

ГРАДИЕНТНЫЕ ПЛАСТИКИ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВЫХ И ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

© 2009 Л. В. Лыгина¹, Е. В. Смирнов², Л. Н. Дедюрина², В. В. Калмыков¹

¹ Воронежская государственная технологическая академия, пр. Революции 19, 394000 Воронеж, Россия

² Воронежская государственная медицинская академия, ул. Студенческая 12, 394000 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 26.02.2009 г.

Аннотация. В работе изучены свойства композиций полученных вальцеванием смесей состава: поливинилхлоридный пластикат-сополимер Метаблен Р-550 SD и Метаблен С-320. На основе смесей методом прессования разработаны композиции градиентных полимеров, в которых свойства плавно изменяются по толщине. Установлена взаимосвязь структуры и свойств от состава композиций. На основании анализа деформационных свойств многослойных пластиков и изучение их срезов показано влияние состава на формирование межфазного слоя. Композиции полимеров разработаны для изготовления челюстно-лицевых протезов, имediat-протезов, капп у послеоперационных больных.

Ключевые слова: градиентные пластики, акриловые пластики, поливинилхлоридные композиции, межфазная область, полимерные смеси, Метаблен Р-550 SD, Метаблен С-320, диоктилфталат, деформационные свойства.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время использование полимерных материалов обеспечивает возможность создания принципиально новых конструкций. Причем характерно, что доля индивидуальных полимеров среди таких материалов невелика. Объясняется это тем, что для конкретных назначений, как правило, нужны полимеры с новым комплексом свойств, которые следует решать посредством поиска оптимальных комбинаций имеющихся производимых полимеров. Убедительным достижением такого подхода является создание ударопрочных, теплоустойчивых и прочных конструкционных и полимерных материалов, предназначенных для эксплуатации в жестких условиях [1].

Одной из точек приложения таких материалов является ортопедическая стоматология, а в частности изготовление из них съемных челюстно-лицевых, протезов работающих в наиболее сложных для полимерных материалов условиях и циклических нагрузках. Постоянное повышение требований к функциональным свойствам съемных челюстно-лицевых протезов требует модернизации уже существующих композиционных материалов и технологий их применения. Применение в протезах комбинаций жестких и мягких базисных пластмасс является одним из вариантов

успешного ортопедического лечения больных. До настоящего времени нет современных отечественных мягких стоматологических пластмасс, не решена проблема выбора адгезива, который бы полностью устранил отслаивание мягкой подкладки от жесткого базиса.

Одним из оригинальных решений по увеличению прочности соединения эластичных и жестких базисных пластмасс являются экспериментальные исследования по применению послойно сочетаемых прессованных пластиков по технологии «Mini Star» («SCHEU DENTAL», Германия) с использованием вакуум-формовочных аппаратов для горячего штампования.

Выбор компонентов полимерной смеси для получения послойно сочетаемых композиционных материалов продиктован комплексом свойств и структурой самих компонентов. Подобные полимерные системы обладают рядом полезных свойств, главным из которых является наличие двух различных по свойствам слоев — жесткого и эластичного. Однако весомым недостатком использования таких материалов из традиционно применяемых в стоматологии полимеров является непрочное межслоевое соединение, что в условиях вакуумного термоформирования ограничивает их применение.

Таблица 1. Структура, последовательность и размеры послойно сочетаемых композиционных материалов

Слой	Последовательность сочетания композиционных материалов	Толщина, Н (мм)
2 слой	ПВХ пластикат +Метаблен Р 550-SD	0,2 мм
1 слой (подложка)	ПВХ-пластикат	1,8 мм
3 слой	ПВХ пластикат +Метаблен С320	0,2 мм
2 слой	ПВХ пластикат +Метаблен Р 550-SD	0,2 мм
1 слой (подложка)	ПВХ пластикат	1,6 мм
2 слой	ПВХ пластикат +Метаблен Р 550-SD	0,2 мм
1 слой (подложка)	ПВХ пластикат	1,8 мм
3 слой	ПВХ пластикат +Метаблен С320	0,2 мм
2 слой	ПВХ пластикат +Метаблен Р 550-SD	0,2 мм
1 слой (подложка)	ПВХ пластикат	1,6 мм

Упрочнение межфазного слоя возможно только за счет регулирования адгезионного и когезионного взаимодействия как в результате термофлюктуации сегментов, так и легирующих компонентов. Формирование граничных слоев определяется термодинамическими, а переходного слоя — коллоидно-химическими свойствами [2]. Сосуществование фаз в условиях равновесной системы обусловлено только их взаимодействием на поверхности контакта [3]. Много внимания в специальной литературе уделяется бинарным системам на основе поливинилхлорида (ПВХ) и полиметилметакрилата (ПММА) [4, 5].

Целью исследования явилась разработка технологии изготовления градиентных полимеров для получения послойно сочетаемых композиционных материалов, для регулирования структуры и свойств, которых предложен метод контролируемого вальцевания с последующим прессованием листовых заготовок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пластикат на основе поливинилхлорида получали пластификацией ПВХ-С7059М диоктилфталатом с добавлением эпоксицированного соевого масла и стеаратов Са и Zn при следующем соотношении компонентов (масс. %): 100; 78; 6,0; 3,1.

В качестве высокомолекулярных модифицирующих добавок применяли Метаблен марки Р-550 (метилметакрилат-бутилакрилат сополимер) и Метаблен С-320 (метилметакрилат-бутадиен стирольный сополимер).

Компоненты композиций смешивались в смесителе в течение 30—40 мин. Смеситель фирмы «Diosna», $V = 25 \text{ дм}^3$, вальцы $D = 100$, $L = 200$ мм. Пресс $P = 200 \text{ Бар}$, изготовитель фирма «Collin». Из этих композиций отдельно методом вальцевания получали пластины в виде листа толщиной для образцов пластиката ПВХ 1,6—1,8 мм, а для композиций с Метабленом — 0,2 мм. Условия вальцевания: температура 150—155° С, время — 2 мин. В качестве основного материала подложки был применен пластикат ПВХ в виде пластин толщиной 1,8 мм. Пластины с диффузионной структурой получали путем введения в композицию ПВХ пластиката Метаблена Р550-SD (метилметакрилат-бутилакрилат-сополимер). Количество Метаблена Р550-SD изменяли от 10 до 90 масс. ч. Подобным образом получали ленту из ПВХ пластиката и Метаблена С320. Ленту разрезали на листы размером 150×150 мм.

Затем листы совмещали, укладывали в пресс-форму в определенной последовательности (табл. 1) и прессовали при 155—160° С в течение 4 мин при давлении 6 МПа. Пресс-форму охлаждали, пластины извлекали и испытывали. Условия прессования: температура нижней плиты 160° С, температура верхней плиты 150° С, время прессования — 1, 2, 3, 4 мин.

Пневмоформование проводили на установке «mini STAR», которая применяется в стоматологической практике для изготовления кап, ортодонтических аппаратов на основе пластин из акрилатов, поликарбоната в соответствующем температурном режиме времени. Образец в виде бруска из базисной пластмассы («Этакрил», «Фторакс»)

устанавливали на платформу с уплотнительным контуром, над которым зажималась пластина из пластика толщиной 2 мм. В соответствии с программой осуществляли нагрев образцов при температуре 195—197° С в течение 0,5—1 мин. Затем автоматически создавалось давление 0,25 МПа. После охлаждения отформованное двухслойное изделие извлекалось, проводилась обработка с целью получения образца для испытания.

Твердость эластичных полимерных композиций на основе ПВХ-пластиката определяли путем измерения поверхностной твердости способом Шора по ГОСТ 24621-91 (ISO 868) при помощи твердомера ТШМ-2.

Все испытания по определению прочностных и эластичных свойств мягкой пластмассы проводили по методике ГОСТ 29088-91 (ИСО 1798-83) на машине типа 2038P-0,05. Высокая эластичность мягких базисных пластмасс необходима для эластичного слоя комбинированных двухслойных протезов. Вместе с тем по данным наших исследований их применение в большинстве случаев (до 80%) необходимо для изготовления съемных протезов, т.к. их применение резко повышает эффективность ортопедического лечения, что способствует резкому снижению количества травматических стоматитов и снижает уровень интенсивности атрофических процессов тканей протезного ложа. По данным биометрических исследований нами получены результаты, свидетельствующие о снижении интенсивности атрофических процессов у больных с полным отсутствием зубов, пользовавшихся в течение одного, двух, трех и пяти лет полными съемными протезами при сочетании жесткой и эластичной пластмассами. Варьируя толщиной слоя эластичной пластмассы, можно добиться идеального перераспределения пиков жевательного давления с участков, подверженных атрофическим процессам, на участки менее подверженных атрофическим процессам. На верхней челюсти таковыми являются: твердое небо, особенно зона торуса и ретромолярные бугры; на нижней челюсти — область коренных зубов между наружной кривой линии места прикрепления мышц дна полости рта. По нашим данным следует не превышать нагрузочную способность слизистой оболочки, даже эластичной пластмассой. Оптимальное соотношение варьирования толщин слоя эластичной пластмассы следует выдерживать в соотношении 1:3. В связи с этим была подобрана толщина слоев пластин.

Определение эластичности по отскоку проводили на маятниковом упругометре УМР-2.

Все определения прочностных характеристик эластичных пластмасс при сдвиге (отслоение) композиционных материалов на основе эластичной и жесткой пластмасс проводили по методике ГОСТ 1475 (1 тип — для испытания мягких пластмасс) для образцов соединенных «внахлест», на разрывных машинах 2038P-0,05 и ЗМ-10. Метод заключается в определении величины разрушающего напряжения 10 образцов, полученных при формировании двух материалов внахлест. Изготовление образцов осуществлялось в форме путем применения соответствующих вставок, обеспечивающих последовательную запрессовку полимерного теста акриловой стоматологической пластмассы («Этакрил», «Фторакс») и ПВХ пластиката или его композиций под давлением 0,4 МПа, при температуре 160° С с получением образца в виде бруска. Толщина эластичной части образца должна соответствовать 1,0—1,2 мм. Для изучения величины адгезии были изготовлены двухслойные образцы, имеющие форму бруска прямоугольного сечения 4×5×5,5×1,2 мм. Для этих образцов сдвиговое усилие прилагалось под углом 90°.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование свойств композиции в зависимости от соотношения Метаблена P550-SD и пластиката ПВХ показало, что с увеличением содержания количества сополимера прочностные свойства снижаются, хрупкость композиций увеличивается рис. 1.

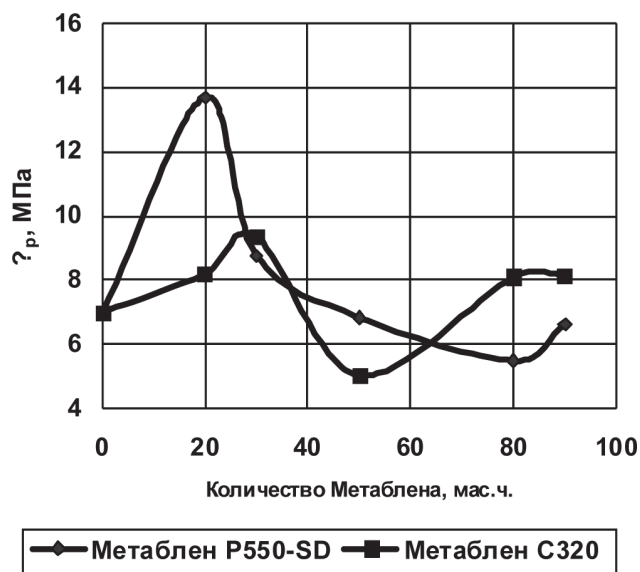


Рис. 1. Зависимость разрушающего напряжения при разрыве от количества Метаблена, в ПВХ-пластикат + Метаблен P550-SD (Метаблен C320).

Характер разрушения двухслойных образцов неоднозначен: разная пластичность слоев, особенно жесткого слоя на основе смеси полимеров, приводит к разрушению во многих местах. Поверхность лопается, и в дальнейшем эти разрушения затрагивают и основной слой пластика. Главное то, что в процессе разрушения не происходит расслоения, что обеспечивается стабильностью диффузионной области.

Упрочнение двухслойного пластика происходит за счет прочности диффузионной области, то есть расширения переходного слоя. Лучшими свойствами обладает пластик, полученный на основе соотношения пластикат ПВХ: Метаблен P550-SD — 80:20, для которого разрушающее напряжение при разрыве (σ_p) равно 13,7 МПа, максимальной прочностью обладает двухслойный пластик, у которого тонкий слой соответствовал соотношению компонентов 70:30 ($\sigma_p = 8,74$ МПа).

Таким образом, увеличение прочности, жесткости произошло только в результате расширения переходной области, что также привело и к снижению относительного удлинения.

Изучение свойств смеси на основе пластика и тройного сополимера Метаблен С320 (метилметакрилат-бутадиен-стирольный сополимер) показало, что совместимость этих материалов несколько ниже. Значительная хрупкость состава 50:50 в отличие от состава пластика с Метабленом P550-SD является подтверждением выше изложенного рис. 1.

В связи с лучшими пластоэластическими свойствами Метаблена С320, а также с учетом его совместимости и сродства к двойному сополимеру (Метаблен P550-SD) были изучены смеси в соотношении Метаблена P550-SD к Метаблену С320 — 20:30 и 30:20 масс. ч. Данные смеси вводились в состав ПВХ пластика в соотношениях 10, 20, 30, 40 масс. ч., а затем вальцевались. Провальцованная композиция являлась основой, то есть подложкой, а в качестве покровного слоя применялась пленка с толщиной 0,2 мм на основе смеси Метабленов. Контрольными образцами были пластины, отпрессованные на основе смеси Метабленов с листовой заготовкой из пластика. Слоистый листовой пластик отличался от ранее изученных тем, что смесь Метабленов была непрозрачной, что свидетельствует о некоторой гетерогенности структуры смеси.

Лучшим комплексом свойств характеризуется композиция в соотношении 20:30 (Метаблен P550-SD: Метаблен С320), подобная закономерность отмечена для композиции в соотношении 30:20 (Метаблен P550-SD: Метаблен С320). Однако для

последней композиции показатели незначительно уступают. Сравнительная характеристика свойств свидетельствует о том, что для композиции с преобладанием тройного сополимера (Метаблен С320) характерна лучшая совместимость с подложкой на основе модифицированного пластика ПВХ, что является подтверждением хорошо развитой диффузионной области.

Для полученных таким способом материалов установлено, что с увеличением содержания сополимера метилметакрилат-бутилакрилата в пластике хрупкость полимерной композиции возрастает. Лучшие свойства были отмечены для композиций, содержащих 20 масс. ч. Метаблена. Определен характер разрушения двухслойных образцов. Сначала разрушается поверхность жесткого слоя (пластикат+Метаблен) во многих местах в виде поперечных трещин, а затем происходит деформация и разрушение пластика. В процессе разрыва не наблюдается расслоение. Свойства полученных градиентных материалов представлены в табл. 2.

Прочность и деформация линейных полимеров изучена достаточно хорошо. Однако для многослойных пластифицированных материалов данные практически отсутствуют. С целью оценки деформационных свойств были изучены кривые растяжения ПВХ-пластикатов и их смесей с Метабленом P550-SD, С320 и слоистых пластиков на их основе рис. 2.

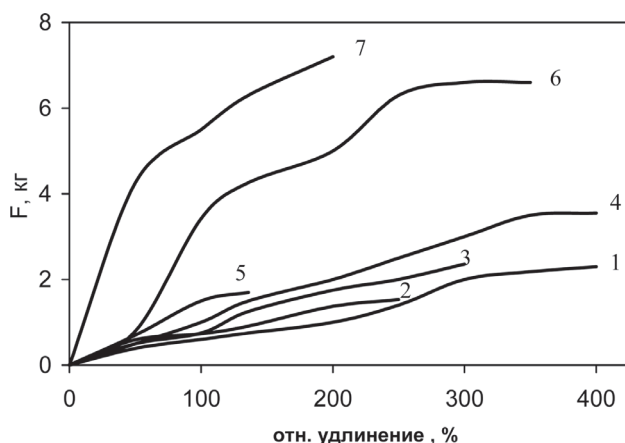


Рис. 2. Кривые растяжения ПВХ-пластикатов и слоистых композиционных материалов: 1 — ПВХ-пластикат+Метаблен С320 (80:20); 2 — ПВХ-пластикат; 3 — ПВХ-пластикат+Метаблен С320 (70:30); 4 — ПВХ-пластикат+Метаблен P550-SD (80:20); 5 — Пластикат на основе сополимера винилхлорида-бутилакрилата (80:20); 6 — ПВХ-пластикат+Метаблен P550-SD (50:50) - Метаблен P550-SD; 7 — ПВХ-пластикат-Метаблен С320+ПВХ-пластикат (80:20) — Метаблен P550-SD.

Таблица 2. Состав и свойства послойно сочетаемых композиционных материалов

Состав и свойства композиций на основе пластика ПВХ, модифицированного Метабленом Р 550-SD					
Номер образца	1	2	3	4	5
Пластикат ПВХ-С-7059, г	10	20	50	70	80
Метаблен Р 550-SD, г	90	80	50	30	20
Разруш. напряжение при разрыве, МПа	26,4	25,7	23,4	30,1	19,7
Относит. удлинение при разрыве, %	110,2	120,1	192,4	316,5	439,2
Свойства двухслойных пластиков, состоящих из подложки пластика ПВХ и модифицированных Метабленом Р 550-SD композиций					
Номер образца	1	2	3	4	5
Разруш. напряжение при разрыве, МПа	6,53	5,49	8,47	11,3	13,7
Относит. удлинение при разрыве, %	хрупкий	хрупкий	152,6	322,2	619,1
Твердость по Шору, усл. ед. (эластичный слой / жесткий слой)	84/95	80/94	70/78	65/76	62/72
Свойства трехслойных пластиков, состоящих из подложки пластика ПВХ (1слой), композиций с Метабленом Р 550-SD (2 слой), композиций с Метабленом С 320 (3 слой)					
Номер образца	1	2	3	4	5
Разруш. напряжение при разрыве, МПа	8,15	8,1	5,02	9,36	8,2
Относит. удлинение при разрыве, %	хрупкий	хрупкий	140,3	161,3	257,1
Твердость по Шору, усл. ед. (эластичный слой / жесткий слой)	74/90	72/88	70/84	60/72	60/70

Высокоэластическая деформация для пластика-тов на основе смесей ПВХ-пластикат-сополимер имеет строго определенную закономерность. Практически они характеризуются небольшим относительным удлинением с момента текучести и до разрыва для пластиков на основе стандартного сополимера состава ММА+бутилакрилата (ПМ-01) и ПВХ-пластиката (80 масс. ч. ДОФ). Очевидно влияние молекулярной массы этих пластиков на деформационные свойства. При совмещении ПВХ-пластиката с Метабленом в соотношении 80:20 наблюдаются значительные высокоэластичные деформации. При увеличении доли Метаблена по отношению к ПВХ пластикату (50:50) прочность композиции возрастает, а высокоэластическая компонента уменьшается или исчезает, т.е. способность к текучести не проявляется (кривая 7) рис. 2. Более сложная картина наблюдается в поведении трех-слойных изделий. На кривой можно выделить три точки переходов. Первая — незначительная высокоэластическая составляющая в начальный момент нагружения, с последующим нарастанием прочности за счет жесткой компоненты, т.е. упрочнение

Метабленом Р550-SD. Вторая — характерный перегиб связан с началом текучести ($F_{т1} = 4,12$ кг; $\varepsilon = 125$ % табл. 2), плавный переход ко второму этапу текучести ($F_{т2} = 6,3$ кг; $\varepsilon = 260$ % табл. 2). Для этих двух ветвей в большей степени характерны ориентационные процессы.

Упрочнение между слоями в комбинированном базисе возможно как в результате усиления адгезионного взаимодействия, так и путем создания взаимопроникающей сетки или химическим взаимодействием реакционных центров на границе раздела фаз. Для изучаемых систем наиболее реально создание благоприятных условий, в которых были бы реализованы первых два фактора. Они связаны с совместимостью компонентов, которая не является постоянной величиной и зависит от условий приготовления композиций, природы полимеров, молекулярной массы и от присутствия в системе других ингредиентов.

Фотография среза межслоевого соединения для стандартного образца на основе ПВХ-пластикат-полиакрилат («Этакрил», «Фторакс») показано на рис. 3а. Следует отметить наличие резкой границы

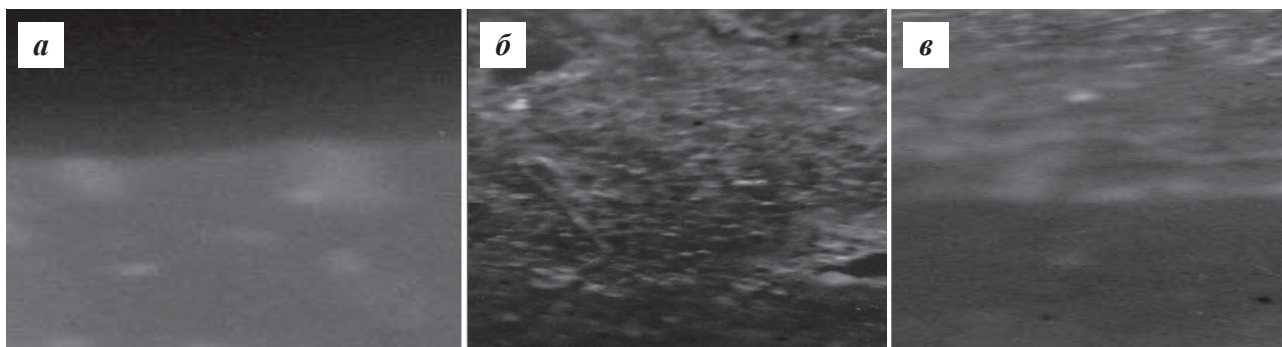


Рис. 3. Фрагменты структуры образцов в области границы раздела между жесткой и эластичной пластмассой без модификаторов (*а*), акрилат-ПВХ-пластикат-Метаблен P550-SD (*б*) и акрилат ПВХ-пластикат-Метаблен C320 (*в*).

между жестким и мягким слоями базиса, существующая межфазная область незначительна, что подтверждается и ранее исследованными прочностными свойствами, $\sigma_p = 1,4—1,7$ МПа [7]. При исследовании образцов с модификацией (ПВХ-пластиката: метаблоном P550-SD, 70:30) с ПВХ пластикатом (*б*) обнаружена малозаметная (не резкая граница) между сравнительно жестким и эластичным пластиком в отличие от немодифицированных образцов. Наблюдаемая размытость границы характеризует определенную гетерогенность, связанную с молекулярным смешением компонентов, т.е. происходит межфазное разделение, которое обусловлено возникновением частичной несовместимости. На формирование межфазной области кроме модифицирующих компонентов, также благоприятствует повышенное давление, создаваемое набуханием технологичной смеси внутри закрытой (зажатой под прессом) кюветы, что обеспечивает диффузию пластификатора в межфазную область. Межфазный слой сам по себе является областью гетерогенности системы сосуществующих фаз. Для полимерных систем свойственны различные уровни микрогетерогенности. Важной причиной проявления микрогетерогенности является различие в величинах поверхностных натяжений фракций различной молекулярной массы. В условиях совместного прессования полиакрилатной формовочной массы с пластикатом при повышенных температурах обеспечивает проникновение отдельных частей ПВХ макроцепей в основу полиакрилатной массы, подобное явление происходит и с макроцепями полиакрилата. Все это обеспечивает создание взаимопроникающей сетки, т.е. наличие адгезионно-когезионного взаимодействия. Исследование прочностных свойств между жесткой акриловой пластмассой («Этакрил», «Фторакс») и эластичным слоем на основе

пластиката подтверждает значительный вклад когезионного взаимодействия.

Для композиций с тройным сополимером Метаблоном C320 и пластикатом при соотношении 70:30 разрушающее напряжение при разрыве соответствует 9,36 МПа. На рис. 3*в* наблюдается граница, разделяющая фазы, более ярко выраженная по сравнению с межфазным слоем двойного сополимера Метаблен P550-SD, что свидетельствует о значительной дисперсности смеси ПВХ пластиката с тройным сополимером.

Очевидно, наличие полярных группировок в двойном и тройном сополимере Метаблен является предпосылкой для когезионного усиления, а сравнительно низкая теплостойкость обеспечивает активную сегментальную подвижность уже при температуре пластикации. Все это дает возможность создания флуктуационного взаимодействия. Способность всех компонентов пластифицироваться обеспечивает плавный переход по концентрации состава в объеме модифицированной области.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность целенаправленного, послойного регулирования свойств градиентных пластиков за счет введения модифицирующих компонентов с различной структурой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Многокомпонентные полимерные системы / Под ред. Р.Ф. Голд. М.: Химия, 1974. 328 с.
2. Физико-химические основы наполнения полимеров / Под ред. Ю.С. Липатова М.: Химия, 1991. 251 с.
3. Смеси полимеров / Под ред. В.Н. Кулезнева. М.: Химия, 1980. 303 с.
4. Нава У. // Polym. Adv. Technol. 2005. Vol. 16. № 7. P. 495—504.
5. Бигуз Н.А., Ганюхина Т.Г., Кронман А.Г. // Пластические массы. 2001. № 8. С. 14—20.

6. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Олейник С. П. и др. // Высокомолекулярные соединения. 1986. Т. 28. № 10. С. 2242—2249.

7. Лыгина Л.В. Модификация акрилатных и поливинилхлоридных пластиков для получения послойно сочетаемых композиционных материалов. Дисс. канд. техн. наук. М., 2006. С. 143.

Лыгина Лариса Валерьевна — к.т.н., старший преподаватель кафедры неорганической химии Воронежской государственной технологической; тел.: (4732) 531628

Lygina Larisa Valerevna — candidate of engineering sciences, Senior teacher of department of inorganic chemistry of Voronezh State Technological Academy; tel.: (4732) 531628

Смирнов Евгений Вячеславович — к.м.н., ассистент кафедры ортопедической стоматологии ИПМО Воронежской государственной медицинской академии; тел.: (4732) 531628, e-mail: smirnoffew@rambler.ru

Smirnov Evgenii. V. — candidate of science of chair of prosthetic dentistry IPMO of Voronezh state medical academy; tel.: (4732) 531628

Дедюрина Людмила Никитовна — к.м.н., заведующая ортопедическим отделением, стоматологической поликлиники Воронежской государственной медицинской академии; тел.: (4732) 531628

Deduirina Ludmila N. — candidate of science of chair of prosthetic dentistry IPMO of Voronezh state medical academy; tel.: (4732) 531628

Калмыков Виктор Васильевич — к. х. н., доцент кафедры машины и аппараты химических производств Воронежской государственной технологической академии; тел.: (4732) 531628

Kalmikov Viktor. V. — associate professor, chair of machinery and devices of chemical manufacture of Voronezh State Technological Academy; tel.: (4732) 531628