

УДК: 616.314-008.8+541.64+547.914+581.19+678.065

ПОЛИСИЛОКСАНОВЫЕ КОМПОЗИЦИИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ВИНИЛИНОМ ИЛИ ОБЛЕПИХОВЫМ МАСЛОМ СОВМЕСТНО С ПРОПОЛИСОМ

Е. Н. Авдеев¹, Е. В. Смирнов¹, Н. И. Лесных¹, П. В. Золкин¹, В. В. Калмыков², Г. В. Шаталов³

¹Воронежская государственная медицинская академия

²Воронежский государственный университет инженерных технологий

³Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 15.09.2014 г.

Аннотация. Изучено совместное влияние состава прополис-винилин и прополис облепиховое масло на свойства полисилоксановых композиций на основе полимера "Mollosil". Установлено что компоненты прополиса, винилина и облепихового масла блокируют реакционно-функциональные группы катализатора, снижая его активность. Термообработка образцов при температуре 50°C способствовала завершению вулканизации и увеличению прочностных свойств. Изучена диффузия компонентов из композиций. Высказано предположение о межфазных взаимодействиях модификаторов в композициях.

Ключевые слова: полисилоксановая пластмасса "Mollosil", винилин, прополис, экстракт облепихового масла (ОМ), физико-механические свойства, диффузия.

Abstract. The combined influence of the composition propolis-vinilin and propolis sea-buckthorn oil on the properties of the polysiloxane compositions on the basis of polymer «Mollosil» has been investigated. The components of propolis, vinilin and propolis sea-buckthorn have been established to block the reaction-functional groups of catalyst lowering its activity. Thermal processing of the samples at 50 °C temperature facilitates the completion of vulcanization and the increase of mechanical properties. Diffusion of composition components has been studied. The hypothesis of interphase interaction of modifier in compositions has been stated.

Keywords: polysiloxane composition «Mollosil», vinilin, propolis, sea-buckthorn oil extract, physical-mechanical properties, diffusion.

Биологическая инертность полисилоксанов позволила широко применять их в медицинской практике. Они характеризуются стабильными эксплуатационными свойствами и высокой технологичностью в условиях холодной вулканизации.

Ранее были изучены композиции на основе силиконовых полимеров "Mollosil" и "Molloplast B" фирмы Detax (Германия), пластмассы ПВХ медицинского назначения, модифицированные растительными маслами [1,2], прополисом [3] и винилином [4].

При совмещении поливинилсилоксана с модифицирующими компонентами решающее влияние на дисперсность композиций оказывает очередность их введения и особенность технологических факторов при совмещении. Разработанные композиции на основе одного модифицирующего компонента с учетом его неоднородности и определенной гетерогенности по отношению к полимерной матрице, наблюдалось взаимодействие на границе раздела фаз в широком концентрационном интервале. Такое взаимодействие в результате микрофазного разделения при введении двух и более модифицирующих компонентов приведет к образованию полимерной композиции с обра-

© Авдеев Е. Н., Смирнов Е. В., Лесных Н. И., Золкин П. В., Калмыков В. В., Шаталов Г. В., 2014

зованием разного уровня гетерогенности. Таким образом, свойства полисилоксанов создают возможность для их использования в качестве депо лекарственных или природных биологически активных компонентов.

Целью работы является создание композиций и изучение их свойств на основе силиконовой матрицы, модифицированной составами, содержащими винилин-прополис и прополис-ОМ.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Модификацию полисилоксановой пластмассы стоматологического назначения "Mollosil" проводили винилином – бальзам Шестаковского [5], и прополисом, а также ОМ-прополисом. Прополис соответствовал ГОСТ 2886-90 "Прополис технические условия". Облепиховое масло получено экстракцией плодов облепихи подсолнечным маслом, содержит смесь кератина, кератиноидов, токоферолов, хлорофилловых соединений и глицериды жирных кислот [5].

Пластмасса "Mollosil" состоит из базового полимера на основе поливинилсилоксанового каучука и катализатора платина-1,3-дивинилтетраметилдисилоксана. Последующая вулканизация предусматривает применение компонентов в соотношении 1:1 при активном смешивании в течении 30-60 секунд, но не с полным завершением вулканизации через 1,5-5 минут. Применение модифицирующих компонентов исключает их одновременное смешивание из-за низкой технологичности, что обеспечивает более длительный процесс смешивания. В связи с этим введение компонентов в базовый полимер осуществляется поэтапно с учетом снижения вязкости последующего модификатора. Таким образом, в первую очередь проводят совмещение прополиса с базовым полимером, а затем с винилином или ОМ. Полученную массу паковали с некоторым избытком в форму с равномерным распределением ее по площади. Затем форму закрывали под давлением 0,4 МПа и фиксировали струбциной. Через 30 минут форму открывали и извлекали образцы в виде лопатки. Испытание разрушающего напряжения при разрыве и относительного удлинения проводили по ISO R52 на разрывной машине MZ-10 при постоянной скорости движения зажимов 20мм/мин. Эластичность по отколу изучали на маятниковом УМР-2. Степень вулканизации оценивали по изменению твердости с помощью твердомера Шора А по ISO 868. Миграцию компонен-

тов композиций исследовали аналогично методу миграции пластификаторов по ГОСТ 14926-81.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вулканизация силоксановых композиций холодного отверждения в большей степени определяется активностью реакционно-функциональных групп (РФГ), а также степенью гетерогенности модифицирующих компонентов. Изученные свойства полисилоксановых композиций как на основе прополиса, так и винилина показали сравнительно удовлетворительную совместимость, что и обеспечило необходимое межфазное взаимодействие, а следовательно, и повышение физико-механических свойств по сравнению со стандартными образцами.

Модификация пластмассы "Mollosil" составами прополис-винилин и прополис-ОМ предполагала получение композиций с более широким спектром антисептических и репаративных свойств при сохранении удовлетворительных физико-механических показателей. Для изучения влияния соотношения модифицирующих компонентов на свойства композиций разработаны концентраты на основе прополиса с винилином при соотношениях 25:75, 50:50, 75:25 массовых частей. Концентраты от 2 до 10 м.ч. вводили при интенсивном перемешивании в базовый полимер, а затем совмещали с катализатором. Дальнейшее увеличение более 10 м.ч. приводило к снижению прочностных свойств из-за снижения термодинамической совместимости. Для всех композиций степень вулканизации значительно снижалась в результате дезактивации катализатора и образования нестойких комплексов с РФГ, особенно входящих в состав прополиса. Так при увеличении концентрации прополиса в композициях вулканизация значительно замедляется, что снижает физико-механические свойства. Таким образом, для всей серии концентратов независимо от соотношений прополиса и винилина прочностные свойства вулканизатов, полученных без термообработки, близки по величине и соответствовали 0,49-0,60 МПа. При нагревании композиций до 50° С в течение 10-15 минут комплексы частично разрушались на исходные компоненты, что и обеспечивало окончательную довулканизацию композиций и способствовало увеличению прочностных свойств в 2-3 раза по сравнению с составами не подвергавшимся термообработке (таблица 1).

Изучение свойств композиций на основе прополиса-ОМ в сравнении со свойствами выше

Физико-механические свойства силиконовых композиций на основе пластмассы "Mollosil", модифицированной составом винилин-прополис

Показатель	"Mollosil"												
	Винилин-прополис, соотношение м.ч.												
	3:1					1:1				1:3			
	-	2	4	7	10	2	4	7	10	2	4	7	10
σ	1,03	1,10	1,21	1,26	1,34	1,15 0,49	1,29 0,44	1,64 0,49	1,86 0,63	1,17 0,56	1,52 0,49	1,71 0,6	1,80 0,49
E, %	293	293	290	287	236	740 480	760 496	840 480	900 480	760 464	840 432	900 510	940 558
Нш, у.е.	25	25	24	22	20	20 12	18 12	18 12	18 12	17 16	16 13	13 12	10 12
Y_0 , %	35	35	34	34	31	32 31	27 27	26 26	26 26	32 30	26 28	24 26	23 22

рассматриваемых модификаторов представляет определенный интерес с точки зрения влияния взаимодействий с образованием более многофазной системы. Ранее отмечено [1], что при содержании до 10 м.ч. ОМ в пластмассе "Mollosil" характеризуется незначительным снижением физико-механических свойств. Анализ свойств композиций подтверждает лучшую совместимость модификаторов с силоксановой матрицей и значительный вклад в увеличение когезионной прочности вулканизатов, что в целом определяется присутствием компонентов прополиса и содержанием в его составе различных смол, бальзамов, эфирных масел. С возрастанием доли прополиса в композиции твердость по Шору снижается, упругие свойства стабилизируются, а относительное удлинение при разрыве увеличивается. Все показатели свидетельствуют о значительном влиянии модификаторов на характер межфазных взаимодействий. Разработка композиций на основе прополиса и ОМ обеспечивает создание многофазной ассоциированной структуры, в состав которой входят биологически активные вещества с широким спектром свойств.

Отличительной особенностью приготовления композиций является значительная трудность при совмещении ОМ как с базовым полимером так и с прополисом. Технология приготовления образцов осуществлялась по вышеописанной методике. В связи с особенностью свойств модификаторов проводились исследования с разным соотношением компонентов. Изучены композиции в которых содержание прополиса изменялось от 2 до 8 м.ч. при содержании ОМ в количестве 1,0 и 2,0 м.ч. Каких либо значительных изменений для нетермообработанных образцов не обнаружено. Следовательно, наблюдаемая тенденция стабильности

свойств для образцов не прошедших термообработку, подтверждает присутствие в композициях неравновесного состояния в межфазной системе. Подобная закономерность отмечена и для композиций на основе прополиса и растительного масла [3]. Вероятно, отсутствие равномерного распределения компонентов в объеме композиции и значительная их гетерогенность не способствует стабильности упаковки граничных слоев с полимерной матрицей.

Изученное влияние прополиса и ОМ при их соотношении от 2 до 10 м.ч. также показало незначительное изменение физико-механических свойств (таблица 2). Лучшие результаты получены при введении равных соотношений в количестве 10 м.ч. Очевидно, что обогащение кремнийорганического полимера равным соотношением прополиса и ОМ обеспечивает при их последовательном совмещении в объеме силиконовой пластмассы образование равномерно распределяющихся фаз. Анализируя свойства композиций становится очевидно, что внешняя гетерогенность прополиса к ЭОМ обеспечивает многофазность системы не только за счет основных модификаторов, но и в результате действия экстрактивных веществ. Таким образом, полученную композицию следует рассматривать как комплекс взаимодействующих компонентов прополиса, ОМ и масляных экстрактивных веществ из этих компонентов. Отмеченное повышение прочностных свойств термообработанных композиций, которые возрастают практически вдвое, что и подтверждает рост прочностных свойств углубленной вулканизации и создание равновесной многофазной системы. В объеме полимерной матрицы в состоянии активного совмещения происходит свободное распределение компонен-

тов модифицирующих добавок, которое следует представить в виде незавершенного расслоения с частичным разделением фаз. Межфазное взаимодействие в композиции определяется молекулярной массой входящих компонентов, наличием РФГ в силиконе, модификатора и в результате их взаимодействия в процессе формирования фрагментов сетки. Вероятно, подобное структурное образование и уменьшает степень фазового разделения компонентов, что согласуется с физико-химическими основами модификации полимеров.

Таблица 2.

Влияние прополиса и ЭОМ на свойства композиций на основе пластмассы "Mollosil"

Прополис, м.ч.	ОМ, м.ч.	σ	E, %	Нш, у.е.	Y_0 , %	
2	1,0	0,78	280	19	26	
		0,42	270	18	26	
4		0,83	320	18	24	
		0,48	305	16	25	
6		0,86	357	17	25	
		0,42	340	16	25	
8		0,94	960	16	27	
		0,46	357	16	26	
2		2,0	0,87	270	17	27
			0,39	260	16	26
4	0,84		256	17	27	
	0,36		235	13	26	
6	0,71		281	16	27	
	0,39		270	10	26	
8	0,90		286	16	28	
	0,42		290	12	26	
2	10		0,81	316	19	18
			0,46	325	18	16
4	6	0,84	323	20	27	
		0,49	330	18	30	
6	4	0,84	315	22	27	
		0,42	320	20	24	
10	2	0,93	388	22	23	
		0,42	322	20	18	
5	10	0,92	500	16	14	
		0,48	390	16	14	
10	5	1,05	455	20	16	
		0,53	410	12	12	
10	10	1,26	510	16	18	
		0,61	420	14	16	

Динамика миграции компонентов модификаторов представлена в таблице 3. Значительная величина диффузионной массы наблюдалась за первые двое суток и составила 3,85-4,86 мг/см². По истечению трех суток процесс стабилизировался и практически завершился на 28 сутки, диффузия компонентов составила 0,56-0,62 мг/см². Для всех композиций отмечено положительное влияние как винилина, так и ОМ на возрастание диффузионных процессов, которые для термообработанных композиций несколько снижались.

ВЫВОДЫ

1. Совместной модификацией смесями прополис-винилин и прополис ОМ получены новые полимерные композиции на основе силиконовой пластмассы "Mollosil".

2. Установлено, что наилучшими свойствами обладают композиции, полученные при последовательном диспергировании прополиса в базовом полимере с последующим введением другого модификатора и окончательной вулканизацией смеси после совмещения ее с катализатором.

3. Высказано предположение об образовании и переходе межфазных слоев и их влияния на взаимодействие модификаторов с полимерной матрицей.

4. Исследована кинетика миграции модификаторов из полимерных композиций. Отмечено возрастание диффузионных процессов с увеличением количества винилина или ОМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стоматологические базисные полимеры, модифицированные маслами / В.В. Калмыков [и др.] // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. — 2008. — №2. — С. 32-34.

2. Глобальный научный потенциал / А.Ю. Чуркин [и др.] // Сборник материалов 4 международной научно-практической конференции. — Тамбов: ТГТУ, 2008. — С.216-218.

Таблица 3.

Суточная зависимость миграции модификаторов из композиции "Mollosil"

Композиция	Состав концентрата	Сутки, мг/см ²							
		1	2	3	5	7	14	22	28
Mollosil- Модификатор	Винилин-прополис 75-25, м.ч.	4,26	1,91	1,53	1,34	1,18	0,87	0,74	0,58
	Винилин-прополис 25-75, м.ч.	3,85	1,56	1,43	1,27	0,85	0,64	0,51	0,57
	Прополис-ОМ, 10-10 м.ч.	4,86	2,14	1,68	1,32	0,94	0,68	0,63	0,56
	Прополис-ОМ, 10-10 м.ч. +термообработка	4,30	1,72	1,59	1,43	1,27	0,96	0,87	0,62

3. Модификация силиконовых полимеров стоматологического назначения прополисом / М.В. Тимонова [и др.] // Вестник ВГУ. Серия: Химия, Биология, Фармация. — 2011. — №1. — С. 57-60.

4. Модификация кремнийорганических полимеров стоматологического назначения винили-

ном / М.В. Тимонова [и др.] // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. — 2013. — №1. — С. 64-68.

5. Машковский М.Д. Лекарственные средства: пособие для врачей / М.Д. Машковский. — М.: Новая волна : Издатель Умеренков, 2008. — 1206 с.

Авдеев Евгений Николаевич — аспирант кафедры стоматология ИДПО Воронежской государственной медицинской академии им. Н.Н. Бурденко; e-mail: evgavdeev@gmail.com

Смирнов Евгений Вячеславович — к.м.н., доцент кафедры стоматологии ИДПО ВГМА

Лесных Николай Иванович — д.м.н., профессор кафедры стоматологии ИДПО ВГМА; тел.: (4732) 531628

Золкин Павел Викторович — аспирант кафедры стоматология ИДПО Воронежской государственной медицинской академии им. Н.Н. Бурденко

Калмыков Виктор Васильевич — доцент кафедры машины и аппараты химических производств ВГТА; тел.: (4732) 531628

Шаталов Геннадий Валентинович — профессор, заведующий кафедрой химии высокомолекулярных соединений и коллоидов ВГУ; tel.: (473) 2208956

Avdeev Evginy N. — post-graduate student of chair of prosthetic dentistry IDPO of Voronezh State Medical Academy; e-mail: evgavdeev@gmail.com

Smirnov Evgeny V. — candidate of science, associate professor chair of dentistry IDPO of Voronezh State Medical Academy

Lesnyh Nikolay I. — doctor of science, Professor of chair dentistry IDPO of Voronezh State Medical Academy; tel.: (4732) 531628

Zolkin Pavel V. — post-graduate student of chair of prosthetic dentistry IDPO of Voronezh State Medical Academy, tel.: (473) 2531628

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

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