

МОДИФИКАЦИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ СТОМАТОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ ВИНИЛИНОМ

М. В. Тимонова¹, В. В. Калмыков¹, Г. В. Шаталов², Е. В. Смирнов³, А. В. Сыч³

¹ Воронежский государственный университет инженерных технологий

² Воронежский государственный университет

³ Воронежская государственная медицинская академия

Поступила в редакцию 20.01.12 г.

Аннотация. Изучено влияние винилина на свойства полимерных композиций на основе силиконовых олигомеров ПМ-С, Mollosil. Исследовано влияние очередности совмещения компонентов на физико-механические свойства композиций. Введение винилина способствует увеличению межфазного взаимодействия, что приводит к упрочнению структуры композиций. Изучена диффузия винилина из композиций.

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

Abstract. The effect on the properties Vinylinum polymer compositions based on silicone oligomers PM-C, Mollosil. The influence of the sequence alignment of components on the physico-mechanical properties of the compositions. Introduction Vinylinum increases the interfacial interaction, which leads to hardening of the structure of songs. Studied the diffusion of Vinylinum compositions.

Key words: vinylinum, polysiloxane plastics PM-C, Mollosil, mechanical properties, diffusion.

ВВЕДЕНИЕ

Расширение области применения полисилоксанов в медицине связано с совершенствованием как их биологических, лекарственных, так и физико-механических свойств. Разработка новых композиций в результате модификации полимеров различными бальзамами с сохранением их активного лечебного действия является актуальным. Синтетический бальзам Шостаковского – винилин (поливинилбутиловый эфир), который обладает противомикробным, противовоспалительным и болеутоляющим действием [1], а так же известно его применение в стоматологии для лечения стоматитов [2]. Модификация пластикатов на основе поливинилхлорида винилином позволила создать мягкие подкладки для пластичных протезов с прогнозируемым лечебным эффектом [3].

Силиконовые полимеры являются бес-

спорными лидерами среди современных от- тисковых и эластичных подкладочных мате- риалов. Они характеризуются стабильными свойствами и высокой технологичностью в условиях холодной вулканизации [4]. Подобные материалы выпускаются в виде двух паст, состоящих из базового полимера, катализато- ра и жидкого адгезива. После смешения ком- понентов консистенция пасты предопределяет её клиническое назначение, приготовленная композиция может характеризоваться низкой, средней или высокой вязкостью. Степень вязкости зависит от количества реакционно- функциональных групп (РФГ) в олигомере и его молекулярной массы.

Ранее [5] были изучены свойства компо- зиций на основе силиконовых полимеров сто- матологического назначения ПМ-С и Mollosil модифицированных прополисом. Отмечено положительное влияние компонентов пропо- лиса на структуру композиций в зависимости от их соотношения и очередности совмеще- ния. Наряду с пластифицирующим эффек-

© Тимонова М. В. , Калмыков В. В. , Шаталов Г. В. , Смирнов Е. В. , Сыч А. В. , 2013

том одновременно наблюдается увеличение когезионного взаимодействия, что является результатом межфазного взаимодействия между РФГ, в составе компонентов прополиса и активными фрагментами базовых полимеров.

Известно [6], что применение полимеров на основе простых виниловых эфиров определяется их высокими адгезионными свойствами и пластифицирующей способностью. Поливинилбутиловый эфир кроме медицинского назначения применяют в качестве присадок к моторным маслам, пластифицирующих добавок, эмульгатора и аппрета.

Целью настоящей работы является создание композиций на основе силоксановых пластмасс модифицированных бальзамом Шостаковского (винилин) и исследование их физико-механических свойств.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Модификацию полисилоксанов стоматологического назначения поливинилбутиловым эфиром проводили на пластмассах холодного отверждения ПМ-С и Mollosil. В качестве модифицирующей добавки был использован бальзам Шостаковского, т.к. он оказывает целебное действие при многих патогенных процессах в мягких тканях полости рта: при гингивитах, стоматитах, парадонтозах различной степени поражения, при различных проявлениях в полости рта непереносимости или раздражающего действия пластмассы съёмных протезов [1,2]. Компонентами состава полисилоксанов 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. Для изучения влияния винилина на отверждение были исследованы следующие способы введения компонентов: 1 – одновременное совмещение всех компонентов; 2 – совмещение винилина с базовым полимером с последующим введением катализатора; 3 – совмещение винилина с катализатором и с последующим введением смеси в

базовый полимер.

Компоненты в соответствующих их соотношениях тщательно растирали в ступке, с получением внешне гомогенной прозрачной массы, вязкость которой постепенно возрастала. Паковку массы с некоторым избытком производили во фторопластовую форму, равномерно распределяя 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 Шор А. Миграцию компонентов винилина исследовали аналогично методу определения миграции пластификаторов по ГОСТ 14926-81.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние винилина на свойства полисилоксанов в первую очередь зависит от строения кремнийорганических полимеров, их функциональности, т.е. от количества гидроксильных групп или сложноэфирных ненасыщенных фрагментов. Большинство силоксанов имеют различную олигомерную структуру и отверждаются под действием катионных каталитических систем.

Как установлено, масса винилина хорошо совмещалась с исследуемым олигомером и в любых соотношениях. С учётом строения поливинилбутилового эфира неподделенная пара электронов у эфирного кислорода элементарного звена дает возможность образовывать водородные связи, что обеспечивает усиление когезионного взаимодействия в соответствующих композициях.

Известно, что силоксаны обладают невысоким когезионным взаимодействием, с учётом этого используют модификаторы,

содержащие различные функциональные группы, полярные связи, активные протоны (фенольные, альдегидные, кислотные). В результате взаимодействия полисилоксанов с функциональными группами модифицирующих добавок возможно комплексообразование с участием кислорода силоксановых цепей. Вероятно, также значительное влияние в условиях межфазного взаимодействия между поливинилбутиловым эфиром и полисилоксановыми макроцепями оказывает не только полярность эфирных фрагментов, но и очевидно стерические факторы алкильных заместителей. В результате такого взаимодействия винилина с полисилоксанами наблюдаются изменения физико-механических характеристик композиций (см. табл. 1).

Из данных табл. следует, что наибольшей пластичностью ($H_{ш}$) обладает композиция на основе пластмассы Mollosil. Увеличение количества винилина (ω) более 5-6 % снижает пласто-эластические ($H_{ш}$, $H_{отс}$) и прочностные (σ_p) свойства композиций. Изменение реакционной способности полисилоксанов не наблюдалось, что следует из данных вре-

мени отверждения.

В целом, для всех композиций характерна общая закономерность, связанная с совместимостью винилина. Для пластмасс ПМ-С и Mollosil, совместимость компонентов и их распределение в объёме неоднозначно. Более высокие стандартные показатели твёрдости ($H_{ш}$) и прочности на разрыв (σ_p) для пластмассы ПМ-С по сравнению с пластмассой Mollosil позволяет предположить о увеличении молекулярной массы исходного олигомера, что требует более длительного совмещения с модифицирующей добавкой.

Таким образом установлено, что для всех композиций наблюдается снижение твёрдости, что связано с пластифицирующим эффектом винилина. Упрочнение композиций следует отнести только за счёт когезионной составляющей винилина, который применяется, как аппретирующая добавка во многих композициях (клеи, красители и смазки).

Для композиций на основе ПМ-С отмечено увеличение разрушающего напряжения (σ_p) при разрыве в 1,5 раза. При этом, для каждой конкретной композиции существует

Таблица 1

Влияние винилина на свойства полисилоксанов стоматологического назначения

Поли- силоксан	$\omega_{\text{винилина}}, \%$	$H_{ш},$ у.е.	$H_{отс},$ у.е.	$\sigma_p, \text{МПа}$	$\epsilon, \%$	Условия отверждения
ПМ-С	чистый	40	20	1,80	270	Отверждение при обычных условиях в течение 5 мин.
	0,78	39	20	2,35	295	Совмещение хорошее; окраска не изменяется; отверждение при обычных условиях.
	1,26	36	19	2,35	198	
	2,55	32	17	1,87	293	
	5,1	28	16	2,03	288	
	7,52	26	14	2,36	289	
	9,83	25	10	1,80	290	
Mollosil	чистый	25	35	1,03	293	Отверждение при обычных условиях.
	2	24	35	1,04	250	Совмещение очень хорошее, окраска не изменяется, отверждение при обычных условиях.
	3,75	22,5	34	0,72	200	
	5,22	22,5	33,5	1,26	287,5	
	9,84	20	31	0,94	196	

оптимум в зависимости от величины добавки, приводящий к увеличению или снижению прочностных показателей.

Деформационные свойства композиций подтверждают высокоэластичное состояние исследуемых композиций. Динамика и характер разрушения в основном связаны с изменением конформаций макромолекул. Анализ деформационных свойств свидетельствует о незначительном присутствии зацеплений между макроцепями для композиций Mollosil - винилин, в отличие от композиций ПМ-С - винилин.

Миграция поливинилбутилового эфира, как показано на рисунке, в значительной степени наблюдается для пластмассы Mollosil за первые трое суток.

Максимальная величина увеличения массы соответствует по истечении суток – $4,5 \text{ мг/см}^2$. Затем процесс стабилизируется, достигая миграции в течение двух недель $0,5 \text{ мг/см}^2$ в сутки. У пластмассы ПМ-С максимальная величина миграции за сутки составила чуть выше 1 мг/см^2 , а затем наблюдалось резкое снижение. Однако для пластмассы ПМ-С медленная миграция винилина завершилась на 22 сутки.

Таким образом, интенсивная миграция

поливинилбутилового эфира наблюдается в первые трое суток, особенно для композиций Mollosila.

ВЫВОДЫ

1. Модификацией пластмасс ПМ-С и Mollosil поливинилбутиловым эфиром (винилином) получены новые силоксановые полимерные композиции.

2. Установлено влияние последовательности введения ингредиентов при получении полимерных композиции. Показано, что одновременное смешение всех компонентов приводит к быстрому гелеобразованию. Лучшее диспергирование добавок достигается при введении в полимер модификатора и последующим совмещением с катализатором.

3. Показано, что значительную роль в увеличении прочностных свойств композиций достигнуто в результате межфазного взаимодействия в системе винилин - полисилоксан.

4. Исследована кинетика миграции модификатора из полимерных композиций на основе ПМ-С и Mollosil. Показано, что интенсивное выделение олигомеров наблюдается для композиций в течение первых 3 суток, а завершение процесса отмечено соответственно на 22-28 сутки.

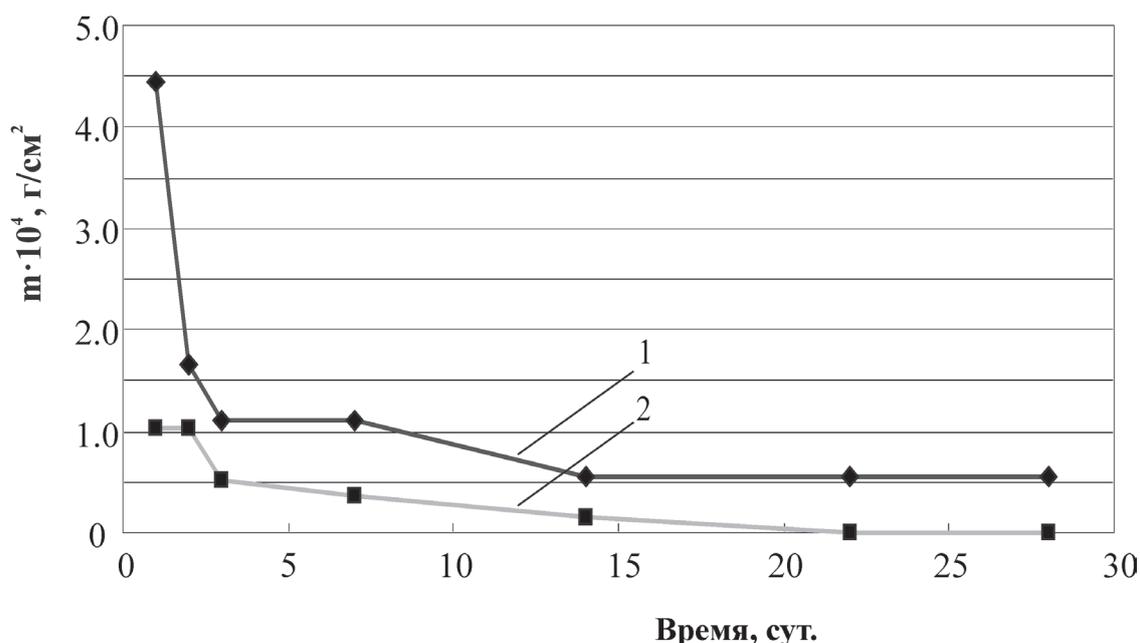


Рис. 1. Зависимость миграции поливинилбутилового эфира (винилина) от времени для силиконовых композиций на основе Mollosila (1) и ПМ-С (2). 1 – 5,22 % винилина, 2 – 5,0 % винилина

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства: пособие для врачей / М.Д. Машковский. — М. : Новая волна : Издатель Умеренков, 2008. — 1206 с.
2. Бусыгин М.В. Болезни зубов и слизистой полости рта / Бусыгин М.В. — М.: Медицина, 1990. — с. 182-185
3. Пат. № 2162307 (1999) Россия// Б.И. №3, 27.01.2001
4. Трезубов В.Н. Ортопедическая стоматология.

Прикладное материаловедение / В.Н. Трезубов, М.З. Штейнгарт, Л.М. Мишнев. — СПб: Социальная литература, 1999. — 324 с.

5. Модификация силиконовых полимеров стоматологического назначения прополисом / Тимонова М.В. [и др.] // Вестник ВГУ, Воронеж. Серия: Химия, Биология, Фармация. — 2011. — №1. — С. 57-61.

6. Энциклопедия полимеров : [в 3 т.] / редкол.: В.А. Каргин (гл. ред.) [и др.].— М. : Советская энциклопедия, 1972- .— (Энциклопедии. Словари. Справочники / науч.-ред. совет : А.М.Прохоров [и др.]).

Тимонова Мария Валерьевна — инженер кафедры инженерной экологии и техногенной безопасности ВГУИТ; e-mail: timava86@mail.ru

Timonova Maria V. — engineer department of environmental engineering and technological safety VGUIT; ; e-mail: timava86@mail.ru

Калмыков Виктор Васильевич — к.х.н., доцент кафедры машины и аппараты химических производств ВГУИТ

Kalmykov Victor V. — associate professor, chair of machinery and devices of chemical manufacture of VGUIT

Шаталов Геннадий Валентинович — профессор, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений и коллоидов ВГУ

Shatalov Gennady V. — professor, head of the chair of polymer science and colloids of Voronezh State University, tel.: (473) 2208956

Смирнов Евгений Вячеславович — к.м.н., ассистент кафедры ортопедической стоматологии ИПМО ВГМА

Smirnov Evgeny V. — candidate of science of chair of prosthetic dentistry IPMO of Voronezh State Medical Academy, tel.: (473) 2531628

Сыч Алексей Владимирович — аспирант кафедры ортопедической стоматологии ИПМО ВГМА

Sych Alex.V. — post-graduate student of chair of prosthetic dentistry IPMO of Voronezh State Medical Academy, tel.: (473) 2531628