

УДК: 616-77:615.46

Влияние различных факторов на свойства базисного стоматологического полимерного материала

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

¹ ГБОУ ВПО «Уральский государственный медицинский университет» Минздрава России, г. Екатеринбург, Российская Федерация

² Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Российская Федерация

Аннотация. Статья посвящена анализу влияния различных факторов на свойства базисного материала «Фторакс», используемого для изготовления полных и частичных съемных пластинчатых протезов. Исследования были проведены на базе зуботехнической лаборатории стоматологической поликлиники УГМУ и кафедры высокомолекулярных соединений УрФУ. Обнаружено значительное влияние соотношения компонентов материала «Фторакс» на его свойства, а также влияние состава водных сред на выделение остаточного мономера из материала. Даны рекомендации по использованию величины оптической плотности отмывочной воды и величины светопропускания в качестве экспресс-критерия при отмывке образцов и по выбору критериев оценки свойств базисных стоматологических полимерных материалов.

Ключевые слова: стоматологический материал «Фторакс», соотношение компонентов, свойства, ИК-спектроскопия, водная вытяжка, выделение остаточного мономера.

Адрес для переписки:

Костров Ярослав Викторович
ГБОУ ВПО «Уральский государственный медицинский университет» Минздрава России,
620028, Россия, Екатеринбург, ул. Репина, 3
Тел.: +79222276213
E-mail: yakostrov@yandex.ru

Address for correspondence:

Kostrov Yaroslav Viktorovich
Ural State Medical University
620028, Russia, Yekaterinburg, Repina st., 3
Phone: +79222276213
E-mail: yakostrov@yandex.ru

Образец цитирования:

Костров Я. В., Белоконова Н. А., Жолудев С. Е.,
Вшивков С. А., Галяс А. Г.
«Влияние различных факторов на свойства базисного
стоматологического полимерного материала».
Проблемы стоматологии, 2016, Т. 12, № 1. С. 78-84
doi: 10.18481/2077-7566-2016-12-1-78-84
© Костров Я. В и соавт., 2016

For citation:

Kostrov Y., Belokonova N., Zholudev S., Vshivkov S.,
Galyas A.
«Influence of various factors on the properties of basis
dental polymeric material»
The actual problems in dentistry,
2016, Vol. 12, № 1, pp. 78-84
DOI: 10.18481/2077-7566-2016-12-1-78-84

Influence of various factors on the properties of basis dental polymeric material

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

¹ Ural State Medical University, Yekaterinburg, Russian Federation

² Ural Federal University, Yekaterinburg, Russian Federation

The summary. This article analyzes the impact of various factors on the properties of the underlying dental material «Ftoraks», used to make the bases full and partial removable plate prostheses. The data presented in the article is based on research materials conducted on the basis of the dental laboratory dental clinic UGMU and polymer chair of UFU. On the basis of experimental research the conclusions are made about the significant influence of the ratio of components Ftoraks material on its properties and about the effect of the composition of the water environment on the allocation of the residual monomer. The recommendations are given for the use of the optical density in laundering of water and the amount of light transmission as a rapid test sample by washing and selection criteria for evaluating the properties of the basic dental polymeric materials.

Keywords: dental material «Ftoraks», the ratio of the components, properties, IR-spectroscopy, water extract, the allocation of the residual monomer.

Введение

В настоящее время в России для изготовления базисов полных и частичных съемных пластиночных протезов используется большое количество материалов на основе акриловых полимеров. Залогом адаптации к съемным протезам является обеспечение качества ортопедических конструкций с использованием современных материалов и соблюдение технологии (Жолудев, 2007; Коваленко, 2011). Достаточно широкое распространение получил полимерный материал «Фторакс» (производитель АО «Стома», Украина). Данный материал получают путем полимеризации привитого сополимера метилметакрилата и фторсодержащего каучука, он представлен двумя компонентами — порошком и жидкостью. Олигомер пластифицируется в ходе внутренней пластификации за счет введения в макромолекулу метилакрилата и наружной — добавлением дибутилфталата до 1%. Добавки красящих пигментов и двуокиси титана делают порошок непрозрачным и придают ему приятную розовую окраску. Согласно инструкции, материал готовят смешением порошка с жидкостью в соотношении 2:1. Допускается соот-

ношение 2:0,9–2:1,1, т. е. изменение жидкой составляющей на 10%. Жидкость состоит из смеси трех мономеров: метилметакрилата, этилметакрилата и метилакрилата, взятых в соотношениях, соответственно, 89%, 8% и 2%. Жидкость может содержать ингибитор гидрохинон (0,005%) и пластификатор дибутилфталат (1%).

«Фторакс» обладает высоким пределом прочности на изгиб, химической стойкостью, хорошей полируемостью; цвет и полупрозрачность материала хорошо сочетаются с мягкими тканями полости рта. Также существует возможность перебазировки и починки протезов из «Фторакса». Для данного материала, как и для всех полимерных материалов акриловой группы, характерно наличие остаточного мономера. Вымываемый остаточный мономер негативно воздействует на ротовую жидкость в полости рта и слизистую оболочку протезного ложа (Жолудев, 2005; Жолудев, 2007; Трегубов и др., 2007; Жолудев, 2012). Вымываемый остаточный мономер вызывает токсическое и аллергическое поражение тканей протезного ложа.

Технические требования к качеству и методам испытаний полимерных материалов для базисов зубных протезов изложены

в ГОСТ Р 51889-2002 (ИСО 1567-99) и регламентируют содержание остаточного мономера метилакрилата, которое определяется хроматографическим методом после предварительной экстракции образцов в ацетоне или метаноле. Бесспорно, что для контроля качества изготовленных зубных протезов необходимы простые и надежные критерии оценки, которые позволят повысить качество изготовленных изделий, а, следовательно, и качество жизни пациента.

В работе (Коваленко, 2011) автор предлагает промывать не менее суток в проточной воде протезы на основе базисного материала из нейлона в связи с тем, что содержание формальдегида в водной вытяжке превышает нормативное значение в 6,9 раза.

Цель работы

Экспериментальное исследование изменения свойств базисного материала «Фторакс» и выделения остаточного мономера в водную среду, в зависимости от соотношения компонентов — порошок (Т) и жидкость (Ж).

Материалы и методы

На базе зуботехнической лаборатории стоматологической поликлиники УГМУ были изготовлены пластмассовые определенной массы образцы марки «Фторакс» — диаметром 50 мм, толщиной 0,6 мм согласно ГОСТу (ГОСТ Р 51889-2002) 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. Объем каждого раствора, в который погружался образец, составлял 30 мл. Через 24 часа была измерена электропроводимость растворов и оптическая плотность (D) при длинах волн 225 нм; 240 нм; 254 нм (кювета с длиной оптического пути 50 мм).

На базе кафедры высокомолекулярных соединений УрФУ выполнен анализ полученных твердых образцов термомеханическим и анализ водных растворов методом ИК-спектрометрии.

Обзорные ИК-спектры НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) образцов записывали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 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 таблице 1.

Таблица 1

Условия съемки термомеханических кривых

Параметр съемки	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

Были определены температуры стеклования образцов до и после их отмывки.

Результаты исследования и их обсуждение

В таблице 2 приведены экспериментальные данные.

Из экспериментальных данных, представленных в таблице 2, следует:

- электропроводимость водных вытяжек увеличивается по сравнению с электропроводимостью дистиллированной воды. Это свидетельствует о том, что примеси, которые вымываются из твердых образцов акрилового полимера, являются электролитами и по значению этого показателя можно проводить отмывку готовых изделий. Однако не просматривается зависимость между значением показателя и соотношением компонентов смесей, при которых были изготовлены образцы;
- наименьшая величина оптической плотности (наибольшее значение величины светопропускания) водных вытяжек наблюдается у образцов с соотношением компонентов 2:1. Наибольшее значение оптической плотности (наименьшее значение величины светопропускания) водных вытяжек наблюдается у образцов с соотношением компонентов 2:0,9. Это свидетельствует о том, что из образца, приготовленного при соотношении

Таблица 2

Физико-химические свойства водных вытяжек из образцов, изготовленных при разном соотношении компонентов (Т: Ж): электропроводимость, оптическая плотность (D), величина светопропускания (T) при разных длинах волн: 220, 240, 254 нм.

№ образца	Оптическая плотность (D) и величина светопропускания (T) при разных длинах волн: 220, 240, 254 нм						σ мкСм/см
	D220	D240	D254	T220, %	T240, %	T254, %	
1 (1)	0,218	0,119	0,122	60,5	75,9	75,5	16,4
1 (2)	0,205	0,131	0,117	62,4	74,0	76,4	29,4
0,9 (1)	0,362	0,260	0,249	43,5	54,9	56,5	19,9
0,9 (2)	0,337	0,219	0,220	45,9	60,3	60,2	24,4
1,1 (1)	0,318	0,172	0,144	48,1	67,3	71,9	15,9
1,1 (2)	0,316	0,178	0,146	48,5	67,2	72,1	27,4
Дистиллированная вода	0,116	0,077	0,099	76,6	83,8	79,5	2,1

компонентов 2:0,9, вымывается больше примесей, которые могут быть обнаружены при измерении светопоглощения при длинах волн 220, 240 и 254 нм.

ИК-спектры водных растворов веществ, вымытых из этих образцов с соотношением исходных компонентов 2:0,9, изучены методом ИК-спектроскопии (рис. 1).

Из данных, представленных на рис. 1, видно, что спектры двух параллелей образца «0,9» качественно совпадают, однако интенсивности полос образца «0,9 (1)» в диапазонах 2340–2360 см⁻¹ и 2840–2945 см⁻¹ (валентные

колебания в группах СН₃ и СН₂) 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 см⁻¹ и небольших пиков, характерных для спектров алифатических углеводородов, около 2929 см⁻¹ и 2855 см⁻¹ (связанных, соответственно, с асимметричными и симметричными валентными колебаниями С-Н-связей в метиленовых группах)

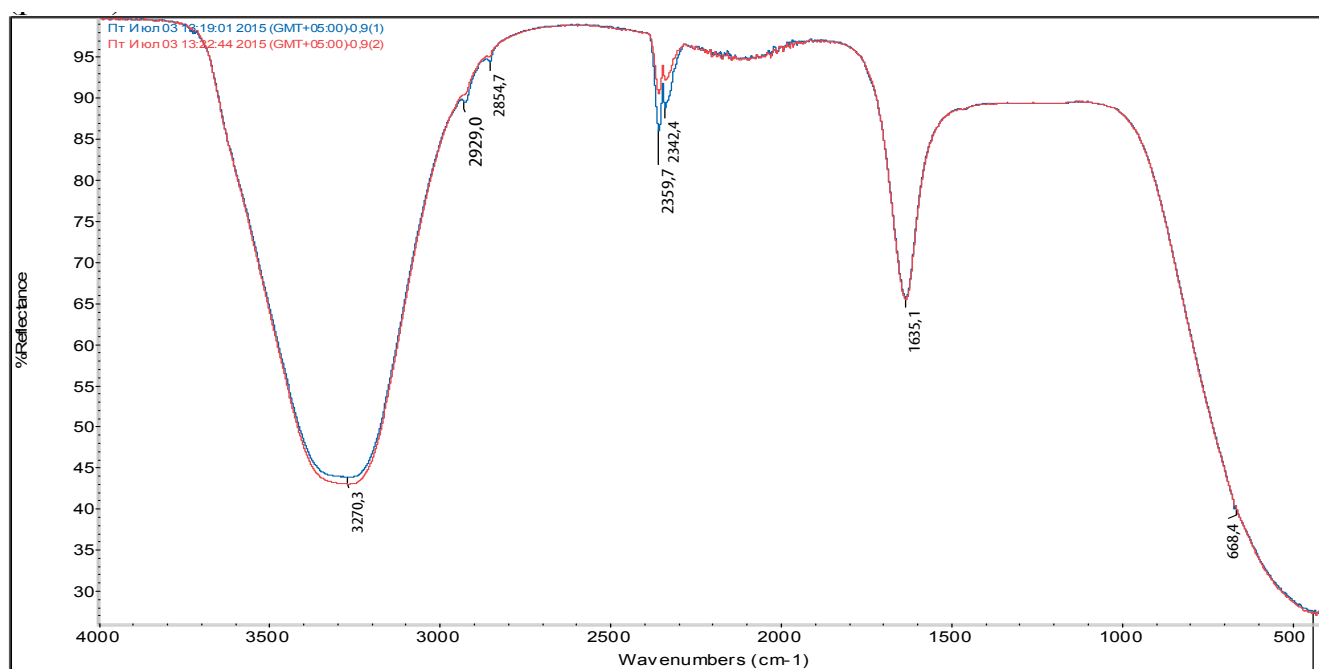


Рис. 1 ИК-спектры водных растворов веществ, вымытых из этих образцов с соотношением исходных компонентов 2:0,9

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 полимеризованного 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 $\text{C}=\text{O}$ групп, 1141–1260 cm^{-1} и 839, 668, 657 — колебаниям $\text{C}-\text{F}$ 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 метилакрилата, поскольку в спектре образцов не наблюдаются полосы вблизи 3430 cm^{-1} , при 3105 cm^{-1} , в интервалах 1640–1580 cm^{-1} и 580–690 cm^{-1} . По тем же причинам можно исключить присутствие дибутилфталата. Принципиальные отличия спектра диоксида

титана от спектров пробы и полимера подтверждает отсутствие в образцах TiO_2 . Гидрохинон проявляет себя в спектре рядом характеристических полос: с максимумом 3320 cm^{-1} , полосы 1856 cm^{-1} , 1606 и 1626 cm^{-1} , группа полос в интервале 495–625 cm^{-1} . В исследованных образцах гидрохинона нет, так как не наблюдаются характеристические полосы.

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

На рис. 3 приведены термомеханические кривые трех образцов с разным соотношением исходных компонентов: образец 1(1) обладает наиболее высокой температурой стеклования (T_g) — 111°C, образец 1.1(1) — наименьшей 106°C. Понижение T_g может быть связано с содержанием в твердом веществе низкомолекулярных примесей (остаточного мономера).

В таблице 3 приведена температура стеклования образцов до и после отмывки в разных средах. Из данных следует, что образец, при-

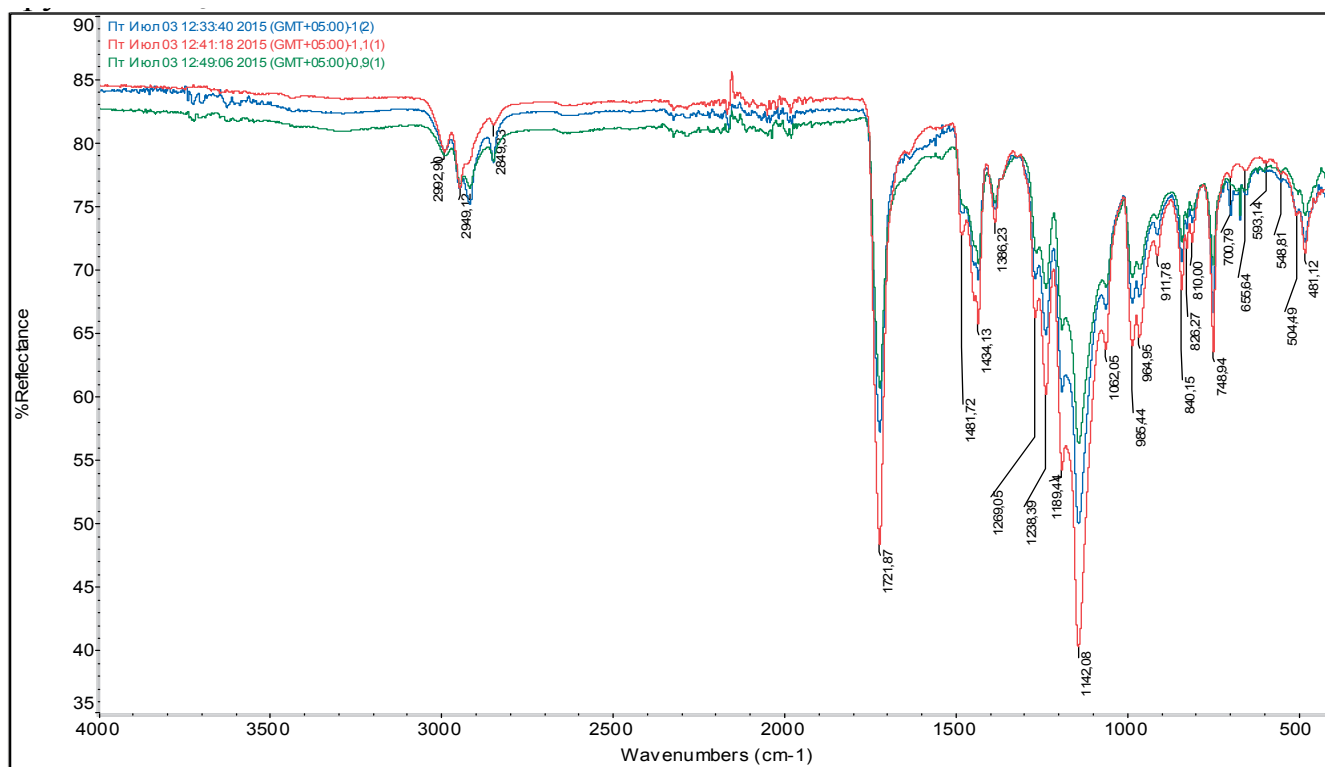


Рис. 2. ИК-спектры образцов «0,9 (1)», «1 (2)» и «1,1» в совмещенных координатах

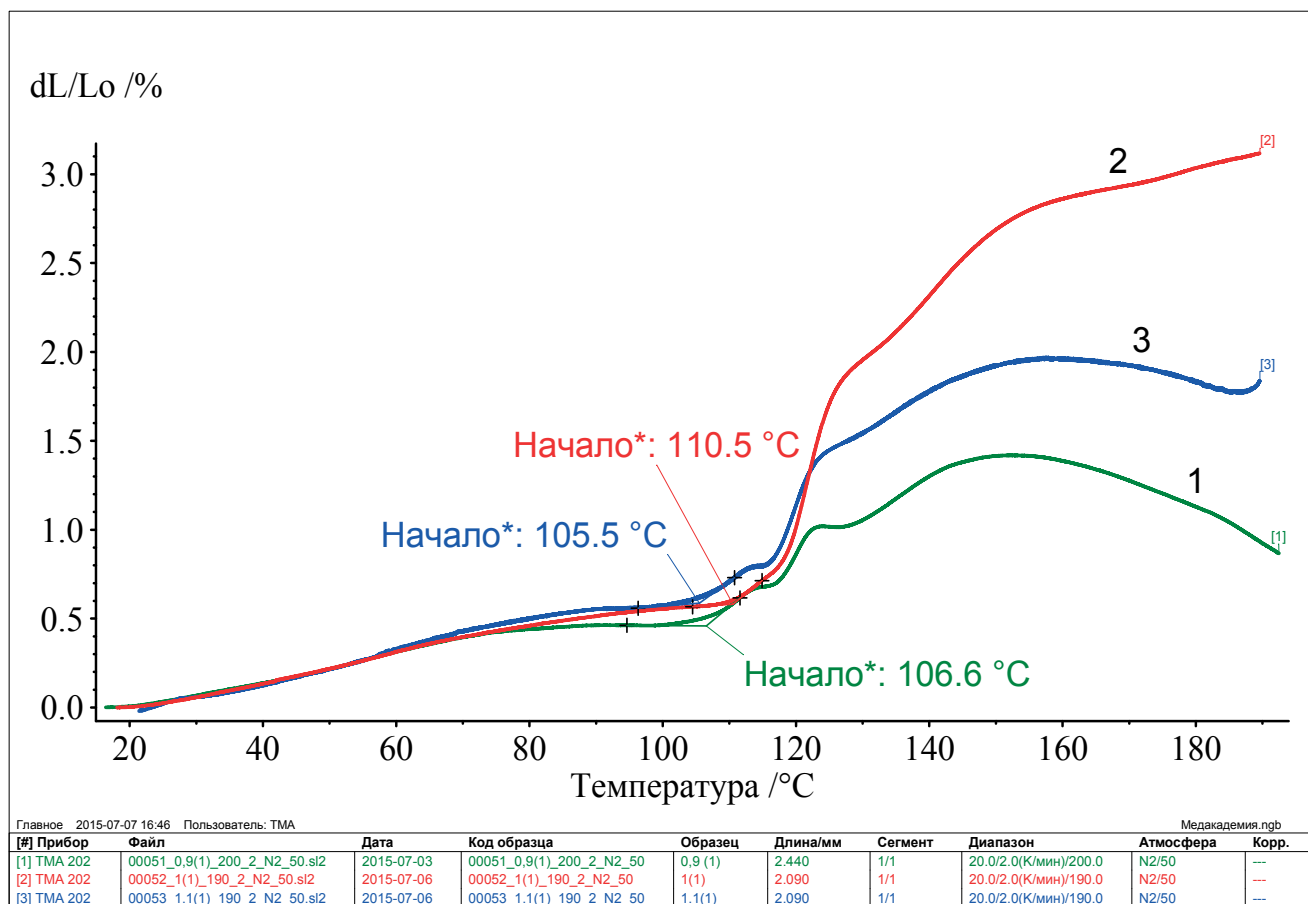


Рис. 3. Термомеханические кривые образцов пластмассы «Фторакс» с соотношением порошок: жидкость 0,9 (1) – 1; 1 (1) – 2; 1,1 (1) – 3, отмытых в дистиллированной воде

готовленный с соотношением компонента Т: Ж=2:1, может быть эффективно отмыт в дистиллированной воде и состав отмывочного раствора не влияет на конечный результат.

Таблица 3

Результаты определения температуры стеклования образцов до и после отмытки в разных водных средах

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

Образец, приготовленный при соотношении Т: Ж=2:0,9, с большим содержанием примесей может быть эффективно отмыт в растворе с большой ионной силой — 0,9 раствор хлорида кальция.

Образец, приготовленный при соотношении Т: Ж=2:1,1, содержит меньше примесей, чем образец, приготовленный при соотно-

шении Т: Ж=2:0,9, поэтому может быть эффективно отмыт в растворе с меньшей ионной силой — 0,9% раствор хлорида натрия.

Выводы

1. Свойства базисного стоматологического полимерного материала «Фторакс» существенно зависят от соотношения компонентов, которые используются для приготовления. Согласно инструкции, материал готовят смешением порошка с жидкостью в соотношении 2:1. Допускается изменение жидкой составляющей на 10%. Образцы, полученные при соотношении 2:0,9 и 2:1,1, содержат больше посторонних примесей, чем образец, полученный при соотношении Т: Ж=2:1.
2. Выделение мономера в водную среду зависит от состава среды. Образец, приготовленный при соотношении Т: Ж=2:0,9, может быть эффективно отмыт в растворе с большой ионной силой — 0,9% раствор хлорида

- кальция. Образец, приготовленный при соотношении Т: Ж=2:1,1, может быть эффективно отмыт в растворе с меньшей ионной силой — 0,9% раствор хлорида натрия.
- Для эффективной отмытки образцов в дистиллированной воде в качестве экспресс-критерия можно использовать величину оптической плотности отмывочной
 4. В качестве критерия оценки свойств базисных стоматологических полимерных материалов, а также влияния различных факторов на их состав можно использовать анализ термомеханических свойств изделий или образцов по температуре стеклования.

Литература

- ГОСТ Р 51889–2002 (ИСО 1567–99). Материалы полимерные для базисов зубных протезов. Технические требования. Методы испытаний. — М.: Госстандарт России, 2002. — 20 с.
- Жолудев С.Е. Адгезивные средства в ортопедической стоматологии. — М.: Медицинская книга, 2007. — 112 с.
- 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.
- Жолудев С.Е. Способы улучшения адаптации у лиц с проблемами непереносимости материалов съемных зубных протезов // Маэстро стоматологии. 2005. — № 19. — С. 22–27.
- Коваленко О.И. Клинико-лабораторное обоснование применения базисной пластмассы на основе нейлона: автореф. дисс. канд. мед. наук. — М., 2011. — 24 с.
- Трегубов И.Д. Применение термопластических материалов в стоматологии/И.Д. Трегубов, Р.И. Болдырева, Л.В. Михайленко, В.В. Магкелидзе, С.И. Трегубов. — М.: Медицинская пресса, 2007. — 140 с.

References

- GOST R 51889-2002 (ISO 1567-99) 2002, Polymeric Materials for bases dentures. Technical requirements. Test methods, Gosstandart Rossii, Moscow.
- Kovalenko, OI 2011, Clinico-laboratory substantiation of application of basic plastics based on Nylon, abstract of the dissertation, Moscow.
- Tregubov, ID, Boldyreva, RI, Mikhaylenko, LV, Macgelidze, VV & Tregubov, SI 2007, The use of thermoplastic materials in dentistry, Medical press, Moscow.
- Zholudev, SE 2005, 'Ways to improve adaptation in patients with problems of intolerance materials removable dentures', Maestro of dentistry, no. 19, pp. 22-27.
- Zholudev, SE 2007, The adhesive means in prosthetic dentistry, Medical book, Moscow.
- Zholudev, SE 2012, 'Features prosthetics complete dentures and adaptation in elderly persons', Urals Medical Journal, no. 8, pp. 31-35.

Авторы:

Костров Я. В., кафедра ортопедической стоматологии УГМУ, ассистент, yakostrov@yandex.ru
Белоконова Н. А., д.т.н., доцент, заведующая кафедрой общей химии УГМУ, 89221503087@mail.ru
Жолудев С.Е., Заслуженный врач РФ, д.м.н., профессор, декан стоматологического факультета, заведующий кафедрой ортопедической стоматологии ГБОУ ВПО «Уральский государственный медицинский университет» Минздрава России (г. Екатеринбург)
Вишивков С. А., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений УрФУ, почетный работник высшего профессионального образования РФ. sergey.vshivkov@urfu.ru
Галяс А. Г., к.х.н., доцент, кафедра высокомолекулярных соединений УрФУ, andreigalyas@mail.ru

Autors:

Kostrov Yaroslav, Department of Prosthetic Dentistry, of the Ural State Medical University, Yekaterinburg, Russian Federation, assistant, yakostrov@yandex.ru
Belokonova Nadezda, Department of General Chemistry, of the Ural State Medical University, Yekaterinburg, Russian Federation, assistant professor, 89221503087@mail.ru
Zholudev Sergey, Department of Prosthetic Dentistry, of the Ural State Medical University, Yekaterinburg, Russian Federation, professor zholudev_se@mail.ru
Vshivkov Sergey, Chair of Macromolecular Compounds, of the Ural Federal University, Yekaterinburg, Russian Federation, professor, sergey.vshivkov@urfu.ru
Galyas Andrei, Chair of Macromolecular Compounds, of the Ural Federal University, Yekaterinburg, Russian Federation, assistant professor, andreigalyas@mail.ru

Поступила 19.02.16
Принята к печати 19.02.16

Received 19.02.16
Accepted 19.02.16