

## МОДИФИКАЦИЯ СИЛИКОНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ СТОМАТОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ ПРОПОЛИСОМ

М. В. Тимонова, В. В. Калмыков, Г. В. Шаталов, Ю. А. Фарафонова, Е. В. Смирнов

*Воронежский государственный университет,  
Воронежская государственная технологическая академия,  
Воронежская государственная медицинская академия*

Поступила в редакцию 02.03.2011 г.

**Аннотация.** Изучено влияние прополиса на свойства полимерных композиций на основе силиконовых олигомеров ПМ-С, Mollosil. Установлено, что компоненты прополиса блокируют реакционно функциональные группы катализатора, снижая его активность. Изучено влияние очередности совмещения компонентов на физико-механические свойства композиций. Введение прополиса способствует увеличению межфазного взаимодействия, что приводит к упрочнению структуры композиций. Изучена диффузия компонентов прополиса из композиций.

**Ключевые слова:** прополис, полисилоксановые пластмассы ПМ-С, Mollosil, физико-механические свойства, диффузия.

**Abstract.** The effect of propolis on the properties of polymer composites based on silicone oligomers PM-C, Mollosil has been studied. It was established that the components of propolis block reactive functional groups of the catalyst, reducing its activity. The effect of the order of combining ingredients on physical and mechanical properties of the compositions are investigated. Introduction propolis helps to increase the interfacial interaction, which leads to hardening of the structure of compositions are studied. The diffusion of components from propolis compositions are studied.

**Keywords:** propolis, polysiloxane plastics PM-C, Mollosil, mechanical properties, diffusion.

### ВВЕДЕНИЕ

Ранее были изучены [1] физико-механические свойства акриловых и поливинилхлоридных (ПВХ) пластмасс, модифицированных эпоксициклическим соевым маслом, а также маслами облепихи и шиповника. Эти масла с успехом применяются при ортопедическом и хирургическом лечении органов челюстно-лицевой области.

Существенным недостатком пластифицированного ПВХ является выпотевание низкомолекулярных соединений, в том числе, и пластификатора, которые в отдельных случаях могут обладать определенными токсическими и аллергическими свойствами. Однако, даже при допустимом количестве выделяемого пластификатора и других компонентов, не желаемые диффузионные процессы можно уменьшить или исключить за счет введения ингредиентов, обладающих ярким лечебным эффектом. Совместимость последних с полимером значительно ниже, чем для пластификатора, что и обеспечивает необходимую миграцию лечебных компонентов. Исследование диффузионных процессов для композиций пластикат-экстракт

масла показало длительное выделение масляной основы совместно с экстрактивными компонентами [2].

В последнее десятилетие активно внедряются в медицинскую практику эластичные композиции на основе силиконовых полимеров, которые успешно заменяют пластикаты на основе ПВХ. Очевидно, что смеси эластичного силиконового полимера с полярными компонентами различных масел в большей степени будут характеризоваться как двухфазные смеси, в которых полярный компонент распределится в нем в виде микрогеля. В условиях знакопеременных нагрузок микрогели будут активно мигрировать к поверхности, обеспечивая требуемый лечебный эффект.

В настоящее время расширился ассортимент различных препаратов на основе прополиса. Методы и формы приготовления препаратов разнообразны: водные и спиртовые растворы, экстракты, эмульсии, мази и т.д. Бактерицидное действие прополиса проявляется в малых концентрациях и распространяется практически на всех возбудителей болезней человека [3]. Полимерная матрица полисилоксана может быть использована как носитель биологически активных компонентов, в том числе и прополиса. Вместе с тем применение про-

полиса возможно не только с точки зрения его бактерицидных свойств, но и в качестве модифицирующей добавки. Модификация полимеров возможна как при условии химического взаимодействия, так и в результате межфазного распределения компонентов, которые могут влиять на свойства композиций. Высокие прочностные свойства любых модифицированных композиций обеспечиваются в результате непрерывной фазы по всему объему или на границе раздела фаз, т. е. за счет их совместимости [4]. Очищенный от воска прополис содержит природные смолы, бальзамы, эфирные масла, фенолоксиолы и т. д. Сбалансированность прополиса по составу с широким спектром функциональных групп характеризует его уникальные свойства — универсальное бактерицидное и бактериостатическое средство, а также высокую адгезионную способность к большинству материалов.

Цель работы — создание биологически активных композиций на основе прополиса и силоксановых пластмасс холодного отверждения и исследование их физико-химических свойств.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Модификацию полисилоксанов стоматологического назначения прополисом проводили на пластмассах холодного отверждения ПМ-С и Mollosil. Компонентами состава были базовый полимер и катализатор отверждения. Отверждение предусматривает применение их в соотношении 1:1 с активным смешением в течение минуты с последующим отверждением через 5 минут. Прополис соответствовал ГОСТ 28886-90 «Прополис. Технические условия» и вводился как в чистом виде, так и в растворе растительного масла с концентрацией 50 %.

Для изучения влияния прополиса на отверждение были исследованы следующие способы введения компонентов: 1 — одновременное совмещение всех компонентов; 2 — совмещение прополиса с базовым полимером с последующим введением катализатора; 3 — совмещение прополиса с катализатором и с последующим введением смеси в базовый полимер.

Компоненты в соответствующих соотношениях тщательно растирали в ступке, с получением внешне гомогенной прозрачной массы, вязкость которой постепенно возрастала. Массу паковали с некоторым избытком во фторопластовую форму, равномерно распределяя ее по объему. Затем ее закрывали и формовали под давлением 0,4 МПа.

По истечении 5—30 минут, избыток материала удаляли с краев, форму открывали и образцы в виде бруска, лопатки, шайб извлекали. При неполном отверждении образцы дополнительно выдерживали 5—10 мин. при 50 °С. Прочностные испытания проводились по ISO 52 на образцах формы лопатки на разрывной машине MZ-10, при постоянной скорости движения зажимов 30 мм/мин. Эластичность по отскоку изучали на маятниковом упругомере УМР-2. Степень вулканизации оценивали по изменению твердости с помощью твердомера Шора. Миграцию компонентов прополиса в масле исследовали аналогично методу определения миграции пластификаторов по ГОСТ 14926-81.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнительный анализ времени отверждения композиций в зависимости от очередности введения прополиса в базовый полимер или катализатор, свидетельствует о том, что для всех композиций в нормальных условиях характерно наличие индукционного периода и, как следствие, снижение скорости отверждения. Все это, возможно, связано с взаимодействием компонентов прополиса с катализатором.

Для низкомолекулярных кремнийорганических полимеров превращения, связанные с увеличением молекулярной массы в результате сшивки или полимеризации возможны под воздействием катализаторов, обычно это соли многовалентных металлов и кислот. Подобные превращения свойственны и для многофункциональных эфиров кремния. Лучшие результаты соответствуют композициям, в которых прополис вводится в базовый полимер и только после гомогенизации компонентов производят смешение с катализатором, т. е. приготовление композиций осуществляют по второму способу. Отверждение таких композиций завершается через 7—8 минут. При смешении прополиса с катализатором с последующим его совмещением с базовым полимером (способ 3), катализатор дезактивируется, и отверждение активно происходит только при 50—60 °С. Время отверждения увеличивается до 15—20 минут. При одновременном смешении всех компонентов время полного отверждения соответствует 10—12 минутам (способ 1).

Таким образом, если для стандартной композиции отверждение происходит в течение 5 минут, причем технологическое время смешения не превышает одной минуты, то для всех композиций модифицированных прополисом скорость отверждения значительно снижается. Очевидно, что

присутствие в прополисе различных по строению соединений с широким спектром реакционно-функциональных групп основного и кислотного характера способствует частичной дезактивации катализатора в результате образования комплексов, которые стабильны при обычных температурах. При температурах выше 40 °С комплексы частично разрушаются на исходные компоненты, что и обеспечивает дальнейшее отверждение композиций.

Следует отметить, что с увеличением в композициях концентрации чистого прополиса или его масляного концентрата отверждение значительно замедляется.

Анализ экспериментальных данных, полученных по 2 и 3 способам и отвержденных при 50 °С, дает возможность оценить влияние состава на физико-механические свойства композиций и выявить определенные закономерности. Физико-механические свойства композиций, отвержденных по способам 2 и 3 представлены в табл. 1.

Общий анализ свойств исходных полимеров, как по консистенции, так и свойств композиций свидетельствует о том, что исходные компоненты пластмассы ПМ-С имеют большую молекулярную массу, чем полимер Mollosil. Это подтверждается и величиной твердости ( $H_{ш}$ ,  $H_{отс}$ ) для соответствующих композиций. Вместе с тем композициям на основе пластмассы Mollosil соответствуют более высокие демпферные свойства, которые с увеличением содержания прополиса, а также его масляной субстанции значительно снижаются по сравнению с  $H_{ш}$  и  $H_{отс}$  для композиций на основе ПМ-С, что возможно и связано с более низкой молекулярной массой.

Влияние прополиса на структуру исследуемых композиций очевидно, как в случае чистого прополиса, так и его растворов в масле. Увеличение прочности на разрыв ( $\sigma_p$ ) по мере возрастания содержания прополиса хорошо просматривается для композиций с ПМ-С. Отмечена стабильность относительного удлинения ( $\epsilon$ ) при разрыве.

Таблица

Влияние прополиса на свойства различных силиконов стоматологического назначения

Силоксан	$\omega_{\text{прополиса}}$	$H_{ш}$ , у. е.	$H_{отс}$ , у. е.	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon$ , %	Наблюдения
ПМ-С	чистый	40	12	1,80	270	Отверждение при обычных условиях в течение 5 мин
	4 м.ч. прополиса	33	8	2,22	262	Совмещение хорошее; изменение окраски; отверждение при $T=50\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 мин (способ 2)
	6 м.ч. прополиса	30	6	2,22	270	
	4 м.ч. прополиса с маслом (1:1)	32	9	2,96	268	Совмещение с маслом при интенсивном перетирании, с прополисом хорошее; изменение окраски; отверждение при $T=50\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 мин (способ 2)
	6 м.ч. прополиса с маслом (1:1)	28	10,5	2,95	320	
Mollosil	чистый	25	35	1,03	293	Отверждение при обычных условиях, 5 мин
	2 м.ч. прополиса	18	28	1,37	202	Катализатор хорошо совмещается с прополисом, при смешении изменяется окраска из голубой в желтую; отверждение при $T=50\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 мин (способ 2)
	4 м.ч. прополиса	16	26	1,44	300	
	6 м.ч. прополиса	12	24	0,93	258	
	2 м.ч. прополиса с маслом (1:1)	16	24	1,15	182	Катализатор хорошо совмещается с маслом и с прополисом, при смешении происходит окрашивание в желтый цвет; отверждение при $T=50\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 мин (способ 3)
	4 м.ч. прополиса с маслом (1:1)	10	11	1,07	211	
	6 м.ч. прополиса с маслом (1:1)	8	10	1,09	245	

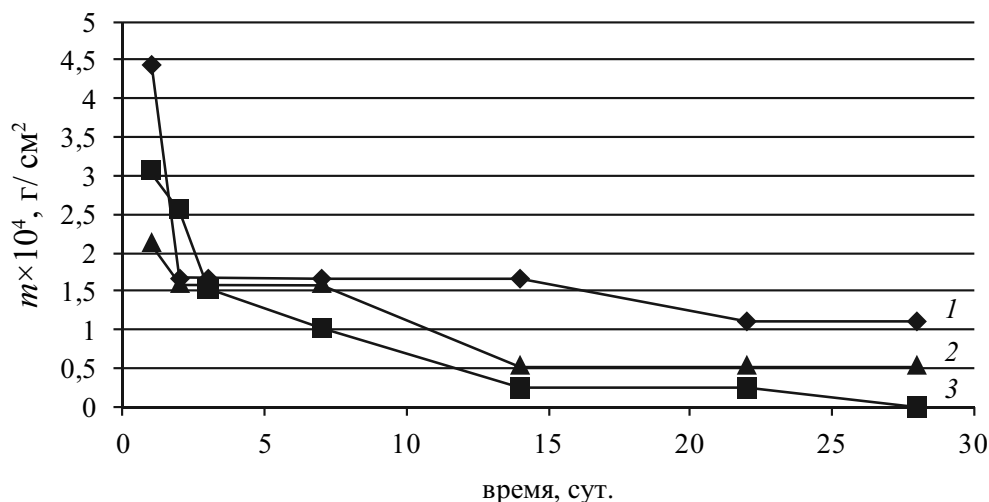


Рис. 1. Суточная зависимость миграции прополиса и масла для силиконовых композиций на основе ПМ-С (2, 3) и Mollosil (1). 1 — 6 м.ч. прополиса; 2 — 6 м.ч. прополис с маслом (1 : 1); 3 — 6 м.ч. прополиса

Для композиций на основе пластмассы Mollosil характерно их упрочнение, но до определенного содержания количества прополиса, что вероятно связано с проблемой совместимости компонентов.

При изучении свойств композиций приготовленных по способу 3, наблюдается резкое снижение  $H_{\text{ш}}$  и  $H_{\text{отс}}$ , однако прочностные свойства были на уровне стандартной композиции. Снижение твердости композиций особенно ценно при лечении челюстно-лицевых травм в послеоперационный период.

Динамика миграции прополиса представлена на рис. 1. Интенсивное выделение продуктов прополиса и масла у модифицированных пластмасс происходит в первые 2—3 суток. Наибольшее количество выделенного вещества отмечено для пластмассы Mollosil, модифицированной 6 м.ч. прополиса в масле и соответствует 5 мг/см<sup>2</sup>. Потери на третьи сутки составили 1,8 мг/см<sup>2</sup>. В течение последующей недели потери были стабильны. К концу 28 суток миграция компонентов составила 1,2 мг/см<sup>2</sup>. Для композиций на основе ПМ-С скорость миграции в первые сутки составила 2,3—2,8 мг/см<sup>2</sup>, затем наблюдалась тенденция к постепенному снижению.

Следует отметить положительную роль масла в интенсификации диффузионных процессов. Особенно это характерно для композиций на основе Mollosil, что еще раз подтверждает присутствие полисилоксана с меньшей молекулярной массой по сравнению с ПМ-С.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При модификации прополисом композиций на основе силиконовых полимеров ПМ-С и Mollosil состава базовый полимер и катализатор, необходима гомогенизация с поочередным введением компонентов: прополис-базовый полимер-катализатор. В результате взаимодействия активных компонентов прополиса с катализатором происходит образование комплексов, которые частично дезактивируют катализатор. Установлено влияние компонентов прополиса на увеличение межфазного взаимодействия, которое обеспечивает более высокие прочностные свойства.

Исследования показали, что интенсивность диффузионных процессов возрастает для композиций модифицированных растворами прополиса в растительном масле.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калмыков В. В., Лесных Н. И., Григорьев Д. В., Чуркин А. Ю., Смирнов Е. В. // Вестник ВГУ, Воронеж. Серия: Химия, Биология, Фармация, 2008, №2, С. 32—34.
2. Чуркин А. Ю., Лесных Н. И., Смирнов Е. В. // Системный анализ и управление в биомедицинских системах. М., — 2010. — Т.9, №1. — С. 77—82.
3. Лепехин В. Н., Леонова Т. А. // Стоматология. 1970, №4, С. 16—19.
4. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев «Наукова Думка». 1980.

*Калмыков Виктор Васильевич* — к.х.н., доцент кафедры машины и аппараты химических производств ВГТА; тел.: (4732) 2531628

*Шаталов Геннадий Валентинович* — профессор, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений и коллоидов ВГУ; тел.: (4732) 2208956

*Фарафонова Юлия Александровна* — соискатель кафедры ИПМО ВГМА; тел.: (4732) 2293469

*Смирнов Евгений Вячеславович* — к.м.н., ассистент кафедры ортопедической стоматологии ИПМО ВГМА; тел.: (4732) 2531628

*Kalmykov Victor V.* — associate professor, chair of machinery and devices of chemical manufacture of Voronezh State Technological Academy, tel.: (4732) 2531628

*Shatalov Gennady V.* — professor, head of the chair of polymer science and colloids of Voronezh State University, tel.: (4732) 2208956

*Farafonova Julia A.* — competitor of the department of IPMO Voronezh State Medical Academy, tel.: (4732) 2293469

*Smirnov Evgeny V.* — candidate of science of chair of prosthetic dentistry IPMO of Voronezh State Medical Academy, tel.: (4732) 2531628