

УДК 615.014.8

Литвиненко Є.І., Мельник Ю.Я., Земке В.М.

ТЕХНОЛОГІЯ ОДЕРЖАННЯ НАПОВНЕНОГО АКРИЛОКСИДУ З ПОКРАЩЕНИМИ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Розвиток новітніх технологій та сучасних виробництв потребує створення матеріалів із комплексом специфічних властивостей. Сучасним вимогам найбільше відповідають полімерні матеріали та композити, асортимент яких розширюється завдяки модифікації та наповненню полімерів, що дозволяють ціленаправлено змінювати їхні властивості. Одним з найпростіших, технологічно доступних методів модифікації полімерів є адсорбційна модифікація поверхні і наповнення дисперсними наповнювачами.

Введення в полімерні матеріали наповнювачів дозволяє одержувати полімерні композиційні матеріали (ПКМ) із поліпшеними фізико-механічними властивостями, знижує вартість композитів за рахунок економії полімерного зв'язного. Модифікація поверхні наповнювачів займає особливе місце в технології одержання ПКМ, хоча і пов'язана з додатковими витратами, однак вони виправдуються значними покращеннями основних експлуатаційних властивостей та розширенням областей їхнього застосування.

Одним із пріоритетних напрямів створення ПКМ для застосування в медицині є розроблення нових ПКМ стоматологічного призначення з покращеним комплексом міцнісних та експлуатаційних характеристик при використанні біологічно-індиферентних вихідних матеріалів.

До таких ПКМ відносяться матеріали на основі акрилових полімерів. Низька токсичність, можливість варіювання міцнісних і адгезійних характеристик, біосумісність обумовлюють їх широке застосування для виготовлення пломбувальних матеріалів, штучних зубів, ортопедичних і ортодонтичних апаратів та ін. [1].

Особливу зацікавленість викликають полімерні композити, що містять мінеральний наповнювач, які за рахунок направленої сполучення компонентів одержують необхідний комплекс технологічних, міцнісних, експлуатаційних і антимікробних властивостей. На сьогоднішній день значно розширився асортимент речовин, які використовуються у якості наповнювачів ПКМ. Успішно використовують як наповнювачі цеоліти, які є дисперсними алюмосилікатами каркасної структури.

Мета даної роботи – дослідити вплив наповнювачів на комплекс технологічних і експлуатаційних властивостей ПКМ.

У якості наповнювачів використовували цеоліт (ТУ 6-18-29-86) і кварц (ТУ 0284409-89). Як полімерне зв'язне використовувався композиційний матеріал на основі епоксидно-(мет)акрилових кополімерів – акрилоксид (ТУ У 24.4-00481318-024-2003).

Акрилоксид є полімерним композитом холодного тверднення типу порошок-рідина. Кополімерну основу акрилоксиду складає метакрилована епоксидна смола, яка в процесі тверднення полімерного матеріалу вступає у взаємодію з метилметакрилатом і (ММА). Процес протікає за радикальним механізмом під впливом ініціюючої редокс-системи: пероксид бензоїлу – N,N'-диметилпаратолуїдин. Основу порошкоподібної фракції акрилоксиду складає продукт суспензійної (ко)полімеризації ММА і бутилметакрилату (БМА), який введено з метою надання кополімеру підвищеної еластичності і адгезії. Порошок містить також 10 % наповнювача (подрібнений кварц), ініціюючу сис-

тему і стабілізатор (крохмаль) і інші доданки.

У порошкоподібну фракцію акрилоксида вводили додатково мінеральні наповнювачі: цеоліт, а також для порівняння кварц у кількості 5...20 мас. ч. і проводили звичайне змішування. Після цього у спеціальну поліетиленову ємність дозували мономерну (рідку) складову і поступово додавали отриманий порошок акрилоксида у співвідношенні рідкої і порошкоподібної фракцій 1:1, замішуючи шпателем, до повного насичення рідини. Змішування проводили протягом 1 хв. і накривали кришкою. Отриману масу витримували при кімнатній температурі протягом 5...7 хв. (доки композиція не переставала тягнутися) [2]. Готову масу закладали у форми із фторопласту і вручну ущільнювали композицію, або для зразків, призначених для механічних випробувань – у металеву прес-форму і пресували при зусиллі 30 кгс. Фізико-механічні дослідження отриманих ПКМ на основі акрилоксида проводили для сухих зразків і гідратованих у фізіологічному розчині (0,9 %-ий водний розчин натрію хлориду) і у дистильованій воді.

Водопоглинання визначали ваговим методом з точність зважування – 0,0002 г згідно з ГОСТ 4650. Готували зразки у вигляді дисків діаметром 25 мм і товщиною 3 мм і через 3 год, після повного тверднення занурювали їх у посудину з дистильованою водою на гідратацію. Перед зважуванням гідратовані зразки ретельно протирали від поверхневої вологи.

Дослідження водопоглинання складалося з двох серій. У першій серії зразки ПКМ витримували у дистильованій воді при 50...60 °С протягом 24 год з метою вимивання непрореагованого мономера, після чого їх висушували протягом 5 год при 95 °С і зважували. Потім їх витримували в дистильованій воді при температурі 20 °С протягом 24 год і 14 діб і визначали водопоглинання. У другій серії визначали водопоглинання при витримуванні зразків ПКМ у дистильованій воді протягом 24 год при температурі 37 °С.

Водопоглинання (W, %) розраховували:

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \cdot 100\% , \quad (1)$$

де m_1 – маса вологого зразка; г, m_2 – маса сухого зразка, г.

Отримані результати наведені в табл. 1, 2.

Величина адгезії полімер-мономерних композицій холодного тверднення залежить не тільки від природи мономера, але і від техніки нанесення клеючої композиції. Процес набухання полімеру в мономері протікає 3 стадії: пісочна, “липка” і тістоподібна. Клеюча композиція проявляє адгезію лише у другій стадії, тому процес склеювання проводили саме на цій стадії. Простим і надійним методом дослідження адгезії є метод оцінки міцності клейового з’єднання при зсуві за ГОСТ 14759.

Суть методу полягає у визначенні величини руйнівної сили при розтягуванні стандартних сталевих зразків, склеєних досліджуваною композицією внакладку, зусиллям, що намагається зсунути одну половину зразка відносно другої.

Дві пластини листового металу розміром 2 × 15 × 60 мм з одинарною накладкою довжиною 15 мм склеювали одна з одною, так щоб відстань між центрами отворів була 70 мм (рис. 1).

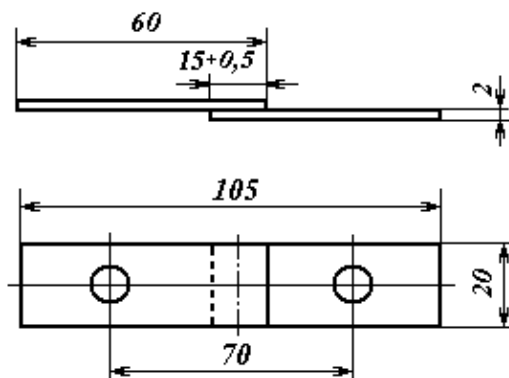


Рисунок 1 – Схема заміру зразків, призначених для визначення границі міцності клейового з'єднання при зсуві

Склеєні зразки витримували 3 год і 24 год на повітрі і у фізіологічному розчині. Підготовлені для визначення зразки встановлювали за допомогою шпильок у захватах випробувальної машини. Випробування проводили за допомогою розривної машини “Kimura Mashinery” типу “050/RT-6010” з електронною індикацією при швидкості деформування зразка 25 мм/хв. поступовим нарощуванням навантаження до руйнування клейового з'єднання. Фіксували максимальне навантаження, досягнуте при випробування. Для випробувань брали не менше п'яти зразків.

Границю міцності клейового з'єднання при зсуві P (МН/м²) обчислювали за формулою:

$$D = \frac{F}{S}, \quad (2)$$

де F – руйнівне навантаження, МН; S – площа склеювання, м².

Площу склеювання S обчислювали з точністю до 0,0001 м² за формулою:

$$S = a \times b, \quad (3)$$

де a і b – відповідно, довжина і ширина адгезивного шару, м.

Отримані результати наведені в табл. 1, 2.

Твердість характеризує здатність поверхневого шару матеріалу протидіяти деформації від статичного або динамічного стискуючого зусилля. Випробування на твердість служать для оцінки опірності матеріалу пластичній деформації на його поверхні. Твердість досліджуваних ПКМ визначали при прикладенні малих навантажень. Цей метод, який має назву “випробування на мікротвердість” використовується для вимірювання твердості композитів, зокрема для при вивченні поверхневих властивостей композиційних матеріалів на основі полі метилметакрилату, зокрема штучних зубів [3].

Зразки для випробувань у вигляді циліндрів діаметром 10 мм і висотою (12,0±0,2) мм виготовляли пресуванням досліджуваних композицій у прес-формі при зусиллі 30 кгс протягом 10 хв. Перед випробуванням зразки витримували при температурі (22±3) °С не менше 16 год. Для випробувань брали не менше п'яти зразків.

Вимірювання поверхневої твердості досліджуваних ПКМ проводили при допомозі консистометра Хеплера. Принцип роботи консистометра полягає у введенні спеціального твердого сталю конуса під навантаженням 50 Н у досліджуваний матеріал до досягнення точки текучості. Кут вістря конуса складає 53°08', так що діаметр кожної

поверхні завжди дорівнює відповідній висоті. Таким чином, глибина його проникнення, яку показує вимірювальний механізм рівна діаметру опорної поверхні проникаючого конуса.

Опорну поверхню проникаючого конуса ($F, \text{м}^2$) розраховували за формулою:

$$F = \frac{s^2 \cdot \pi}{4}, \quad (4)$$

де s – глибина проникнення, м.

Поверхневу мікротвердість оцінювали за конічною точкою текучості ($F_p, \text{МН/м}^2$):

$$F_p = \frac{G}{F}, \quad (5)$$

де G – прикладене навантаження, МН.

Отримані результати наведені в табл. 1, 2.

У табл. 1 наведено результати досліджень ПКМ на основі акрилоксида, наповнених цеолітом у кількості від 5 до 20 мас ч.

Таблиця 1 – Склади та експлуатаційні властивості ПКМ на основі акрилоксида, наповнених цеолітом

Композиційні склади, умови проведення випробувань та експлуатаційні властивості ПКМ			Склади ПКМ на основі акрилоксида, мас. ч.				
			1	2	3	4	відомий
Рідка фракція			50	50	50	50	50
Порошкоподібна фракція			47,5	45	42,5	40	50
Цеоліт			2,5	5	7,5	10	–
Водопоглинання, W, %	T = 37 °C	24 год	2,56	2,82	3,34	4,00	2,45
		24 год	2,17	2,55	2,57	2,88	1,80
	T = 20 °C	14 діб	3,10	3,17	3,70	4,18	3,00
Адгезія, P, МН/м ²	сухі	3 год	38,7	39,1	45,2	38,2	–
		24 год	39,1	41,9	47,5	39,8	34,5
	гідратовані *	3 год	30,6	37,4	31,2	25,4	–
		24 год	25,7/37,4	28,0/38,2	30,8/42,3	20,9/25,0	24,9
Мікротвердість, F _p , МН/м ²	сухі	3 год	314	312	365	381	–
		24 год	385	373	401	423	330
	гідратовані *	3 год	252	257	269	302	–
		24 год	253/320	276/349	312/338	338/357	308

* – гідратовані у фізрозчині; / в знаменнику – у воді

Водопоглинання досліджуваних ПКМ вивчалось при різних умовах і режимах гідратації. Спостерігається загальна тенденція збільшення водопоглинання при введенні цеоліту у полімерний композиційний матеріал.

При дослідженні адгезії ПКМ встановлено, що при введенні цеоліту 10 мас. ч. у гідратованих зразків адгезія зростає на 50 % при витримуванні їх у фізіологічному розчині. У не гідратованих зразків адгезія зростає на 40 %.

При дослідженні мікротвердості не гідратованих зразків ПКМ, наповнених цеолітом спостерігається збільшення показника зі збільшенням ступеня наповнення до 30 % через 24 год. При витримці у фізіологічному розчині і воді мікротвердість досліджуваних композитів з часом навіть дещо зростає.

У табл. 2 наведено результати досліджень ПКМ на основі акрилоксида, наповнених кварцом у кількості від 5 до 20 мас. ч.

Спостерігається загальна тенденція зменшення водопоглинання при введенні кварцу у полімерний композиційний матеріал. Збільшення температури і часу витримки приводить до збільшення водопоглинання, однак введення 20 мас. ч. кварцу знижує цей показник на 30 %.

При дослідженні адгезії ПКМ встановлено, що при введенні кварцу 5 мас. ч. не спостерігається значних змін адгезії. Максимальне зростання адгезії до 40 % спостерігається при введенні лише 15 мас. ч. кварцу в композицію.

Мікротвердість ПКМ збільшується до 20 % при збільшенні вмісту в ньому кварцу.

Таблиця 2 – Склади та експлуатаційні властивості ПКМ на основі акрилоксида, наповнених кварцом

Композиційні склади, умови проведення випробувань та експлуатаційні властивості ПКМ			Склади ПКМ на основі акрилоксида, мас. ч.				
			1	2	3	4	відомий
Рідка фракція			50	50	50	50	50
Порошкоподібна фракція			47,5	45	42,5	40	50
Кварц			2,5	5	7,5	10	–
Водопоглинання, W, %	T = 37 °C	24 год	2,3	2,15	1,83	1,71	2,45
		24 год	1,65	1,56	1,54	1,2	1,80
	T = 20 °C	14 діб	2,90	2,80	2,70	2,60	3,00
Адгезія, P, МН/м ²	сухі	3 год	30,0	32,5	46,3	41,3	–
		24 год	33,3	36,0	48,4	45,9	34,5
	гідратовані *	3 год	22,1	32,5	41,1	35,7	–
		24 год	24,6/24,8	30,8/31,8	37,1/38,9	26,3/33,3	24,9
Мікротвердість, F _p , МН/м ²	сухі	3 год	296	326	337	365	–
		24 год	338	355	361	392	330
	гідратовані *	3 год	266	299	313	315	–
		24 год	296/335	303/328	302/339	326/364	308

* – гідратовані у фізрозчині; / в знаменнику – у воді

Таким чином, додаткове введення у полімерний композиційний матеріал наповнювачів приводить до покращення їхніх експлуатаційних властивостей, зокрема підвищується адгезія, особливо для композицій з цеолітом; зростає мікротвердість, більше для композицій з кварцом, а також у випадку наповнених кварцом композицій зменшується їхнє водопоглинання, що дозволяє направлено регулювати експлуатаційні властивості виробів на основі розроблених ПКМ.

Проведені нами дослідження дозволили обґрунтувати технологічні параметри одержання наповнених полімерних композиційних матеріалів, у тому числі склади і співвідношення рецептурних компонентів для одержання ПКМ з покращеними експлуатаційними властивостями. Надалі це дозволить створювати ПКМ стоматологічного призначення з комплексом міцнісних та експлуатаційних характеристик при використанні біологічно-індиферентних вихідних матеріалів. Введення наповнювачів у ПКМ також знижує вартість композитів за рахунок економії полімерного зв'язного.

Література

1. Макаров К.А., Штейнгарт М.З. Сополимеры в стоматологии. - М.: Медицина. - 1982. - 248 с.
2. Литвиненко Е.И., Авраменко В.Л. Динамические и физико-механические свойства акрилоксида, наполненного алюмосиликатом с модифицированной поверхностью // Пластические массы. М.: - 2004. - №6. - С. 19-21.
3. Материаловедение в стоматологии. /Под ред. А. И. Рыбакова. М.: Медицина. - 1984. - 424 с.

УДК 615.014.8

Литвиненко Е.И., Мельник Ю.Я., Земке В.Н.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАПОЛНЕННОГО АКРИЛОКСИДА С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Проведенные исследования позволяют обосновать рецептурные соотношения компонентов для получения полимерных композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами на основе акрилоксида. Определены оптимальные технологические параметры эксплуатации наполненных полимерных композиционных материалов в разных средах. В дальнейшем это обеспечит создание ПКМ стоматологического назначения с улучшенным комплексом прочностных и эксплуатационных свойств.