



УДК 539
ББК 30

ДОПИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ ПОЛИМЕРЫ – НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СТОМАТОЛОГИИ

И.В. Запороцкова, С.В. Дмитриенко, Н.Н. Климова, А.Н. Крутойяров, А.С. Горобченко

Рассмотрена возможность создания нового композиционного полимерного материала на основе быстротвердеющей пластмассы «Карбодент», используемой в стоматологической практике, при армировании ее углеродными нанотрубками. Рассмотрены особенности состава карбодента, способы создания полимерных композитов путем допирования их углеродными нанотрубками, приведены результаты измерения прочностных характеристик полученных новых полимерных материалов. Сделаны выводы о целесообразности использования созданных материалов для нужд стоматологии.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, полимеры, карбодент, допирование, армирование, микротвердость.

Введение

Быстротвердеющие пластмассы широко применяются в клинике стоматологии для перебазировки (исправления) протезов, починки протезов, изготовления ортодонтических аппаратов (капп, шин), временных протезов, индивидуальных оттисковых ложек. Прочное место занимают быстротвердеющие пластмассы также среди пломбирочных материалов.

Пластмассы холодного отверждения имеют ряд преимуществ перед пластмассами горячего отверждения. Технология переработки быстротвердеющих пластмасс проще, не требует оборудования для нагрева, меньше изменение размеров изделия, меньше остаточные напряжения в изделиях, починка аппарата может быть выполнена быстро в присутствии пациента. Основным фактором, искажающим форму и размеры аппарата или протеза, является не полимеризационная усадка, а возникающая при охлаждении термическая усадка, которая для быстротвердеющих пластмасс не наблюдается. Поэтому изделия

получаются более точными и лучше фиксируются в полости рта, более гибкие.

Вместе с тем полимеризация быстротвердеющих пластмасс сопровождается меньшей конверсией мономера, поэтому они содержат большее количество остаточного мономера (в 5–10 раз больше по сравнению с пластмассами горячего отверждения) [1; 8]. Это приводит к выщелачиванию мономера с поверхности изделия, более быстрому старению полимера и снижению прочностных характеристик, что негативно отражается на сроке службы ортодонтического аппарата. Установлено, что срок службы ортодонтического аппарата из быстротвердеющей пластмассы меньше продолжительности активного ортодонтического лечения [7]. На сегодняшний день распространен метод армирования пластмасс с помощью металлической сетки, проволоки из медицинской нержавеющей стали. Однако это не единственный способ улучшения характеристик полимеров. Особые ожидания связывают с использованием уникальных углеродных наноматериалов – углеродных нанотрубок [2; 4; 5; 9]. Углеродные нанотрубки (УНТ), обладающие, как известно, рекордными механическими характеристиками, рассматриваются многими авторами [10; 11; 12] как эффективное средство повышения прочностных свойств композит-

у Запороцкова И.В., Дмитриенко С.В., Климова Н.Н., Крутойяров А.Н., Горобченко А.С., 2012

ных полимерных материалов. Для реализации этой возможности необходимо добиться хорошего сопряжения между поверхностью УНТ и полимерной матрицей. Это обеспечивает эффективную передачу нагрузки от полимерного материала нанотрубке и в конечном счете приводит к повышению прочностных характеристик и улучшению их эксплуатационных свойств. В работе И.В. Запороцковой [3] представлены результаты исследования особенностей взаимодействия однослойных углеродных нанотрубок с мономерами полиэтилена, полипропилена и поливинилхлорида и доказана возможность создания устойчивых комплексов на их основе. Одним из ожидаемых свойств пластмасс, допированных углеродными нанотрубками, является увеличение их прочности при сохранении требуемой пластичности. Именно поэтому целью выполненного исследования явилось установление возможности допирования быстротвердеющих пластмасс, применяемых в стоматологии, углеродным наноматериалом и изучение некоторых свойств полученных композитов. В доступных нам литературных источниках мы не встретили данные по использованию наночастиц в качестве усиления прочности быстротвердеющих пластмасс.

В связи с вышеизложенным целью настоящего исследования явилось создание нового допированного материала (полимера) на основе быстротвердеющей пластмассы «Карбодент» [6].

1. Краткая характеристика сложного полимерного материала «Карбодент»

Карбодент – композиционный пломбирочный материал на основе акриловых сополимеров [6]. Он представляет собой акриловую композицию типа «порошок – жидкость» с наполнителем, отвердевающую при комнатной температуре. Порошок карбодента, помимо тройного сополимера метилметакрилата, бутилметакрилата и метакриловой кислоты, содержит около 40 % минерального наполнителя – кварца, а также оксид цинка и пероксид бензоила. Жидкость карбодента – метилметакрилат, содержащий аддукт эпоксидной смолы и метакриловой кислоты, диметилпа-

ратолуидин, стабилизатор и антистаритель. Рассмотрим основные полимерные составляющие карбодента с целью определения возможности армирования данного стоматологического материала углеродными нанотрубками для создания нового полимерного композита, обладающего повышенными эксплуатационными характеристиками.

Метилметакрилат (ММА) – сложный метиловый эфир метакриловой кислоты; бесцветная, маслянистая жидкость с ароматическим запахом, легко испаряется и воспламеняется. Температура кипения – 100,3 °С, в водных растворах понижается до 83 °С. Плотность – 0,935 г/см³. Химическая формула метилметакрилата: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$. Более 50 % производимого метилметакрилата используется для получения акриловых полимеров. В форме полиметилметакрилата и других смол он применяется главным образом в виде листов пластика, порошков для литья и формовки, поверхностных покрытий, эмульсионных полимеров, волокон, чернил и пленок. Метилметакрилат также применяется в производстве материалов, известных под названием плексигласа или люцита. Они используются в зубных протезах, твердых контактных линзах, и клеях. N-бутилметакрилат используется в качестве мономера для смол, сольвентных покрытий, клеев и присадок к маслам, а также входит в состав эмульсий для аппретирования тканей, кожи и бумаги, применяется в производстве контактных линз.

Бутилметакрилаты – бутиловые эфиры метакриловой кислоты; химическая формула: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_4\text{H}_9$, бесцветные жидкости с неприятным резким запахом. Хорошо растворимы в органических растворителях, практически нерастворимы в воде. Бутилметакрилаты – мономеры для получения полибутилметакрилатов, а также различных сополимеров.

Метакриловая кислота – метилпропеновая кислота; химическая формула: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$, бесцветная жидкость с резким запахом; температура плавления 16 °С, температура кипения 162–163 °С, растворима в воде и органических растворителях (в спиртах, эфирах, кетонах находится в мономерном состоянии, в углеводородах – в виде димера). При хранении полимеризуется.

Итак, полимерный состав сложной стоматологической пластмассы «Карбодент» позволяет рассмотреть вопрос о возможности армирования данного материала углеродными нанотрубками при возникновении взаимодействия между ними и отдельными составляющими рассматриваемой пластмассы.

2. Приготовление полимерных композитов, армированных углеродными нанотрубками

Приготовление полимерных композитов может происходить на основе двух принципов: растворения нанотрубок в матрице полимера и ковалентного встраивания нанотрубки в молекулы полимера.

Растворение нанотрубок в матрице полимера можно осуществлять тремя способами [5]:

1. Диспергирование нанотрубок в растворителе полимера. После диспергирования в коллоиде растворяется сам полимер. Затем растворитель отгоняется таким образом, чтобы не происходила коагуляция нанотрубок (для этого при испарении в жидкости не должны появляться пузыри). Обычно растворитель испаряют естественным методом в работающей ультразвуковой ванночке с теплой водой под вытяжкой либо в водяной бане. После отгонки большей части растворителя оставшуюся смесь можно вакуумировать для отгонки оставшегося растворителя. К недостаткам описанного способа можно отнести неполное удаление растворителя и нарушение исходной структуры полимера.

2. Диспергирование нанотрубок в самом полимере. Этот метод применим лишь к полимерам с низкой вязкостью либо растворам полимеров. Диспергирование нанотрубок в полимере осуществляется ультразвуком, после чего он отверждается.

3. Для полимеров, отверждаемых специальным веществом – отвердителем, имеет место особый способ. В таком методе углеродные нанотрубки диспергируются именно в отвердителе, а затем дисперсия смешивается с отверждаемым полимером, для лучшей однородности распределения углеродных нанотрубок слегка подогретым до температуры чуть выше температуры размягчения. Главная сложность этого метода – быстрое и однородное распределение отвердителя по полимеру, которое осложняется процессом отверждения полимера, следствием чего является меньшая скорость диффузии смеси нанотрубок с отвердителем. Это ведет к неоднородному распределению нанотрубок в полимере и, следовательно, неоднородному распределению свойств самого полимера по объему. Однако данный способ чрезвычайно важен для присадки нанотрубок к вязким полимерам, когда контакт полимера с растворителем нежелателен.

Ковалентное встраивание нанотрубки в полимер является очень многообещающим методом упрочнения полимеров, поскольку частью молекулы полимера является структура, имеющая прочность порядка 45 ГПа на разрыв. В таком случае полимер получают реакцией поликонденсации функционализированных нанотрубок со связующим веществом. Примером такой реакции может служить реакция поликонденсации нанотрубок, функционализированных фенолом с формальдегидом (рис. 1). В результате этой реакции получается фенолформальдегидная смола на основе углеродных нанотрубок.

Аналогичным способом проходит реакция полимеризации стирола, где нанотрубки имеют на своих дефектах стироловые функциональные группы и встраиваются в полимер, увеличивая его прочность (см. рис. 2).

В работе И.В. Запороцковой [3] представлены результаты теоретических расче-

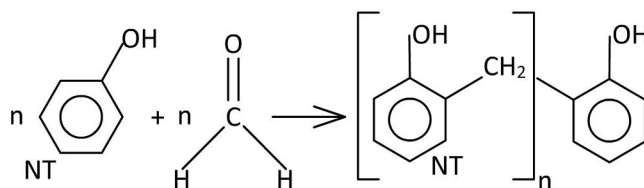


Рис. 1. Схема реакции поликонденсации нанотрубок, функционализированных фенолом с формальдегидом

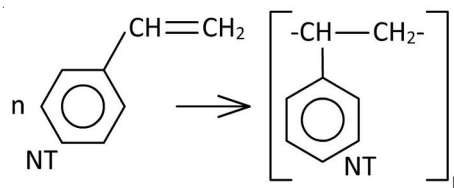


Рис. 2. Схема реакции полимеризации стирола при использовании нанотрубок

тов адсорбционного взаимодействия углеродных нанотрубок малого диаметра с некоторыми мономерами, приводящего (в первом приближении) к ковалентному встраиванию нанотрубок в полимерную матрицу выбранного типа. Доказанная возможность адсорбционного взаимодействия позволила аппроксимировать полученные результаты для обоснования использования метода для армирования стоматологического полимерного материала «Карбодент».

Можно предложить использование углеродных нанотрубок для армирования и путем добавления их в жидкость карбодента. Углеродные нанотрубки в жидкостях могут быть получены как в виде коллоидных дисперсий, так и молекулярного раствора. Коллоидные дисперсии могут быть получены с помощью ультразвука. Если жидкость, в которой растворяют нанотрубки, очень вязкая, то необходимо найти второй растворитель, который должен уменьшать вязкость первого, и растворить в нем нанотрубки, после чего смешать его коллоид с первым растворителем. После такого смешения второй растворитель обычно удаляется.

Для получения стабильных растворов нанотрубок к ним обычно прививают функциональные группы или растворяют в поверхностно-активных веществах. При прививке функциональных групп между ними и растворителями образуются водородные, ионные, или координационные, связи, что и приводит к образованию стабильного раствора нанотрубок. Механизм растворения углеродных нанотрубок в простейшем представлении определяется гидрофобными силами связи между гидрофобным хвостом молекулы поверхностно-активного вещества и поверхностью трубки. При этом гидрофильные концы молекул формируют внешнюю компактную цилиндрическую оболочку мицеллы, обеспечивая ее растворение в воде.

3. Некоторые результаты исследования композитов на основе полимера «Карбодент», армированного углеродными нанотрубками

Опираясь на результаты предварительных исследований, доказавших возможность взаимодействия углеродных нанотрубок с полимерами, и используя методы приготовления полимерных композитов, армированных УНТ, описанные в п. 2 (способ внесения нанотрубок в порошок карбодента), нами были изготовлены новые полимерные материалы на основе выбранной быстротвердеющей пластмассы с различным содержанием углеродных нанотрубок.

Были получены материалы состава «Карбодент-УНТ» при содержании углеродных нанотрубок 0,005 %, 0,01 %, 0,02 % и 0,03 % от общей массы полимера. Использованы УНТ, полученные методом каталитического пиролиза на установке CVDomna по методикам, описанным в работе И.В. Запороцковой [5]. На рисунке 3 представлены фотографии композитных полимеров, армированных углеродными нанотрубками в разных процентных соотношениях.

Как видно из рисунка 3, при увеличении процентного содержания УНТ в объеме полимера-основы, изменяется цвет композита, что уменьшает привлекательность материала для использования его в качестве пломбового материала в стоматологии. Поэтому следующим этапом исследований было определение прочностных характеристик созданных материалов, определяющих ценность стоматологических пластмасс.

Была измерена микротвердость образцов с различным содержанием углеродных нанотрубок и выполнено сравнение этой характеристики с микротвердостью пластмасс-

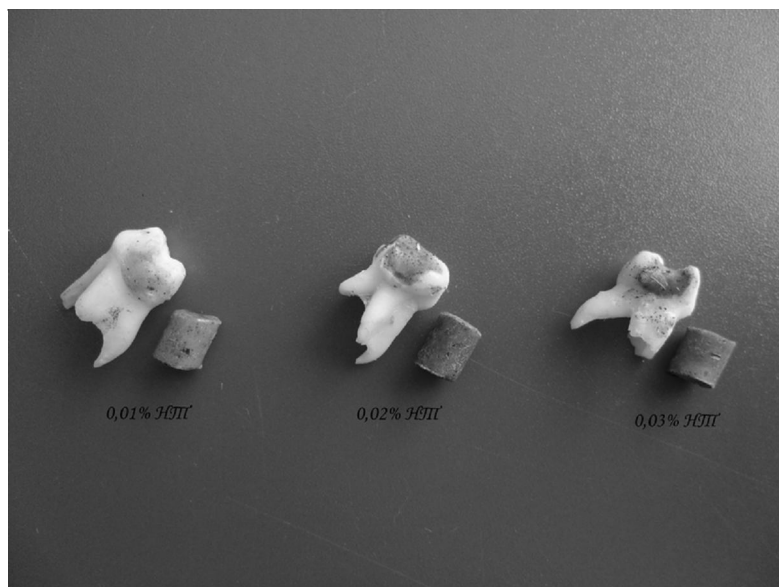


Рис. 3. Вид полимерного композитного материала на основе пластмассы «Карбодент» и пломбы, изготовленные из этого материала

сы «Карбодент». Исследования выполнялись с использованием микротвердомера ПМТ-3 с алмазным индентором. В качестве индентора использована четырехгранная алмазная пирамида Виккерса с ромбическим основанием с углом между гранями при вершине 136° алмазный индентор размером 60 микрон вдавливался в образец под действием статической нагрузки 6 Н. В результате пластической деформации на поверхности объекта возникали отпечатки, имеющие форму четырехгранной пирамидки, со стабильными параметрами. Измерялась диагональ отпечатка для каждого образца с различным процентным содержанием углеродных нанотрубок и определялись значения микротвердости. Результаты измерений представлены в таблице и в графическом виде на рисунке 4.

Заключение

Анализ результатов измерения микротвердости позволил сделать вывод о том, что даже

незначительное допирование углеродных нанотрубок в общий объем полимерной матрицы карбодента (0,005 %) практически в 2 раза увеличивает прочность материала. Это обеспечивает существенное улучшение эксплуатационных характеристик стоматологической пластмассы без критического ухудшения его цветовой характеристики. Композитные армированные углеродными нанотрубками полимеры такого состава могут быть рекомендованы к использованию не только в практике ортодонтии, но и в общестоматологической практике для создания высокопрочных пломб. Большое содержание УНТ приводит к увеличению микротвердости композита в 15 раз по сравнению с недопированным материалом «Карбодент». Подобные полимерные системы целесообразно применять для создания протезов, изготовления ортодонтических аппаратов, временных протезов, индивидуальных оттисковых ложек, где прочностная характеристика материала гораздо важнее по сравнению с недостатками цветовой характеристики.

Значения микротвердости композитных полимерных образцов на основе пластмассы «Карбодент» при разных процентных соотношениях углеродных нанотрубок в образцах

% УНТ	0,00	0,005	0,01	0,02	0,03
Микротвердость, кГ/мм ²	34,37	60,250	56,47	125,00	193,25

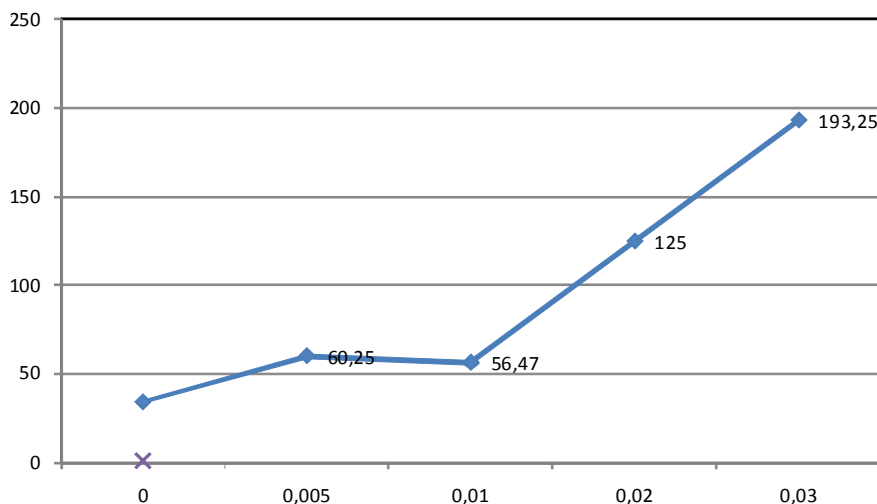


Рис. 4. График зависимости микротвердости пломбировочного материала (кГ/мм²) от процентного содержания нанотрубок

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брель, А. К. Полимерные материалы в клинической стоматологии / А. К. Брель, С. В. Дмитриенко, О. О. Копляревская. – Волгоград : Бланк, 2006. – 222 с.
2. Дьячков, П. Н. Электронные свойства и применение нанотрубок / П. Н. Дьячков. – М. : БИНОМ, 2010. – 488 с.
3. Запороцкова, И. В. Исследование взаимодействия некоторых полимеров и углеродных нанотрубок / И. В. Запороцкова, А. А. Крутояров, Н. В. Крутоярова // Вестн. Волгогр. гос. ун-та. Сер. 10, Инновационная деятельность. – 2011. – № 5. – С. 152–158.
4. Запороцкова, И. В. Перспективные наноматериалы на основе углерода / И. В. Запороцкова, Л. В. Кожитов, В. В. Козлов // Вестн. Волгогр. гос. ун-та. Сер. 10, Инновационная деятельность. – 2009–2010. – № 4. – С. 63–85.
5. Запороцкова, И. В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства / И. В. Запороцкова. – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2009. – 490 с.
6. Композиционные пломбировочные материалы / В. И. Лукьяненко [и др.]. – Л. : Медицина, 1988. – 160 с.
7. Основы протетической стоматологии детского возраста / Л. С. Персин [и др.]. – М. : ФГОУ «ВУНМЦ Росздрава», 2008. – 192 с.
8. Трезубов, В. Н. Ортопедическая стоматология. Прикладное материаловедение : учебник для медицинских вузов / В. Н. Трезубов, М. З. Штейнгатт, Л. М. Мишнев ; под ред. проф. В. Н. Трезубова. – СПб. : Специальная литература, 1999. – 234 с.
9. Dresselhaus, M. S. Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and application / M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris. – Springer-Verlag, 2000. – 464 p.
10. Functionalization of Carbon Nanotubes through Free Radical Reaction / Guo Guiquan [et al.] // Progress in Chemistry. – 2009. – Vol. 21, iss. 10. – P. 2084–2092.
11. Preparation of composite materials on the basis of polyvinyl chloride and nanomodifiers / M. S. Belov [et al.] // Russian journal of applied chemistry. – 2011. – Vol. 84, № 12. – P. 2148–2151.
12. Single-Walled Carbon Nanotubes Functionalized with High Bonding Density of Polymer Layers and Enhanced Mechanical Properties of Composites / Xie Long [et al.] // Macromolecules. – 2007. – Vol. 40. – P. 3296.

THE POLYMERS FILLED WITH CARBON NANOTUBES AS NEW MATERIALS IN STOMATOLOGY

I.V. Zaporotskova, S.V. Dmitrienko, N.N. Klimova, A.N. Krutoyarov, A.S. Gorobchenko

The opportunity of creation of a new composite polymeric material is considered on the basis of rapid-setting plastic “Carbodont”, used in dentistry practice at reinforcement by its by carbon nanotubes. The features of carbodont, how to create polymer composites by carbon nanotubes dopiring of their, the results of measuring the strength characteristics of new polymer materials are given. The conclusions about expediency of use of the created materials for needs of dentistry are made.

Key words: *carbon nanotubes, polymers, carbodont, dopiring, reinforcement, microhardness.*