

УДК 544.35:616-77

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА БАЗИСНЫХ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И УСТОЙЧИВОСТЬ К ВНЕШНИМ СРЕДАМ

¹Белоконова Н.А., ¹Костров Я.В., ¹Жолудев С.Е., ²Вшивков С.А., ²Галяс А.Г.

¹Уральский государственный медицинский университет,

Екатеринбург, e-mail: yakostrov@yandex.ru;

²Уральский федеральный университет, Екатеринбург, e-mail: sergey.vshivkov@urfu.ru

Одним из отрицательных свойств базисных материалов является содержание в готовом продукте – зубном протезе – непрореагировавших низкомолекулярных органических соединений, которые могут быть вымываемыми и невымываемыми. Содержание низкомолекулярных органических примесей влияет на механические и биологические свойства базисных материалов. В статье проведено изучение влияния отмывочных растворов на извлечение низкомолекулярных органических примесей из базисной пластмассы «Фторакс». Для исследований были приготовлены 3 группы образцов диаметром 50 мм, толщиной 0,6 мм согласно ГОСТ – 51889-2002 (ISO 1567-99), которые отличались соотношением порошка и жидкости: 2:1; 2:0,9; 2:1.1. Образцы пластмассы «Фторакс» погружали в дистиллированную воду, 0,9%-ный раствор хлорида натрия, 0,9%-ный раствор хлорида кальция и модельный раствор слюны. Установлено, что в качестве критерия для оценки свойств базисных стоматологических полимерных материалов можно использовать величину их температуры стеклования, анализ термомеханических свойств образцов по температуре стеклования, определенной термомеханическим методом.

Ключевые слова: базисные пластмассы, Фторакс, остаточный мономер, стеклование, термомеханические свойства

EFFECT OF BASIC STOMATOLOGICAL POLYMERS ON THEIR THERMOMECHANICAL PROPERTIES AND RESISTANCE TO EXTERNAL ENVIRONMENTS

¹Belokonova N.A., ¹Kostrov Ya.V., ¹Zholudev S.E., ²Vshivkov S.A., ²Galyas A.G.

¹Ural State Medical University, Ekaterinburg, e-mail: yakostrov@yandex.ru;

²Ural Federal University, Ekaterinburg, e-mail: sergey.vshivkov@urfu.ru

One of the negative properties of the basic stomatological materials is the substance in the finished product – the denture – unreacted low molecular weight organic compounds that can be washed and non-washed. The content of low molecular weight organic impurities affect the mechanical and biological properties of the underlying materials. In the article studied the influence of washout solutions for the extraction of low molecular weight organic impurities from base resins «Ftoraks». For research were prepared 3 groups of samples with a diameter of 50 mm and a thickness of 0.6 mm according to GOST – 51889-2002 (ISO 1567-99), which are distinguished by the ratio of powder:liquid: 2:1; 2:0,9; 2:1.1. Samples of plastic «Ftoraks» were immersed in distilled water, 0,9% solution of sodium chloride, 0,9% solution of calcium chloride and a model solution of saliva. It is established that as a criterion of evaluation of basic properties of dental polymeric materials can be used for the analysis of thermomechanical properties of samples at the glass transition temperature.

Keywords: base plastics, Ftoraks, residual monomer, glass transition, thermomechanical properties

Современные базисные материалы – малорастворимые в водной среде соединения. Однако в большом количестве научных работ доказывается негативное влияние на состояние здоровья пациентов веществ, которые выделяются из материалов [1, 3–6, 8]. Технические требования к качеству и методам испытаний полимерных материалов для базисов зубных протезов изложены в ГОСТ Р 51889-2002 [2] и регламентируют содержание остаточного мономера метилакрилата, которое определяется хроматографическим методом после предварительной экстракции образцов в ацетоне или метаноле. В работе [6] авторы предлагают промывать не менее суток

в проточной воде протезы на основе нейлона в связи с тем, что в водной вытяжке содержание формальдегида превышает нормативное значение в 6,9 раза.

Безусловно, в инструкции по синтезу полимерного материала учтены требования ГОСТ Р 51889-2002, и содержание остаточного мономера в готовом изделии не должно превышать установленных нормативных значений. В то же время очевидно, что в процессе взаимодействия материала со средой могут выделяться соединения, которые не нормируются в ГОСТ Р 51889-2002. В этой связи необходимы обобщенные критерии оценки качества изготовленных зубных протезов.

Цель работы – экспериментально исследовать термомеханические свойства образцов базисного стоматологического полимера «Фторакс», приготовленных при различных соотношениях компонентов – порошка (Т) и жидкости (Ж) в различных пропорциях (в пределах допустимых значений) до и после взаимодействия с отмывочными растворами различного состава.

Материалы и методы исследования

На базе зуботехнической лаборатории стоматологической поликлиники УГМУ были изготовлены пластмассовые определенной массы образцы марки «Фторакс» – диаметром 50 мм, толщиной 0,6 мм согласно ГОСТу [2] с соотношением компонентов 2:1 – № 1 (1); № 1 (2); 2:0,9 – № 0,9 (1); № 0,9 (2); 2:1,1 – № 1,1 (1). Образцы погружали: в дистиллированную воду, 0,9% раствор хлорида натрия, 0,9% раствор хлорида кальция и модельный раствор слюны, состав которого приведен в табл. 1.

ИК-Фурье Nicolet 6700 спектрометра в области волновых чисел 4000–500 см⁻¹. Спектры определяли на отражение света. Термомеханические исследования проводили с помощью прибора TMA 202 Netzsch в диапазоне температур 20–250°C. Условия измерений приведены в табл. 2.

Термомеханические кривые получали для образцов до и после их взаимодействия с водными средами различного состава. По термомеханическим кривым определяли температуру стеклования (Тс). Температура стеклования – это температура, при которой аморфный полимер из высокоэластичного состояния переходит в стеклообразное состояние. Чем выше температура стеклования, тем меньше низкомолекулярных примесей содержит образец [7].

Результаты исследования и их обсуждение

В табл. 3 приведены результаты экспериментов.

Из данных табл. 3 следует:

– электропроводность водных систем увеличивается по сравнению

Таблица 1

Состав модельного раствора слюны

Компонент	Формула	Концентрация, г/л
Роданид калия	KSCN	0,5170
Бикарбонат натрия	NaHCO ₃	1,2530
Хлорид калия	KCl	1,4710
Дигидрофосфат натрия	NaH ₂ PO ₄ · 2H ₂ O	0,1878
Молочная кислота	C ₃ H ₆ O ₃	0,9000
Физико-химические свойства	pH = 6,60 α = 3,86 мСм/см В _к = 3,18 ммоль/л · В _о = 1,5 ммоль/л	

Объем каждого раствора, в который погружался образец, составлял 30 мл. Через 24 часа измеряли электропроводность растворов (с помощью кондуктометра «Анион 7020») и концентрацию веществ в водной среде (с использованием осмометра криоскопического медицинского ОСКР-1М).

Таблица 2

Условия определения термомеханических кривых

Параметр	Значение
Режим	Пенетрация
Диаметр индентора	3,94 мм
Диаметр образца	8–9 мм
Толщина образца	1–3 мм
Величина нагрузки	5 сН
Действие нагрузки во времени	Постоянная
Скорость нагрева	2 К/мин
Среда	Азот, 50 мл/мин

Обзорные ИК-спектры НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) образцов записывали на кафедре высокомолекулярных соединений УрФУ с помощью

с электропроводностью дистиллированной воды (№ 1–4). Это свидетельствует о том, что примеси, которые вымываются из твердых образцов акрилового полимера, являются электролитами. Наименьшее возрастание электропроводности раствора наблюдается после его взаимодействия с образцом, приготовленным при соотношении компонентов 2:1.

– плотность растворов после взаимодействия с образцами увеличилась, что свидетельствует об извлечении веществ из полимера. Однако концентрацию веществ в растворе не удалось измерить методом осмометрии;

– электропроводность МРС после взаимодействия с образцами увеличивается, концентрация веществ в растворе и плотность растворов незначительно снижаются;

Таблица 3

Электропроводность, плотность и концентрация водных вытяжек из образцов, изготовленных при разном соотношении компонентов (Т:Ж)

№ п/п	Образец Т:Ж	Раствор	Электропроводность, мкСм/см (мСм/см)	Плотность, г/мл	Концентрация, ммоль/кг
1		H ₂ O	2,1 мкСм/см	0,9967	0
2	2:0,9	H ₂ O	44,5 мкСм/см	0,9992	0
3	2:1,0	H ₂ O	9,7 мкСм/см	1,0019	0
4	2:1,1	H ₂ O	70,2 мкСм/см	1,0035	0
5		MPC	3,78 мСм	1,0045	78
6	2:0,9	MPC	3,94 мСм	1,0025	77
7	2:1,0	MPC	4,0 мСм	0,9997	76
8	2:1,1	MPC	3,97 мСм	1,0020	76
9		NaCl	13,0 мСм	1,0112	278
10	2:0,9	NaCl	13,7 мСм	1,0060	286
11	2:1,0	NaCl	13,2 мСм	1,0059	282
12	2:1,1	NaCl	13,3 мСм	1,0047	275
13		CaCl ₂	15,0 мСм	1,0108	189
14	2:0,9	CaCl ₂	16,8 мСм	1,0029	197
15	2:1,0	CaCl ₂	17,2 мСм	1,0069	200
16	2:1,1	CaCl ₂	17,2 мСм	1,0083	197

– концентрация веществ в растворе и электропроводность 0,9% раствора хлорида натрия после взаимодействия с образцами увеличивается незначительно, а плотность растворов снижается. Это может быть связано с сорбцией хлорида натрия образцом;

– концентрация веществ в растворе и электропроводность 0,9% раствора хлорида кальция после взаимодействия с об-

разцами увеличивается более существенно, чем после взаимодействия с 0,9% раствором хлорида натрия, а плотность растворов также снижается. Это можно объяснить сорбцией веществ из раствора образцом.

ИК-спектры водных растворов, полученных после контакта дистиллированной воды с образцами с соотношением исходных компонентов 2:0,9; 2:1; 2:1,1, приведены на рис. 1.

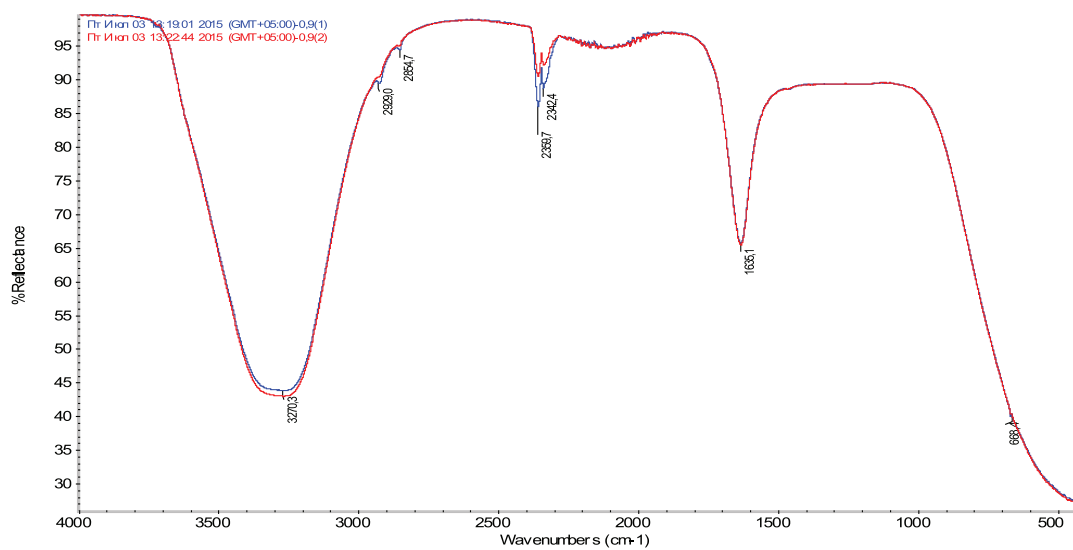


Рис. 1. ИК-спектры водных растворов веществ, вымытых из этих образцов с соотношением исходных компонентов 2:0,9

Из рис. 1 видно, что спектры двух параллелей образца «0,9» качественно совпадают, однако интенсивности полос образца «0,9 (1)» в диапазонах 2340–2360 и 2840–2945 cm^{-1} (валентные колебания в группах CH_3 и CH_2) больше, в сравнении со спектром образца «0,9 (2)». Во всех спектрах идентифицируются полосы, характерные для ИК-спектра воды, что подтверждается сравнением с библиотечными данными. Интенсивности широкой полосы с максимумом в области валентных колебаний О-Н-связей при 3200–3400 cm^{-1} и небольших пиков, характерных для спектров алифатических углеводородов, около 2929 и 2855 cm^{-1} (связанных соответственно с асимметричными и симметричными валентными колебаниями С-Н-связей в метиленовых группах) изменяются антибатно в ряду 0,9 (1) – 1 (1) – 1,1 интенсивность полосы в этом ряду возрастает, а пиков – убывает. Из этого можно предположить уменьшение концентрации органического вещества в растворе.

Из анализа ИК-спектров исходного материала следует, что частоты полос 2989; 2984; 2919 и 2849 cm^{-1} отвечают валентным колебаниям групп CH_3 и CH_2 , 1780 cm^{-1} – колебаниям С=О групп, 1141–1260 cm^{-1} и 839, 668, 657 – колебаниям С-Ф групп. Это согласуется с литературными данными о химическом строении «Фторакса», который получается сополимеризацией фторсодержащих акриловых мономеров.

Сравнение спектров образцов с библиотечными данными однозначно показывает, что основным компонентом в составе всех образцов является полиметилметакрилат: степень соответствия – более 95%. В пробах отсутствуют примеси этилметакрилата и метилметакрилата, поскольку в спектре образцов не наблюдаются полосы вблизи 3430 cm^{-1} , при 3105 cm^{-1} , в интервалах 1640–1580 и 580–690 cm^{-1} . По тем же причинам можно исключить присутствие дибутилфталата. Принципиальные отличия спектра диоксида титана от спектров пробы и полимера подтверждают отсутствие в образцах TiO_2 . Гидрохинон проявляет себя в спектре рядом характеристических полос: с максимумом 3320 cm^{-1} , полосы 1856; 1606 и 1626 cm^{-1} , группа полос в интервале 495–625 cm^{-1} . В исследованных образцах гидрохинона нет, так как не наблюдаются характеристические полосы (рис. 2).

Анализ спектров образцов с соотношением компонентов 2:0,9; 2:1 и 2:1,1 в совмещенных координатах (рис. 2) позволяет констатировать: интенсивность полос 2849,3 и 2922,9 cm^{-1} убывает в ряду 2:0,9 > 2:1 > 2:1,1. Полосы в этом спектральном диапазоне характерны для спектров алифатических углеводородов и отражают колебания связей С-Н в группах CH_3 и CH_2 .

В табл. 4 приведена температура стеклования образцов до и после контакта с низкомолекулярными жидкостями.

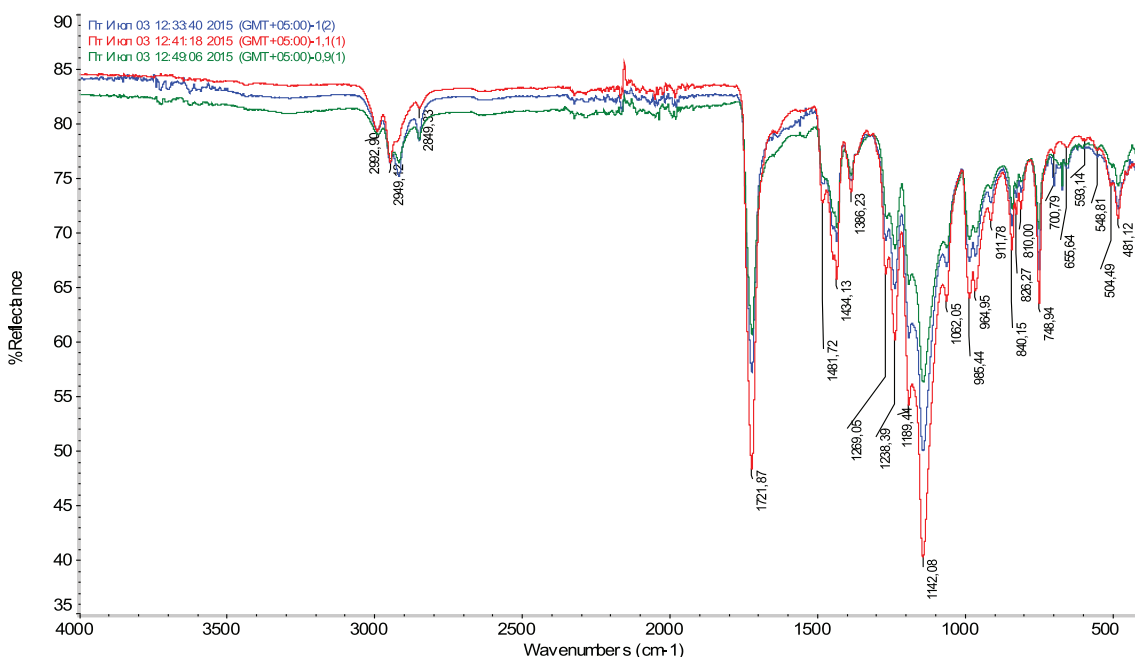


Рис. 2. ИК-спектры образцов «0,9 (1)», «1 (2)» и «1,1» в совмещенных координатах

Таблица 4

Результаты определения температуры стеклования образцов до и после взаимодействия образцов с водными средами разного состава

Образец Т:Ж	Температура стеклования (T _с), °C (±0,5 °C)				
	Образцы без отмывки	Дистиллированная вода	0,9% NaCl	0,9%CaCl ₂	МРС
2:0,9	109	119	118,5	121	119
2:1	112	120	120	120	119
2:1,1	100	101	113	102	103

Разные величины T_с образцов, приготовленных при разном соотношении компонентов, могут свидетельствовать о разном содержании низкомолекулярных органических примесей в образцах [7]. Минимальное содержание органических примесей в образце, приготовленном при соотношении Т:Ж = 2:1, максимальное – в образце, приготовленном при соотношении Т:Ж = 2:1,1.

Из данных, представленных в табл. 4, следует, что образец, приготовленный с соотношением компонента Т:Ж = 2:1, может быть эффективно отмыт в дистиллированной воде и состав раствора не влияет на конечный результат (за исключением модельного раствора слюны). Образец, приготовленный при соотношении Т:Ж = 2:0,9, может быть эффективно отмыт в растворе с большей ионной силой – 0,9% раствор хлорида кальция. Образец, приготовленный при соотношении Т:Ж = 2:1,1, содержит большое количество примесей, которые не выделяются в вышеперечисленные растворы.

Выводы

1. Выделение из образцов непрореагировавших органических соединений в водную среду зависит от соотношения Т:Ж, при котором приготовлен образец, и от состава водной среды, с которой он взаимодействует. Образец, приготовленный с соотношением компонента Т:Ж = 2:1, может быть эффективно отмыт дистиллированной водой. Образец, приготовленный при соотношении Т:Ж = 2:0,9, может быть эффективно отмыт в 0,9% растворе хлорида кальция. Образец, приготовленный при соотношении Т:Ж = 2:1,1, не может быть эффективно отмыт ни в дистиллированной воде, ни в 0,9% растворах солей натрия или кальция.

2. Оценить количество вымытых нелетучих веществ из полимера, при использовании в качестве отмывочного раствора дистиллированной воды, можно по изменению плотности раствора. При использовании в качестве отмывочного раствора 0,9% раствора хлорида кальция качественно оценить отмывку образца (или изделия) можно

по относительному изменению электропроводимости или концентрации веществ, измеренной методом осмометрии.

3. При использовании в качестве отмывочного раствора 0,9% раствора хлорида натрия или МРС оценить эффективность отмывки образца (или изделия) можно только по анализу термомеханических свойств образца (или изделия) т.е. по определению температуры стеклования.

4. В качестве критерия оценки свойств базисных стоматологических полимерных материалов можно использовать температуру стеклования изделий или образцов, определенную термомеханическим методом.

Список литературы

1. Альтер Ю.М. Полиуретановый базисный материал «Пенталу» и модифицированные композиции полиуретана: сравнительная оценка физико-механических свойств / Ю.М. Альтер, А.-М.П. Такчук, И.Я. Поюровская, Т.Ф. Сутугина, М.Ю. Огородников // *Стоматология*. – 2013. – № 1. – С. 9–13.
2. ГОСТ Р 51889-2002 (ИСО 1567-99). Материалы полимерные для базисов зубных протезов. Технические требования. Методы испытаний. – М.: Госстандарт России, 2002. – 20 с.
3. Жолудев С.Е. Особенности протезирования полными съемными протезами и адаптации к ним у лиц пожилого и старческого возраста // *Уральский медицинский журнал*. – 2012. – № 8. – С. 31–35.
4. Караков К.Г. Принципы профилактики и лечения различных видов непереносимости акриловой пластмассы // *Актуальные проблемы стоматологии: XXXV научно-практическая конференция стоматологов Ставропольского края*. – Ставрополь, 2004. – С. 235–238.
5. Садыков М.И. Сравнительная оценка биосовместимости базисных пластмасс / М.И. Садыков, А.Г. Нугуманов, Э.М. Гильмияров, О.А. Кизирова // *Врач-аспирант*. – 2011. – № 4.4 (47). – С. 633–638.
6. Серебров Д.В, Коваленко О.И. Сравнительная характеристика по санитарно-химическим показателям базисных материалов для изготовления съемных протезов / Д.В.Серебров, О.И. Коваленко // *Образование, наука, практика в стоматологии» по объединенной тематике «3D-технологии»*. Новое развитие стоматологии, 3D – «Думать, действовать, достигать»: сб. тр. 7-й Всерос. науч.-практ. конф. 8-12 февр. 2010, Москва. – М., 2010. – С. 102–103.
7. Тагер А.А. Физикохимия полимеров / под ред. А.А. Аскадского. – М.: Научный мир, 2007. – 574 с.
8. Шемонаев В.И. Методика мониторинга адаптации пациентов к съемным стоматологическим конструкциям / В.И. Шемонаев, А.А. Малолеткова // *Современный взгляд на болезни внутренних органов и полиморбидность: матер. междунар. науч.-практ. конф.* – Белгород: ИПК НИУ БелГУ, 2011. – С. 164–166.