

**В.Я. Киселев
Ю.И. Лякин
И.Н. Скворцов**

КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 620.172.24

В статье кратко представлено результаты исследования возможностей применения новых силаксановых полимеров при проведении стоматологических процедур. Приведены результаты сравнительных испытаний силаксановых полимерных материалов и материалов на основе натурального каучука, имеются графические зависимости, подтверждающие правомерность сделанных выводов.

В детской стоматологии в качестве фиксирующих колечек широкое применение находят различные полимерные материалы на базе натурального каучука, в основном зарубежного производства. Красивое оформление, широкая гамма цветов, полный ассортимент, безусловно, находят широкий спрос у потребителей (стоматологов) и, что тоже немаловажно, вызывают положительные эмоции у детей и их родителей. Однако, срок службы этих композиций в условиях агрессивной среды полости рта не превышает 2-3 дней из-за разрушающего действия на полимер, усиливающегося при смене pH среды и постоянного действия переменных нагрузок, возникающих при разговоре, питании и других манипуляциях челюстями.

Проведенные многочисленные исследования воздействия агрессивных сред на полимерные композиции [1] показали, что прочность и долговечность полимерных композиций во многом определяются природой полимерной матрицы [2], количеством и природой компонентов, входящих в композицию [3], а также концентрацией и природой органических [4], и неорганических [5] низкомолекулярных веществ, содержащихся в слюне (растворителе). Прочностные характеристики полимеров в среде значительно снижаются, когда композиция находится под малой постоянной нагрузкой (что наблюдается при коррекции зубов), так как среда в этом случае выполняет роль смазывающей (пластифицирующей) добавки, об-

легчающей «скольжение» (трение) [5] полимерных макромолекул относительно друг друга (релаксационные эффекты). А в случае образования трещин, углублений, дислокаций (объемного пространства внутри системы), молекулы среды и ее компоненты диффундируют в образовавшейся полости и ориентируются в них таким образом, чтобы увеличить «расклинивающее» [6] давление, способствующее самопроизвольному ослаблению межмолекулярных связей внутри системы. Независимо от природы полимеров агрессивные среды, их дифильные компоненты, изменяющие степень ориентации, плотность упаковки, термодинамические характеристики адсорбционных слоев, вносят, в основном, отрицательный эффект в прочностные свойства полимерных композиций.

Широкое применение в медицине в последнее время нашли композиции на основе кремнеорганических полимеров [3], которые в отечественной и зарубежной стоматологии практически не применяются. Силиконовые соединения существуют в виде жидкостей, независимо от их молекулярной массы, и превращаются в эластомеры только за счет образования поперечных связей (вулканизации) между цепями макромолекул. Варьируя степень сшивки (плотность поперечных связей) можно получить полимерную композицию с заранее заданными физико-механическими свойствами. Прививка к мономерам определенных функциональных групп позволяет получить эластичную полимерную композицию со строго заданной природой, обладающей преимуществом к действию определенных агрессивных сред.

Большими отличиями силиконовых каучуков от натурального каучука, безусловно, являются их полная водостойкость (гидрофобность; угол смачивания 110°), высокие диэлектрические, антиадгезионные и коррозионные свойства.

Еще одним немаловажным отличием кремнеорганических эластомеров, применяемых в медицине, является полное отсутствие вулканизирующих, пластифицирующих и других компонентов, требующих специального биотестирования и разрешения органов медицинского надзора. Структурирование композиций осуществляется в специальных реакторах с помощью γ -лучей, варьируя дозу облучения и вводя в состав кремнеорганической эластомерной матрицы наполнитель (диоксид кремния), можно создать композицию с заранее заданными физико-механическими свойствами, полностью отвечающими требованиям заказчика.

Целью настоящей работы явилось сравнительное исследование зарубежных колец из натурального каучука и колец из отечественных композиций на основе кремнеорганических эластомеров (жидкий

силоксановый каучук СКТВ-1) с разной степенью сшивки и различным содержанием диоксида кремния. Для изучения воздействия агрессивной среды на прочность и долговечность полимерных композиций образцы подвергали растяжению на 300% на специальных струбцинах, имитирующих растяжение колечек между грибками на зубах, и погружали в специальный раствор (среда), по составу и pH отвечающий свойствам человеческой слюны, на 3 и 10 суток. Образцы разрушали на универсальной разрывной машине «ИНСТРОН» с записью диаграммы «прочность – удлинение» и расшифровкой с помощью ЭВМ. Скорость раздвижения зажимов при разрушении образцов составляла 0.0015 м/с. За величину прочности при растяжении брали среднее из показаний 5 образцов. Ошибка эксперимента составляла 6.7%, а коэффициент вариации 4.3%.

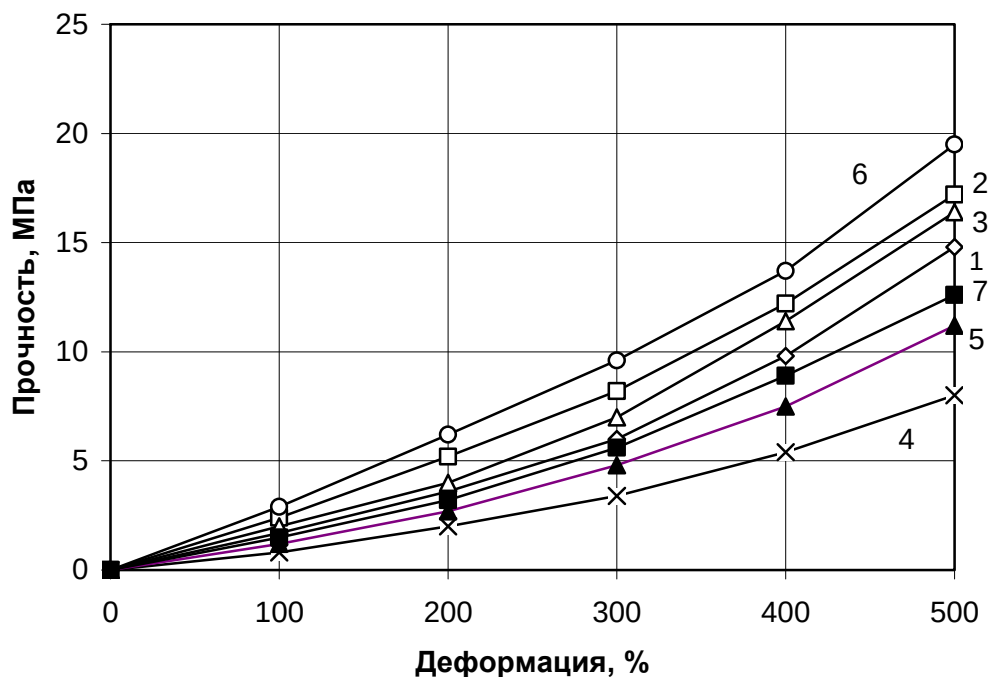


Рис.1 Изменение эластических свойств «прочность – удлинение» композиций на основе натурального и винилсилоксанового каучуков.

Кольца на основе НК толщиной 1.5 мм, диаметром 5 мм (кр. 1), 6 мм (кр. 2), 7 мм (кр. 3).

Кольца на основе винилсилоксанового каучука толщиной 1.5 мм, диаметром 5 мм со степенью набухания 182% (кр. 4), -407% (кр. 5), 407% с содержанием диоксида кремния 15% масс. (кр. 6), 7 мм со степенью набухания 182% (кр. 7).

На рис. 1 приведено изменение физико-механических характеристик колечек из натурального каучука (кр. 1-3) и винилсилоксанового каучука (кр. 4-7). Кривые изменения «нагрузка-удлинение» для НК ли-

нейно увеличиваются до растяжения на 300% практически одинаково для всех диаметров колечек, а затем резко возрастают в результате процесса кристаллизации полимера [7]. В тоже время образцы на основе

винилсиликонового каучука не кристаллизуются вплоть до полного разрушения [7] и их упругие свойства несколько ниже, чем у НК, что говорит об отличии в эластических характеристиках. Уменьшение степени сшивки (кр. 5) приводит к значительному возрастанию удлинения образца при тех же нагрузках по сравнению с более структурированным каучуком (кр. 4). Увеличение диаметра колечек из винилсиликонового каучука (кр. 7) также не изменяет физико-механических показателей, как и в случае НК (кр. 1-3). Введение в винилсиликоновый каучук двуокиси кремния (кр. 6) значительно упрочняет полимерную композицию с потерей эластических свойств.

Таким образом, при подборе образцов колечек из винилсиликонового каучука необходимо учесть, прежде всего, до ка-

кой степени растяжения деформировать колечко, чтобы его характеристики могли бы быть использованы для коррекции зубов. По-видимому, растяжение образца между фиксаторами не может превышать 200-300%, тогда образцы из винилсиликонового каучука, обладающие несколько худшими эластическими свойствами, кроме образца на кр. 5, вполне могут заменить корректоры на основе НК. Подбором степени сшивки образцов на основе винилсиликонового каучука можно создать полимерные композиции с заранее заданными эластическими свойствами. Прочностные характеристики как НК, так и винилсиликонового каучука в пределах их применения в стоматологии полностью отвечают поставленным перед полимерами задачам.

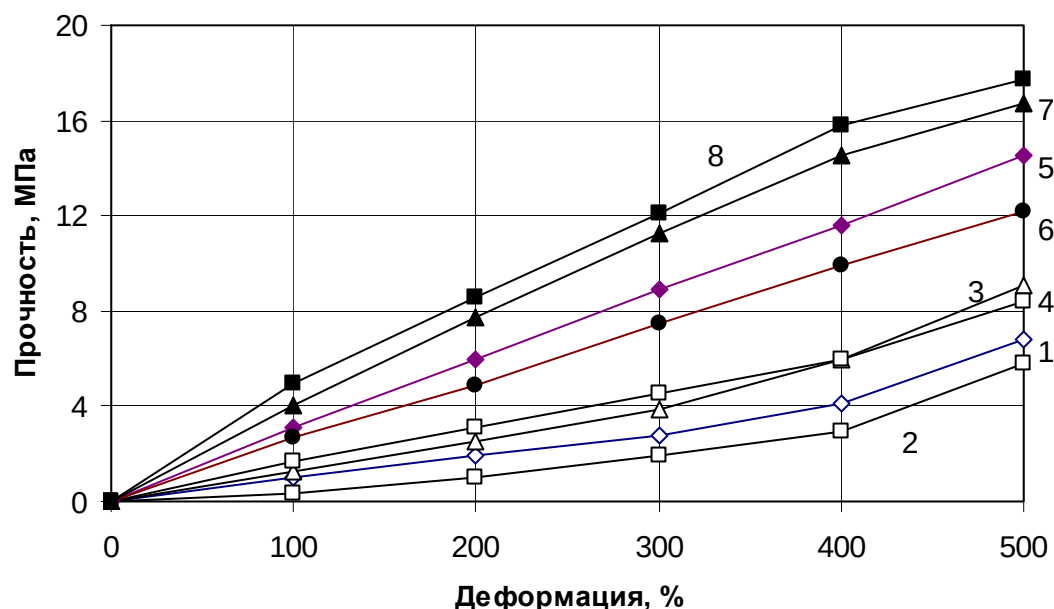


Рис. 2 Изменение эластических свойств «прочность – удлинение» композиций на основе НК и винилсилоксанового каучука после пребывания их в растянутом состоянии (300%) в агрессивной среде (слюна).

Кольца на основе НК диаметр - 6 мм, время выдержки 10 суток (кр. 1), - 5 мм, время выдержки 10 суток (кр. 2), - 6 мм, время выдержки 3 суток (кр. 3), - 5 мм, время выдержки 3 суток (кр. 4).

Кольца на основе винилсилоксанового каучука диаметром 5 мм, степень набухания 407%, время выдержки 10 суток (кр. 5), - степень набухания 407%, время выдержки 10 суток (кр. 6), содержание диоксида кремния 15% масс., - степень набухания 182%, время выдержки 10 суток (кр. 7), - степень набухания 182%, время выдержки 3 суток (кр. 8).

Наиболее интересными являются данные (рис. 2) по изменению физико-механических характеристик колечек после воздействия на них агрессивной среды. Так, все образцы на основе НК (кр. 1-

4) значительно (на 60%) потеряли свои прочностные свойства. Это, естественно, сказывается на фиксирующих характеристиках колечек, что заставляет стоматологов раз в 2 дня менять их пациентам. В то

же время, силиконовые образцы (кр. 6-8) практически не изменяют своих физико-механических характеристик после пребывания в растянутом состоянии в агрессивной среде (имитация слюны) в течение 3 (кр. 7) и 10 суток (кр. 8). Введение диоксида кремния в винилсиликоновый каучук (кр. 6) значительно ухудшает прочностные свойства композиции, пребывающей в жидкой среде, что связано с контактом, противоположных по природе тел – неполярного структурированного силиконового каучука и сильно полярных частиц диоксида кремния. При растяжении между поверхностью твердого тела и эластомера могут произойти разрывы межмолекулярных связей, которые, во-первых, медленно восстанавливаются у противоположных по природе молекул, а во-вторых, места разорванных связей занимают молекулы среды, снижающие площадь фактического контакта «полимер – твердое тело» и уменьшающие прочность наполненной композиции за счет экранирования водородных связей [8].

Главное, что диффузия составляющих агрессивной среды – молекул жидкости,

ионов, органических молекул – вглубь полимерной матрицы и их адсорбция на твердых частицах двуокиси кремния приводит к значительному ослаблению связей и падению прочности системы в целом из-за «расклинивающего» давления. Возникает эффект Ребиндера [9] – адсорбционное понижение прочности. Однако в кристаллизующемся при растяжении НК, эти нарушения более заметны по сравнению с винилсиликоновым каучуком, т.к. натуральный каучук содержит некоторое количество белковых макромолекул, а также несколько компонентов отличных по природе от макромолекул, составляющих полимерную цепь. Винилсиликоновый каучук, состоящий только из макромолекул одной природы, более устойчив к воздействию агрессивных сред, обладает высокими прочностными характеристиками, и, изменяя степень структурирования, можно получить композиции с заранее заданными эластическими свойствами. Это позволяет рекомендовать к использованию полимерные композиции на основе кремнеорганических эластомеров для детской стоматологии.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Тынный А.Н. Прочность и разрушение полимеров под воздействием жидких сред. – Киев: Наукова думка, 1975 – 206 с.
2. Перцов Н.В., Синевич Е.А., Щукин Е.Д. //Доклады АН СССР. – 1968. – Т.179, №3. – С. 633-636.
3. Силиконовые эластомеры: токсикология и другие вопросы безопасности. Сб.: Промышленность шин, техуглера, РТИ, резинообувных латексных изделий. – 1994. – №1. – С. 24-39.
4. Горчакова В.М., Киселев В.Я., Марков Д.А. //Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности. – 1988. – №4. – С. 38-40.
5. Горчакова В.М., Киселев В.Я., Внукова В.Г. //Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности. – 1993. – №4. – С. 62-67.
6. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. – М.: Наука, 1987. – 218 с.
7. Кошелев Ф.Ф., Корнеев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины. М.: Химия, 1978. – 527 стр.
8. Внукова В.Г., Киселев В.Я. //Каучук и резина. – 1989. – №10. – С. 29-31
9. Перцов Н.В., Горюнов Ю.В. Эффект Ребиндера. – М.: Мир, 1966. – 189 с.