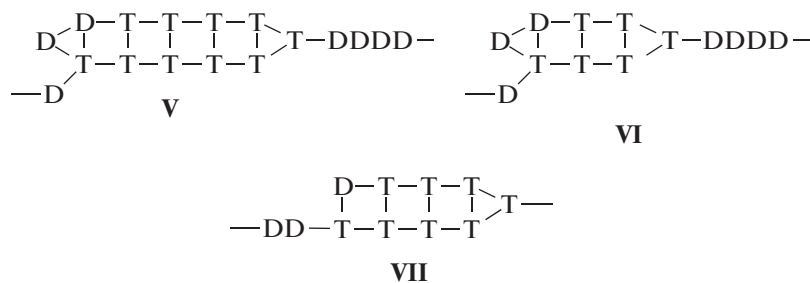
ранее с использованием метода MALDI-TOF масс-спектрологии с дериватизацией было показано [24], что продукты гидролитической поликонденсации А-174 содержат в своем составе полициклические олигомеры с 1–4 силанольными группами, например



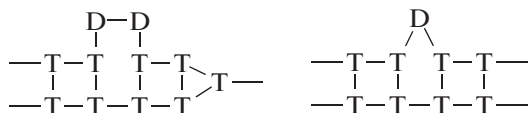
Также установлено [23], что строение и состав олигосилсесквиоксанов, образующихся при гидролизе и ацидолизе алкоксисиланов, близки. Поэтому можно предположить, что в случае совместного ацидолиза А-174 и диорганодиметоксисиланов силанольные группы промежуточных силсесквиоксанов будут участвовать в поликонденсационных процессах с диорганодиалкоксисиланами и их оли-

гомерами  $R'''O(Si-O)_n-Si-OR'''$ , где  $R''' = \text{CH}_3$  или

$\text{C}_2\text{H}_5$ , по реакции (3). В результате могут образоваться как смешанные циклические структуры III, так и соединения типа IV с межциклическими линейными диорганосилоксановыми фрагментами:



При этом нельзя исключить, что тетрады  $-TDDT-$  и триады  $-TDT-$  могут находиться непосредственно в лестничной силсесквиоксановой группировке:



можно заключить, что олигомеры, полученные в опытах 2, 5 и 9 (табл. 1), наиболее вероятно содержат в составе молекул структурные фрагменты V–VII:

Протекание совместной поликонденсации также было оценено методом ГПХ. Кривые ГПХ силсесквиоксан-силоксановых олигомеров имеют унимодальный характер, подтверждающий отсутствие отдельной конденсации силанольных групп продуктов ацидолиза А-174 и дифункциональных силанов. Коэффициент полидис-

перности смешанных олигосилсесквиоксан-силоксанов имеет значения выше наиболее вероятного, при этом  $M_n$  олигосилсесквиоксан-силоксанов лежат в пределах  $(1.7-4.6) \times 10^3$ ,  $M_w = (4.4-20.5) \times 10^3$  (табл. 1).

Для модификации базовой стоматологической композиции на основе смеси бисметакрилатов были использованы образцы олигомеров, характеристики которых приведены в табл. 1. Влияние добавок модификаторов 2, 5 и 9 на механические свойства отвержденных ненаполненных композиций представлено на рис. 3. Так, введение олигомеров 2 и 5 с эквимольным соотношением силсесквиоксановых и силоксановых звеньев увеличивает не только значения разрушающего напряжения композиций при сжатии, но и их микротвердость. Оптимальным количеством модифицирующих добавок для улучшения прочности композиций на сжатие в случае олигомеров 2, 5 и 9 следует считать 6% от массы метакрилатного связующего, которому соответствует 50%-ный рост механических характеристик.

Введение 6% указанных модификаторов от массы метакрилатного связующего стоматологической композиции также позволяет понизить полимеризационную усадку в 2.2–2.8 раза и значительно повысить гидрофобность (табл. 2). Наилучшие показатели имеет композиция, содержащая в качестве модификатора олигомер 5: ее водопоглощение в сравнении с базовой уменьшено в 10 раз, а водорастворимость – в 16. Тогда как МССО на основе только А-174 уменьшают указанные показатели всего в 2–3 раза [23].

Авторы выражают благодарность М.В. Горлову за помощь в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования в

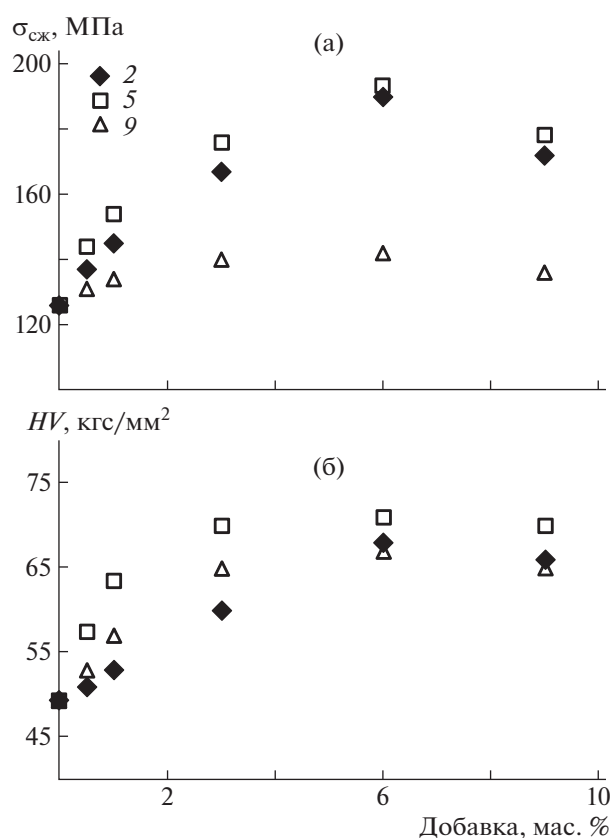


Рис. 3. Влияние добавок образцов, полученных ацидо-гидролитической соконденсацией А-174 с ДМДЭС (2), МФДМС (5) и ДМДМС (9), на разрушающее напряжение при сжатии (а) и микротвердость (б) отвержденных ненаполненных композитов. Номера точек соответствуют номерам образцов в таблицах.

рамках федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического ком-

Таблица 2. Физико-механические характеристики отвержденных наполненных композиций (наполнитель – 70 мас. % мелкодисперсного порошка кремний-бариевого стекла), содержащих 6% МССО от массы смеси бис-ГМА и ТГМ-3 (70 : 30 мас. %)

Образец, №	Разрушающее напряжение, МПа		Микротвердость, кгс/мм <sup>2</sup>	Водопоглощение, мкг/мм <sup>3</sup>	Водорастворимость, мкг/мм <sup>3</sup>	Линейная усадка, %	КЛТР $\times 10^{-6}$ К <sup>-1</sup>
	при сжатии	при изгибе					
Нет	315.9 ± 15.6	112.5 ± 2.8	96.2 ± 0.9	24.4 ± 0.5	1.3 ± 0.03	4.2 ± 0.1	42.3 ± 0.1
2	389.3 ± 14.1	184.5 ± 1.9	106.2 ± 0.9	4.5 ± 0.7	0.10 ± 0.02	1.6 ± 0.1	21.5 ± 0.1
5	401.0 ± 15.5	197.4 ± 2.1	115.2 ± 1.3	2.3 ± 0.5	0.08 ± 0.03	1.5 ± 0.1	17.0 ± 0.1
9	375 ± 13.7	142 ± 2.5	104.8 ± 1.1	6.4 ± 0.7	0.17 ± 0.03	1.8 ± 0.1	19.4 ± 0.1
Требования ГОСТ 31574-2012	–	≥50.0	–	≤50.0	≤5.0	–	–

Примечание. Номера образцов соответствуют номерам в табл. 1; КЛТР – коэффициент линейного термического расширения.

плекса России на 2014–2020 годы” (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57417X0171).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Raut H.K., Dinachali S.S., He A.Y., Ganesh V.A., Saifulah M.S.M., Law J., Ramakrishna S. // *Energy Environ. Sci.* 2013. V. 6. P. 1929.
2. Kickelbick G. // *Prog. Polym. Sci.* 2003. V. 28. № 1. P. 83.
3. Mihelcic M., Gaberscek M., Di Carlo G., Giuliani C., de Luna M.S., Lavorgna M., Surca A.K. // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 467–468. P. 912.
4. Pielichowski K., Njuguna J., Janowski B., Pielichowski J. // *Supramolecular Polymers Polymeric Betains Oligomers*. Berlin; Heidelberg: Springer, 2006. P. 225.
5. Ray S.S., Okamoto M. // *Prog. Polym. Sci.* 2003. V. 26. P. 1539.
6. Markovic E., Clarke S., Matisons J., Simon G.P. // *Macromolecules*. 2008. V. 41. № 5. P. 1685.
7. Rizk M., Hohfeld L., Thanh L.T., Biehl R., Luhmann N., Mohn D., Wiegand A. // *Dental Mater.* 2017. V. 33. № 9. P. 1056.
8. Fadaie P., Atai M., Imani M., Karkhaneh A., Ghasaban S. // *Dental Mater.* 2013. V. 29. № 6. P. e61.
9. *Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles* / Ed. by K. Pielichowski, T.M. Majka. Amsterdam; Oxford; Cambridge: Elsevier, 2019.
10. Li G., Wang L., Ni H., Pittman C.U. jr. // *J. Inorg. Organomet. Polym.* 2001. V. 11. № 3. P. 123.
11. Wu X., Sun Y., Xie W., Liu Y., Song X. // *Dental Mater.* 2010. V. 26. P. 456.
12. Canellas T.A.T., Neves A.A., dos Santos I.K.B., de Rezende A.R.P., Fellows C.E., da Silva E.M. // *J. Mechan. Behavior Biomed. Mater.* 2019. V. 90. P. 566.
13. Kilambi H., Cramer N.B. // *Dental Mater.* 2009. V. 25. № 1. P. 33.
14. Lee Y.-K., Lu H. // *J. Biomed. Mater. Res. B.* 2007. V. 82. P. 313.
15. Pfeifer C.S. // *Dental Clin. North Am.* 2017. V. 61. № 4. P. 733.
16. Yudovin-Farber I., Beyth N., Nyska A., Weiss E.I., Golenster J., Domb A.J. // *Biomacromolecules*. 2008. V. 9. № 11. P. 3044.
17. Amritphale S.S., Anshul A., Chandra N. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007. V. 27. № 4. P. 1945.
18. Kireev V.V., Chistyakov E.M., Filatov S.N., Tupikov A.S., Panfilova D.V., Chetverikova A.I. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. № 5. P. 866.
19. Bredov N.S., Shporta E.Yu., Gorlov M.V., Kireev V.V., Filatov S.N., Posokhova V.F., Chuev V.P. // *Polymer Science B.* 2015. V. 57. № 5. P. 444.
20. Bredov N.S., Le Phu Soan, Kireev V.V., Bykovskaya A.A., Sokol'skaya I.B., Posokhova V.F., Klyukin B.V., Chuev V.P. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. № 4. P. 595.
21. Chen M.-H. // *J. Dental Res.* 2010. V. 89. № 6. P. 549.
22. Reed B.B., Choi K., Dickens S.H., Stansbury J.W. // *Polym. Prepr.* 1997. V. 38. № 2. P. 108.
23. Bredov N.S., Shporta E.Yu., Yanqing Liu, Kireev V.V., Borisov R.S., Gorlov M.V., Posokhova V.F., Chuev V.P. // *Polymer Science B.* 2013. V. 55. № 7–8. P. 472.
24. Zaikin V.G., Borisov R.S., Polovikov N.Yu., Filatov S.N., Kireev V.V. // *Eur. J. Mass Spectr.* 2009. V. 15. P. 231.
25. Борисов Р.С., Половков Н.Ю., Заикин В.Г., Филатов С.Н. // *Масс-спектрометрия*. 2008. Т. 5. № 1. С. 25.
26. Ivanov A.G., Kopylov V.M., Kireev V.V., Borisov R.S., Gerasimov K.L., Bilichenko Yu.V. // *Polymer Science B.* 2015. V. 57. № 1. P. 9.
27. Ivanov A.G., Kopylov V.M., Ivanova V.L., Kovyazin V.A., Sokol'skaya I.B., Khazanov I.I. // *Rus. J. Gen. Chem.* 2012. V. 82. № 1. P. 66.
28. Asmussen S.V., Giudicessi S.L., Erra-Balsells R., Vallo C.I. // *Eur. Polym. J.* 2010. V. 46. P. 1815.
29. Bredov N.S., Le Phu Soan, Kireev V.V., Bykovskaya A.A., Sokol'skaya I.B., Gorlov M.V., Esin A.S., Bekmukhamedova S.R., Polyakov V.A. // *Polymer Science B.* 2017. V. 59. № 3. P. 240.
30. Muzafarov A.M., Bystrova A.V., Vasilenko N.G., Ignat'eva G.M. // *Russ. Chem. Rev.* 2013. V. 82. № 7. P. 635.
31. Kalinina A., Strizhiver N., Vasilenko N., Perov N., Demchenko N., Muzafarov A. // *Silicon*. 2015. V. 7. P. 95.
32. Egorova E.V., Vasilenko N.G., Demchenko N.V., Tatari-nova E.A., Muzafarov A.M. // *Dokl. Chem.* 2009. № 1. P. 15.
33. Zhang Z., Gorman B., Dong H., Orozco-Teran R.A., Mueller D., Reidy R. // *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 2003. V. 28. № 2. P. 159.