

Особенности химии полимеров

Значение химических превращений полимеров определяется тем, что:

1. Реакции полимеров используются для *модификации* их строения, а, следовательно, и свойств. Простейший пример – вулканизация каучуков и получение резин, обладающих гораздо более ценными свойствами. Один из аспектов химической модификации – получение таких полимеров, которые не могут быть синтезированы из мономеров (пример – получение поливинилового спирта, который невозможно синтезировать из мономера – винилового спирта, т.е. енольной формы ацетальдегида).

2. Химическое поведение очень в большой степени определяет *устойчивость* полимеров к нагреванию, свету, кислороду, химическим реагентам, а, следовательно, *долговечность* полимерных изделий при их эксплуатации. Знание химических превращений полимеров позволяет *стабилизировать* их и продлить срок эксплуатации полимерных изделий.

3. Проведение химических превращений – основа большинства методов *установления строения* неизвестных полимеров, прежде всего природных - полисахаридов, белков, нуклеиновых кислот. Без расшифровки строения природных полимеров были бы невозможны замечательные достижения биоорганической химии, молекулярной биологии и генетики.

4. Химические реакции полимеров лежат в основе важнейших жизненных процессов – начиная от простых процессов усвоения белковых и углеводных компонентов питания и кончая тончайшими генетическими процессами, такими, как репарация, генетическая рекомбинация, посттранскрипционный процессинг.

В принципе химическое поведение высокомолекулярных соединений сходно с поведением низкомолекулярных соединений. Полимеры вступают в те же реакции, протекание реакций контролируется теми же термодинамическими и кинетическими факторами, электронная динамика в ходе этих реакций та же, что и в ходе аналогичных реакций низкомолекулярных соединений. Специфика реакций полимеров связана с

несоизмеримо большей величиной их макромолекул по сравнению с «обычными» молекулами.

К главным особенностям химических реакций полимеров можно отнести:

1. Наличие реакций, в которых достаточно небольших количеств *реагента* (не катализатора) для кардинального изменения свойств полимера (достаточно вспомнить превращение каучука в резину под действием порядка 1% серы).

2. Невозможность отделения продуктов многих реакций от исходных соединений, потому что измененные и неизмененные фрагменты находятся в одной макромолекуле.

3. Исключительное значение реакций деструкции, несоизмеримое с их значением в «низкомолекулярной» химии.

Ряд других особенностей связан с пространственной организацией макромолекул, развитием надмолекулярных структур и сосуществованием аморфной и кристаллической фаз.

Ингредиенты полимерных материалов

Для придания стоматологическим материалам на основе полимеров комплекса необходимых им физико-химических, механических, технологических свойств в их состав вводят различные **компоненты** (наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, сшивагенты, красители, антимикробные агенты). Эти компоненты хорошо смешиваются в полимере с образованием однородных композиций и обеспечивают стоматологическим материалам постоянство свойств в процессе их эксплуатации и переработки.

Создание полимеров для стоматологии нередко приводит к разработке материалов, нашедших применение в других областях медицины и техники. Таким примером является разработка эпоксидных смол, а также быстротвердеющих композиций аминпероксидной системы, широко применяющихся теперь в технике и медицине.

Основными исходными соединениями для получения полимерных стоматологических материалов являются мономеры и олигомеры [моно-, ди-, три- и тетра(мет)акрилаты]. Моноакрилаты летучи, поэтому их используют в комбинации с высокомолекулярными эфирами, это позволяет уменьшить усадку полимера. Ди-[три-, тетра-](мет)акрилаты содержатся в большинстве композиционных восстановительных материалов, а также в базисных пластмассах в качестве сшивагентов.

Полимерные материалы составляют большую группу материалов, применяемых в стоматологии.

Из них изготавливают: пломбировочные материалы; базисы съемных протезов; ортодонтические аппараты; шинирующие протезы; слепки; искусственные зубы; покрытия для металлических частей несъемных протезов, коронки; вкладки; металлополимерные импланты и др.

ИНГРЕДИЕНТ ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА (ИПМ)		МЕХАНИЗМ ВОЗДЕЙСТВИЯ	СВОЙСТВА ПМ, ИЗМЕНЯЕМЫЕ ЗА СЧЕТ ВВЕДЕНИЯ ИНГРЕДИЕНТА
название и природа	мас. % от полимера		
1	2	3	4
Наполнитель органический или минеральный	до 50	<u>Активный или инертный</u> в зависимости от характера взаимодействия с полимером. 1. Наполнители для реактопластов не должны оказывать каталитического воздействия на отверждение полимера. Желательно, чтобы они имели ФГ, способные образовывать химические связи с полимером. 2. Частицы наполнителей для термопластов д/иметь шероховатую поверхность, т.к. это обеспечивает прочное механическое сцепление наполнителя с поверхностью полимера. 3. Наполнители для пластифицированных термопластов д/обладать минимальной пористостью, т.к. в противном случае они могут поглощать содержащийся в пластмассе пластификатор.	1. Прочность 2. Твердость 3. Теплопроводность 4. Стойкость к агрессивным средам 5. Диэлектрические 6. Фрикционные 7. Облегчает переработку 8. Снижает стоимость изделий
Пластификатор минеральные масла, органические соединения (например, сложные эфиры)	до 40	<u>Активный.</u> Экранирование активных групп полимера (полярный пластификатор) или эффект уменьшения пространственных затруднений при перемещении сегментов макромолекул. В обычных условиях необходима термодинамическая совместимость полимера и пластификатора (образование истинного раствора пластификатора в полимере), как правило применяют смеси пластификаторов (2-3 и более). Не должен «выпотевать» на поверхность ПМ в процессе эксплуатации	1. Расширение интервала высокоэластического состояния 2. Снижение вязкости, 3. Изменение $T_{стеклования}$, $T_{текучести}$ 4. Облегчение диспергирования сыпучих ИПМ

1	2	3	4
Стабилизатор	до 1	<u>Активный.</u> Связан с радикальными реакциями либо с ионными процессами (деструкция в агрессивных средах). Возможно воздействие отдельных ИПМ друг на друга.	Повышение устойчивости к действию различных факторов (тепла, света, УФ, O ₃ , кислорода, радиации и т.д.), другими словами, преодоление процессов старения полимера.
Структуро-образователь окислы, карбиды, нитриды, соли органических кислот, ПАВ в виде тонкодисперсных порошков	0,1-1,0	<u>Инертный.</u> Создание искусственных центров кристаллизации либо снижение поверхностного натяжения на границе кристалл-расплав, что обеспечивает возникновение мелкокристаллической структуры в ПМ. Эти вещества химически не взаимодействуют с полимером, но существенную роль имеет химическая природа полимера и вводимой частицы. Равномерное распределение затруднено.	Процессы образования надмолекулярных структура
Порообразователь НМ углеводороды, пентан, гексан, вещества разлагающиеся с образованием газа	Устойчивость сетки и условия переработки определяют количество	<u>Активный или инертный.</u> Возникновение паро-газовой фазы или газообразных продуктов (химические реакции под действием T °C или за счет взаимодействия с любым из ИПМ, в т.ч. с самим полимером)	Образование пористой структуры
Сшивающий агент полифункциональные органические; сера, окислы металлов		<u>Активный.</u> Образование поперечных химических связей между макромолекулами. Вулканизирующие агенты (для каучуков) и отвердители (для пластиков).	Повышение прочностных и др. технических свойств
Краситель органические или неорганические	до 5	<u>Активный или инертный.</u> Д/б высокая дисперсность, отсутствие миграции к поверхности, стойкость к агрессивным средам, кислороду свету температуре.	Цвет полимерного материала

1	2	3	4
Смазка парафины, воски	до 5	<u>Инертная.</u> Миграция на поверхность полимера. Облегчает диспергирование сыпучих ингредиентов.	Снижение липкости. Предотвращение прилипания к рабочим частям оборудования.
Антипирены галогенсодержащие соединения, фосфорсодержащие полиолы, эфиры фосфорных кислот, хлорированный парафин, производные фосфора, изотианаты, соединения сурьмы.	Индивидуально в зависимости от природы антипирена и полимера	<u>Активные или инертные.</u> Препятствуют пиролизу полимера и образуют слаболетучие негорючие газы.	Снижение горючести, Затруднение воспламенения ПМ и скорости распространения огня.
Антистатик графит, сажа, ПАВ, неорганические соли	1-10	<u>Инертный.</u> Повышение электрической проводимости, обеспечивающей утечку заряда.	Понижение статической электризации (удельного поверхностного - ρ_s и объемного - ρ_v электрического сопротивления).
Антимикробные агенты органические соединения Sn, As, Hg; антибиотики, химические консерванты	Доли процента	<u>Инертны, в т.ч. к организму человека.</u> Биохимическое воздействие на бактерии и микроорганизмы по всей массе полимерного материала и его поверхности.	Препятствие зарождению и размножению бактерий.

I. Наполнители влияют на прочность, твердость, теплопроводность, стойкость к действию различных агрессивных факторов. Наполнители: минеральные, органические, порошкообразные, волокнистые.

Механизм взаимодействия полимера и наполнителя определяется их природой и характером поверхности наполнителя. Наибольший эффект достигается при возникновении между наполнителем и полимером химической связи. Для получения активных наполнителей на поверхность их наносят аппреты (различные органические соединения). Молекула аппрета содержит функциональные группы, которые имеют сродство или к наполнителю, или к полимерной матрице.

Механизм аппретирования стеклянного наполнителя SiO_2 винилтриэтоксисиланом $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si} (\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ заключается в том, что винильные группы образуют химическую связь с полимером, а этоксильные группы $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} -$ с поверхностью наполнителя.

Основные наполнители стоматологических композитов включают: SiO_2 , кварц, бариевое стекло, силикат титана, оксиды и соли тяжелых металлов, полимерные частицы.

Пластификаторы применяют для повышения пластичности стоматологического полимера. Они облегчают диспергирование в полимере сыпучих компонентов, регулируют клейкость полимеров, снижают вязкость, уменьшают хрупкость. При взаимодействии полимера с пластификатором происходит набухание полимера. Повышение пластичности достигается за счет уменьшения сил межмолекулярного взаимодействия в полимере. В качестве пластификаторов выступают низкомолекулярные высококипящие жидкости (дибутилфталат, диоктилфталат).

При внутренней пластификации происходит изменение гибкости полимерной цепи за счет проведения сополимеризации и введения в состав полимерной цепи другого полимера.

Стабилизаторы применяют для защиты полимеров от старения. Стабилизаторы снижают скорость химических процессов, препятствуют изменению цвета полимера в течение срока службы.

Используют различные стабилизаторы:

- а) светостабилизаторы – ингибиторы фотоокислительных процессов;
- б) антиоксиданты – ингибиторы термоокислительных процессов;
- в) антиозонанты – ингибиторы озонного старения.

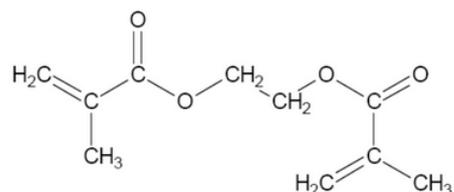
Красители и пигменты используются для получения окрашенных полимерных материалов.

Сшивающие агенты используют для получения дополнительных поперечных связей между макромолекулами полимера. Сшивающие агенты подразделяются на 2 группы: вулканизирующие (для каучуков), отвердители (для пластиков).

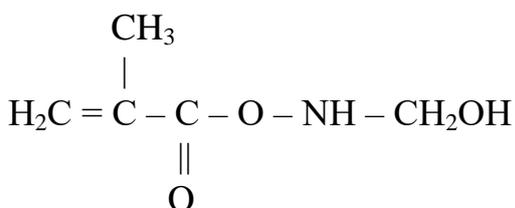
Сшивающие агенты – отвердители применяются в производстве базисных полимерных пломбировочных материалов.

Так, в материалах для базисов протезов сшивка акриловых полимеров происходит за счет:

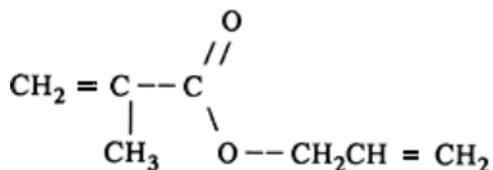
- диметакрилатэтиленгликоля:



- метилолметакриламида:



- аллилметакрилата:



При использовании в качестве сшивагента аллилметакрилата образуются поперечные мостики между молекулами полимера.

Понятие о полимерах медицинского (стоматологического) назначения.

Для медицинских целей используют П. м. общетехнического назначения, а также специальное П. м. медицинского назначения. Из первых изготавливают строительное и санитарно-техническое оборудование лечебных учреждений, белье, посуду, предметы ухода за пациентами, детали различных приборов, исследовательской и лечебной аппаратуры, инструментов, посуды для аналитических лабораторий и др. Применение П. м. вместо традиционных материалов (металлов, стекла) обусловлено их лучшими технологическими свойствами, комплексом физико-механических характеристик, возможностью переработки в изделия массового выпуска и однократного применения. Помимо общетехнических к этим полимерным материалам предъявляются дополнительные санитарно-гигиенические требования — минимальное выделение в окружающую среду газообразных продуктов, не превышающее ПДК; нерастворимость в моющих растворах; возможность стерилизации дезинфицирующими растворами, газами, УФ-облучением, гамма-излучением и др.

Наиболее широко применяются П. м. на основе поливинилхлорида, сополимеров стирола, полипропилена, полиметилметакрилата, полиуретанов, фенол-, мочевино-меламино-формальдегидных смол. Из них выпускают изделия различного назначения, а также плиты, листы, пленки, трубы, тканые и нетканые материалы на основе волокон, пасты, герметики, лаки, клеи. Специальные П. м. медицинского назначения предназначены для непосредственного контакта с живым организмом — в эндопротезах и

материалах для восстановительной хирургии, в материалах и изделиях для службы крови, в виде инструментов для внутриорганных исследований, аппаратуры, заменяющей функции сдельных органов, компонентов терапевтических и диагностических средств. Основу таких П. м составляют синтетические и природные высокомолекулярные соединения, не оказывающие на живой организм вредного воздействия. По характеру взаимодействия с организмом П. м. разделяют на биоинертные, биосовместимые и биоактивные.

Биоинертные П. м. (полиэтилен, полипропилен, фторопласт, силиконы, полиметилметакрилат и др.) практически не изменяют своих свойств под влиянием сред живого организма. В виде готовых изделий или материалов их используют для создания искусственных сосудов (полиэтилентерефталат, полипропилен, фторопласт), клапанов сердца (силикон, фторопласт, полипропилен, полиэтилентерефталат), хрусталиков глаз (полиметилметакрилат), частей эндопротезов суставов (полиамиды, фторопласт), в качестве искусственных сухожилий, мышечных связок (полипропилен, полиэтилентерефталат), деталей аппаратов искусственная почка, искусственное сердце — легкое (полиэтилен, полипропилен, полиакрилаты, силиконы, эфиры целлюлозы) и др.

Биосовместимые П. м. способны постепенно подвергаться биодеструкции или растворению в биологических средах, что позволяет наиболее благоприятно осуществлять восстановительные хирургические операции, используя регенераторные функции организма. Материалы сополимеров винилпирролидона, акриламида, акрилатов, полиамидов, полигликолидов и др. в виде комбинированных протезов, сеток, пленок, листовых материалов, пеноматериалов, клеящих композиций, рассасывающихся шовных материалов применяют для временного замещения тканей при резекциях, укрепления стенок полых органов, закрытия раневых поверхностей внутренних органов, заполнения послеоперационных полостей, соединения резецированных тканей. В

травматологии биосовместимые П. м. из сополимеров винилпирролидона и метилметакрилата, цианакрилатов применяют для замещения дефектов костной ткани, в виде различных соединительных элементов, для склеивания костных отломков и др. В сердечнососудистой хирургии аналогичные П. м. из сополимеров винилпирролидона и бутилметакрилата используют при протезировании сосудов, укреплении сердечной стенки, герметизации анастомозов.

Биоактивные П. м. могут обладать направленной физиологической активностью благодаря лекарственным препаратам, содержащимся в них в виде компонента. Применяют готовые лекарственные формы в виде композиций, где высокомолекулярные соединения либо играют роль основы-носителя (глазные лекарственные пленки с различными препаратами — сульфацилмином, пилокарпином, канамицином и др., тринитролонг, динитросорбилонг), либо обладают собственной физиологической активностью макромолекул — полимерные лекарства, антитромбогенные П. м., искусственные плазмо- и кровезаменители, энтеро- и гемосорбенты (гемодез, полидес, аминокислоты, полиглюкин и др.). Для биосовместимых и биоактивных П. м. используют высокомолекулярные соединения на основе N-винилпирролидона, акриламида, некоторых акрилатов, гликолида, лактидов, N-окисей, производных целлюлозы, коллагена и др.

Виды современных зубопротезных пластмасс

На практике было установлено, наиболее полно отвечают задаче протезирования пластмассы на основе акрилатов. Термопластический материал не содержит токсинов, не вызывает аллергии. Реакция полимеризации в них протекает наиболее полно, не оставляя одиночных мономеров.

Полиамид (нейлон)

Структурная форма полимера линейная, но напоминают плоский зигзаг. Строение и водородные связи обеспечивают высокую температуру

плавления. $\sim\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(\text{O})\sim$ имеет основной радикал, амидную группу $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-$. Ее связь с ароматическим или алифатическим кольцом обеспечивает прочность, жесткость, устойчивость к высокой температуре и полную нейтральность к химическим веществам. Запатентованное название состава Valplast, предлагается в 4 цветовых вариантах.

Полиоксиметилен (ацетал)

Синтетическая смола линейного строения свернута в молекулярные клубки. Полимер по прочности соперничает с металлом. Химическая формула $[-\text{CH}_2\text{O}-]$, полиформальдегид, полиметиленоксид. Вещество твердое, молекулярная масса 10 000-30 000 единиц. Формуется протез методом литья. В стоматологии материал применяют в чистом виде, без химических добавок. Состав эластичный, плотно прилегает к зубам, надежно фиксируя протез. Запатентованное название продукта – Dental D.

Полипропилен «Липол»

Вещество без запаха и вкуса имеет структурную формулу $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-]$. Группы CH_3 располагаются в цепи хаотически (атактически) или регулярно, изотактический полимер с жесткой структурой. Его применяют в стоматологии под названием «Липол». Материал бюджетный, выпускается в прозрачных и розовых гранулах. При изготовлении протеза окрашивание определяется пропорциями составов.

Этиленвинилацетат

Термопластичный сополимер Flexidy синтезирован из винилацетата и этилена. Используется для изготовления протекторов для спорта и мундштуков для дайвинга. Полимер выпускается с жесткостью 80,65 и 50 единиц. В стоматологии используется мягкий прозрачный состав для исправления прикуса. В набор ухода за изделием входят ароматизирующие жидкости.

Поливинилхлоридные материалы

Соединения винилхлорида с другим мономером позволяют получить **стоматологический полимер**. Для формования протеза используют порошок и жидкость. Порошок – сополимер винилхлорида с бутакрилатом с присадкой из двуокиси титана. Готовят тесто, добавляя диоктифталат. Материал отечественный, называется Эладент -100 или ПМ-01, используется для изготовления прокладок, двойных протезов.

Силикон

Полимер состоит из 3000-10000 силановых звеньев и относится к кислородосодержащим кремнеорганическим соединениям. Материал абсолютно нетоксичен для человека. Зубной протез из него не травмирует полость, отлично прилегает и используется только как базисная прокладка под зубы из твердого акрилата. Из эластомера готовят прокладку по месту установки. Съёмные протезы из силикона удобно устанавливать, они неотличимы от естественного зубного ряда, но требуют частой замены – изнашиваются. Кроме того, нагрузка на здоровые зубы увеличивается, материал обладает сильными амортизирующими свойствами. **Силиконовые полимерные материалы в стоматологии** известны под названиями Ортосил, Моллосил, Моллопласт-Б.

Фторкаучуки, полифосфазеновые флюорэластомеры

Рассматриваемый эластомер лишен недостатков обычного каучука – слабой амортизации и короткого срока эксплуатации протеза. Материал надежно соединяет жесткие части, не вбирает запахов и не подлежит быстрому износу. Торговое название состава Новус, поставляется пластинами, ламинированными в пленку, хранится в холодильнике.