

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

© КОЛЛЕКТИВ АВТОРОВ, 2014

УДК 615.462.03:616.314-089.28

И.А. Воронов¹, Е.А. Митрофанов², А.Л. Калинин², С.Б. Семакин², Л.В. Диденко³, Г.А. Автандилов³

РАЗРАБОТКА НОВОГО ПОКРЫТИЯ ИЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЗУБНЫХ ПРОТЕЗОВ ОТ БИОДЕСТРУКЦИИ

¹Кафедра комплексного зубопротезирования МГМСУ им. А.И. Евдокимова, 127206, Москва; ²ОАО «НИИВТ им. С.А. Векшинского», 117105, Москва; ³ФГБУ НИИЭМ им. Н.Ф. Гамалеи Минздрава РФ, 123098, Москва

Основными биологическими агентами, которые осуществляют биодеструкцию, являются микроорганизмы, которые обладают огромным разнообразием ферментных систем и лабильностью метаболизма. Без использования различных полимерных материалов медицинского назначения трудно представить современную медицину. Одним из важнейших моментов в судьбе биосовместимых полимеров, находящихся в организме, является процесс удаления из него продуктов биодеструкции полимеров – метаболитов. Удаление образовавшихся продуктов из зоны имплантации полимерного материала (его постепенное рассасывание в тканях организма) может быть объяснено повышением растворимости продуктов биодеструкции в жидких средах. В связи с уникальным комплексом свойств карбидокремниевой конструкционной керамики вопросы ее получения и изучения находятся в центре внимания исследователей и технологов как в России, так и за рубежом. Наряду с разработкой керамических материалов на основе SiC активно ведутся работы по получению карбидокремниевых покрытий, обладающих высокой химической инертностью, радиационной стойкостью, однородностью, износостойкостью, механической прочностью и хорошей адгезией к ряду материалов при высоких температурах. Нами разработан способ получения карбидокремниевых пленок с высокими техническими параметрами на основе взаимодействия кремния и углерода, образовавшегося при расщеплении молекул углеводорода, и нанесения его на пластмассы с помощью ионно-плазменного напыления. Покрытие получило название «Панцирь». Цель нашего исследования – сравнительная характеристика защиты новым покрытием «Панцирь» образцов стоматологической полиметилметакрилатной пластмассы «Фторакс АО Стома», Украина, для базисов протезов непокрытой и покрытой покрытием «Панцирь» при взаимодействии с *Staphylococcus aureus* как наиболее значимым микроорганизмом в развитии воспалительных процессов в полости рта.

Ключевые слова: карбид кремния; биодеструкция; защитное покрытие.

I.A. Voronov, E.A. Mitrofanov, A.L. Kalinin, S.B. Semakin, L.V. Didenko, G.V. Avtandilov

DEVELOPMENT OF A NEW SILICON CARBIDE COATING FOR PROTECTION FROM DENTURES BIODEGRADATION

¹Department comprehensive dentures.MSMSU them. A.I. Evdokimov, 127206, Moskva; ²«Research Institute of Vacuum Technology. S.A. Vekshinsky», 117105, Moscow; ³Gamaleya Research Institute for Epidemiology and Microbiology, 123098, Moscow

The main biological agents that carry out biodegradation, are microorganisms that have a huge variety of enzyme systems and metabolic lability. Without the use of various polymer materials for medical purposes is hard to imagine modern medicine. One of the most important moments in the life of biocompatible polymers present in the body, is the process of removing it from the products of biodegradation of polymers – metabolites. Removing the formed product from a zone of implantation of the polymer material (its gradual resorption in body tissues) can be explained by the increased solubility of biodegradation products in liquid media. Due to the unique combination of properties SiC structural ceramics questions and get her study are the focus of researchers and technologists, both in Russia and abroad. Along with the development of ceramic materials based on SiC, is actively underway to obtain silicon carbide coatings having a strength and good adhesion to a variety of materials at high temperatures. We have developed a process for preparing silicon carbide films with high technical parameters of interaction based on silicon and carbon, formed by cleavage of the hydrocarbon molecules, and applying it to the plastic material by ion plasma deposition. Coverage was called «Pantsyr» Carapace. The aim of our study is a comparative new surface protection characteristic «Pantsyr» samples dental polymethyl methacrylate plastic «Ftorax AO Stoma, Ukraine» for denture uncovered and covered coated «Pantsyr» in the interaction with *Staphylococcus aureus* as the most important microorganism in the development of inflammatory processes in the oral cavity.

Key words: silicon carbide; biodegradability; protective coating.

Биодеструкция полимерных материалов является предметом пристального изучения в нефтехимической, лесотехнической, строительной отраслях, переработке и утилизации бытовых отходов, водоподготовке и т.д. Термин "биологическая деструкция" отражает процессы разложения и превращения биодеструкторами органического материала в неоргани-

ческий, сопровождающиеся освобождением энергии [1, 2]. Основными биологическими агентами, которые осуществляют биодеструкцию, являются микроорганизмы, которые обладают огромным разнообразием ферментных систем и лабильностью метаболизма [3]. Без использования различных полимерных материалов медицинского назначения трудно представить современную медицину [4, 5].

Наименее изученным вопросом остается микробная биодеструкция полимерных материалов меди-

Воронов Игорь Анатольевич (Voronov Igor Anatolievich), e-mail: voronov77@mail.ru

цинского назначения. Разветвленность полимера оказалась важным фактором, влияющим на биодеструкцию: с увеличением разветвленности резко ухудшается усвоение полимера грибами и бактериями [6].

В отличие от простого растворения гидролитическое разрушение полимерных материалов, по-видимому, является основным процессом биодеструкции. Это связано в первую очередь с высокой химической активностью жидких сред организма, наличием в них разнообразных биологических катализаторов (ферментов), длительностью контакта полимера с живым организмом. Наличие в организме сред от сильноокислых до щелочных значений pH создает предпосылки весьма разнообразных гидролитических превращений в полимерных материалах [7]. Одним из важнейших моментов в судьбе биосовместимых полимеров, находящихся в организме, является процесс удаления из него продуктов биодеструкции полимеров – метаболитов [8].

Удаление образовавшихся продуктов из зоны имплантации полимерного материала (его постепенное рассасывание в тканях организма) может быть объяснено повышением растворимости продуктов биодеструкции в жидких средах. Кроме того, уменьшение молекулярной массы полимера сопровождается снижением физико-механических характеристик материала (растрескивание, фрагментация), что приводит к ускорению диффузионных процессов, а также облегчает поглощение материала фагоцитами [9]. Поэтому нами была предложена методика нанесения нанопокртытия из карбида кремния для изоляции базиса протезов от бактерий.

В связи с уникальным комплексом свойств карбидокремниевой конструкционной керамики вопросы ее получения и изучения находятся в центре внимания исследователей и технологов как в России [10–12], так и за рубежом [13–16]. Наряду с разработкой керамических материалов на основе SiC активно ведутся работы по получению карбидокремниевых покрытий, обладающих высокой химической инертностью, радиационной стойкостью, однородностью, износостойкостью, механической прочностью и хорошей адгезией к ряду материалов при высоких температурах. Нами разработан способ получения карбидокремниевых пленок с высокими техническими параметрами на основе взаимодействия кремния и углерода, образовавшегося при расщеплении молекул углеводорода, и нанесения его на пластмассы с помощью ионно-плазменного напыления. Покрытие получило название «Панцирь».

Наши исследования структуры и свойств карбидокремниевых покрытий «Панцирь» (заявка на патент № 2013127770 от 19 июня 2013 г.) на различных подложках в зависимости от условий их получения показали, что в ряде случаев по новой методике формируются наноструктурированные слои, которые могут хорошо защищать материалы от биодеструкции.

Цель исследования – сравнительная характеристика защиты новым покрытием «Панцирь» образцов стоматологической полиметилметакрилатной пластмассы «Фторакс АО Стома», Украина, для базисов протезов непокрытой и покрытой покрытием «Пан-

цирь» при взаимодействии со *Staphylococcus aureus* как наиболее значимым микроорганизмом в развитии воспалительных процессов в полости рта.

Материал и методы

Изучено 12 образцов «Фторакс» контрольных (необработанных) в виде пластин размером 10×10×3 мм, изготовленных строго по инструкции. Образцы не подвергались полировке.

8 образцов «Фторакс» с покрытием карбидом кремния слабым (600 нм).

8 образцов «Фторакс» с покрытием карбидом кремния средним (400 нм).

8 образцов «Фторакс» с покрытием карбидом кремния сильным (200 нм).

Для работы были использованы суточные бульонные культуры бактерий в концентрации 10⁴ кл/мл в питательном бульоне Luria-Bertani. Культуры микроорганизмов были предоставлены лабораторией генной инженерии патогенных микроорганизмов ФГБУ НИИЭМ им. Н.Ф. Гамалеи Минздрава России (зав. лабораторией – акад. РАМН, проф. А.Л. Гинцбург). Данный раздел работы был выполнен на базе лаборатории анатомии микроорганизмов ФГБУ НИИЭМ им. Н.Ф. Гамалеи Минздрава России (зав. лабораторией, д-р мед. наук Л.В. Диденко).

Был использован метод сканирующей электронной микроскопии – использовали двулучевой сканирующий электронный микроскоп Quanta 200 3D (FEI Company, США) и напылительную установку SPEI (США). Источник напыления – золотой диск (проба золота 999).

Протокол опыта

В питательный бульон с суточной культурой стафилококка помещали образцы пластмасс размером 10×10×3 мм. Инкубировали при 37°C.

Исследование образцов проводили в сроки 24 и 48 ч 7 и 18 сут с помощью двулучевого сканирующего электронного микроскопа Quanta 200 3D (FEI Company, США).

У контрольного образца пластмассы «Фторакс» поверхность характеризовалась как шероховатая с небольшими по площади относительно гладкими участками и участками с выступающими гребнями, ложбинами, крошками (рис. 1).

Анализ поверхностей образцов из пластмассы «Фторакс» с разными вариантами покрытия «Панцирь» показал существенные морфологические различия и отличия от рельефа поверхности образцов «Фторакс» без обработки. В свою очередь сравнительный анализ поверхности образцов «Фторакс» с разными вариантами покрытия карбидом кремния позволил выявить различия в структуре их поверхностей. При слабом покрытии рельеф представляет собой совокупность разных размеров плоских частиц и крошечного материала различной величины, между частями выявляются пространства, которые при малых увеличениях выглядят как трещины. При среднем и особенно при сильном покрытии рельеф поверхности сглаживается и пространства между частями, формирующими рельеф поверхности, уже не выглядят, как трещины и глубокие пространства. При среднем покрытии количество мелких крошечных структур резко уменьшается, и практически полностью эти крошки отсутствуют при сильном покрытии (рис. 2).

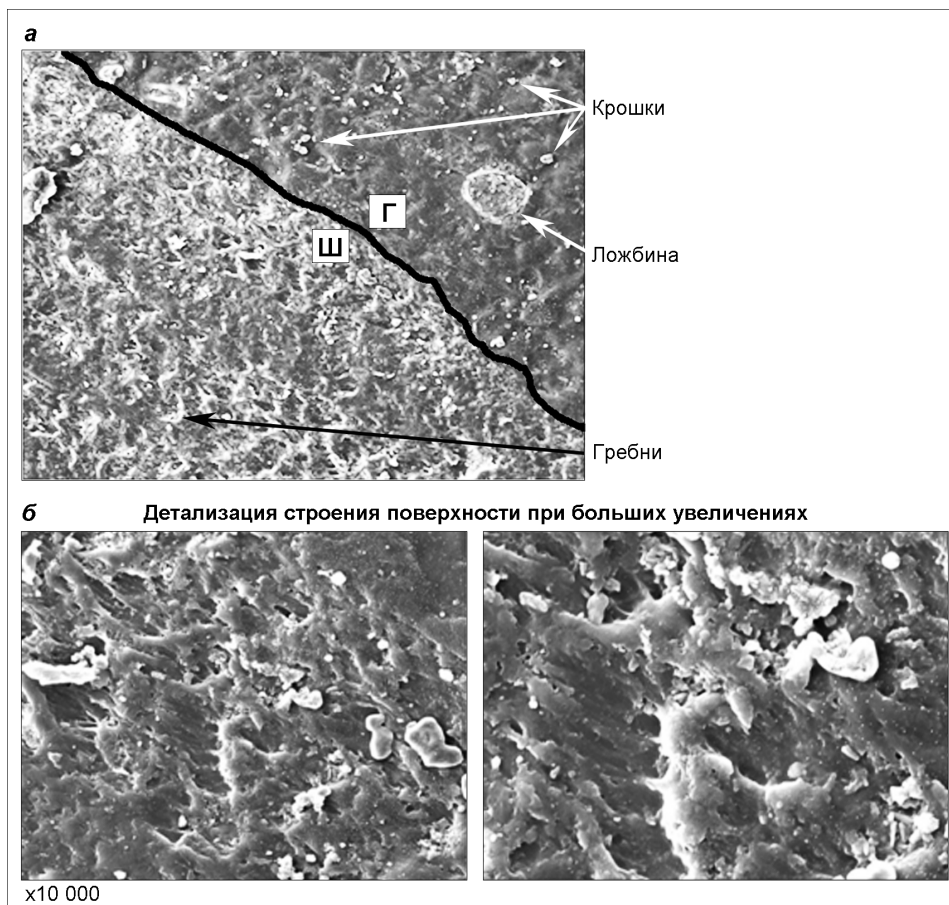


Рис. 1. "Фторакс" контроль.
Г – гладкая поверхность, Ш – шероховатая.

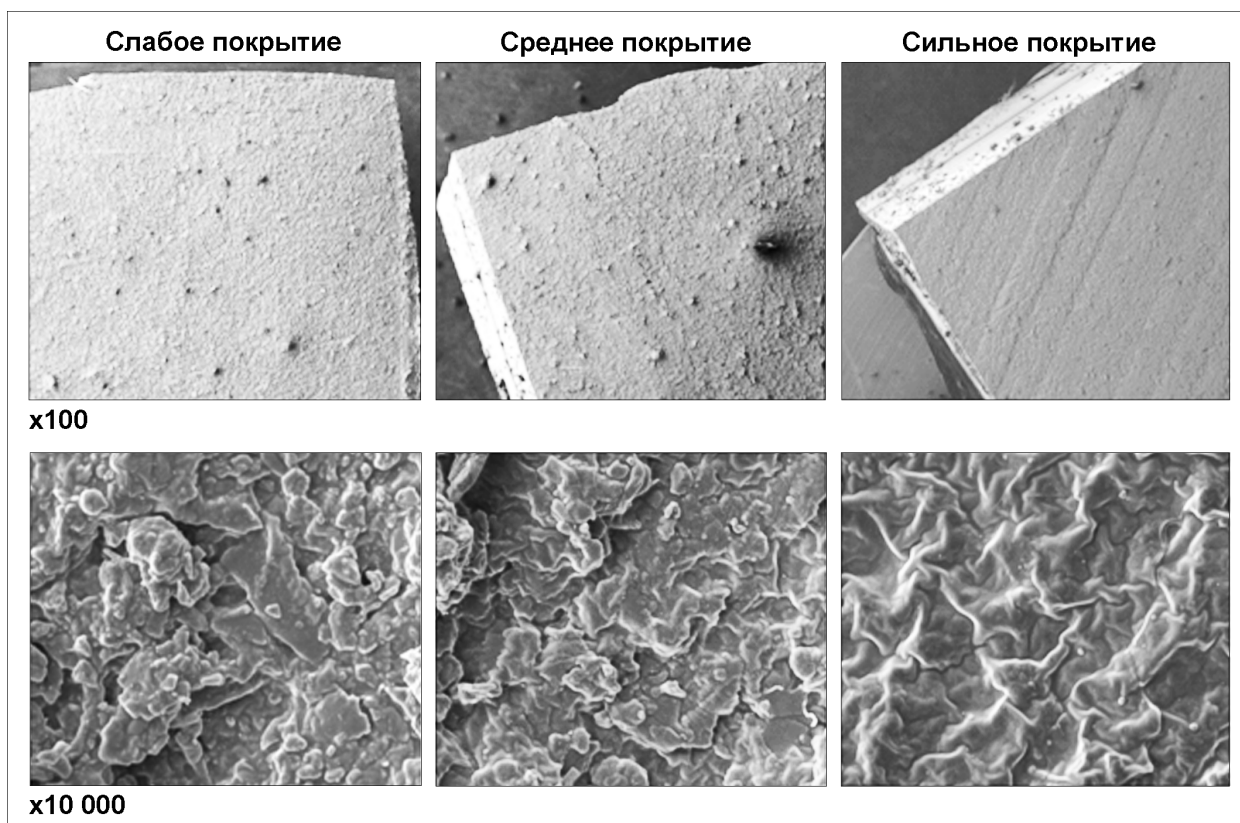


Рис. 2. "Фторакс с покрытием карбидом кремния".

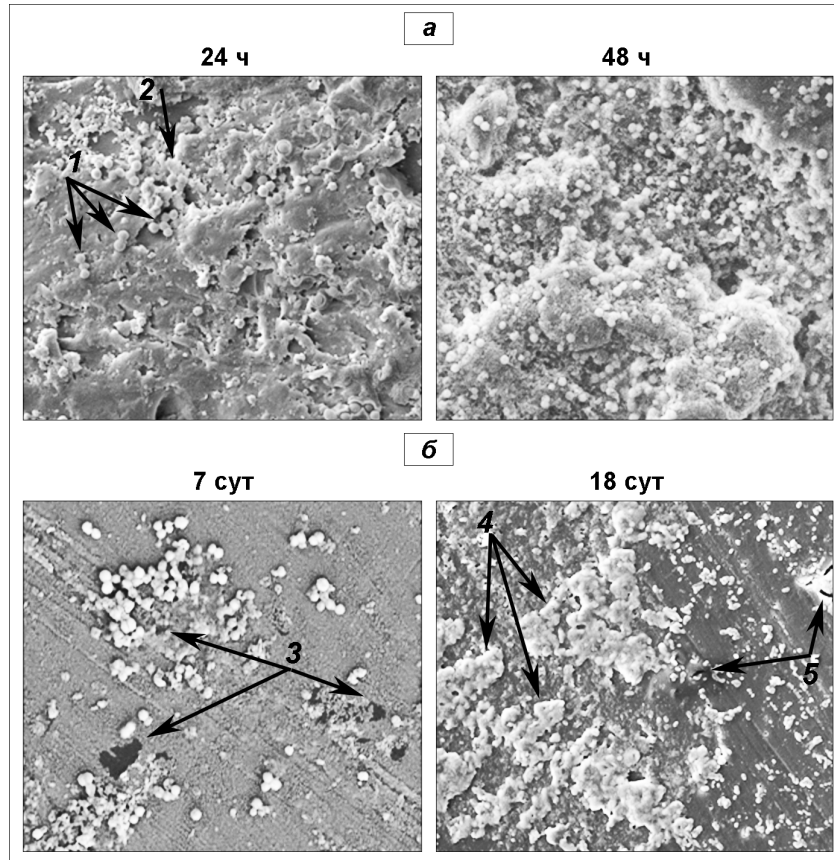


Рис. 3. Инкубация со *Staphylococcus aureus*, контрольных образцов "Фторакс".
 а – 24 ч, б – 48 ч, в – 7 сут, г – 18 сут.

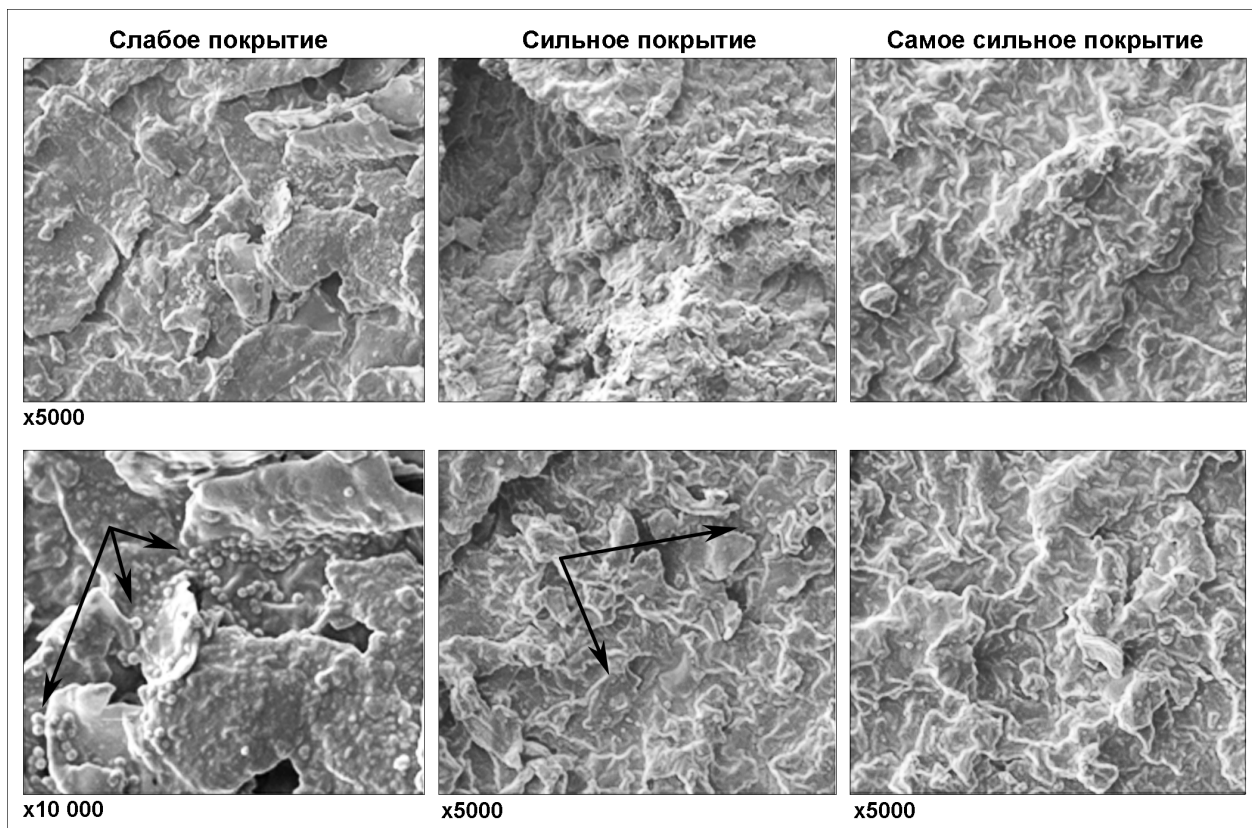


Рис. 4. "Фторакс" с керамическим покрытием инкубация со *Staphylococcus aureus* 7 сут.

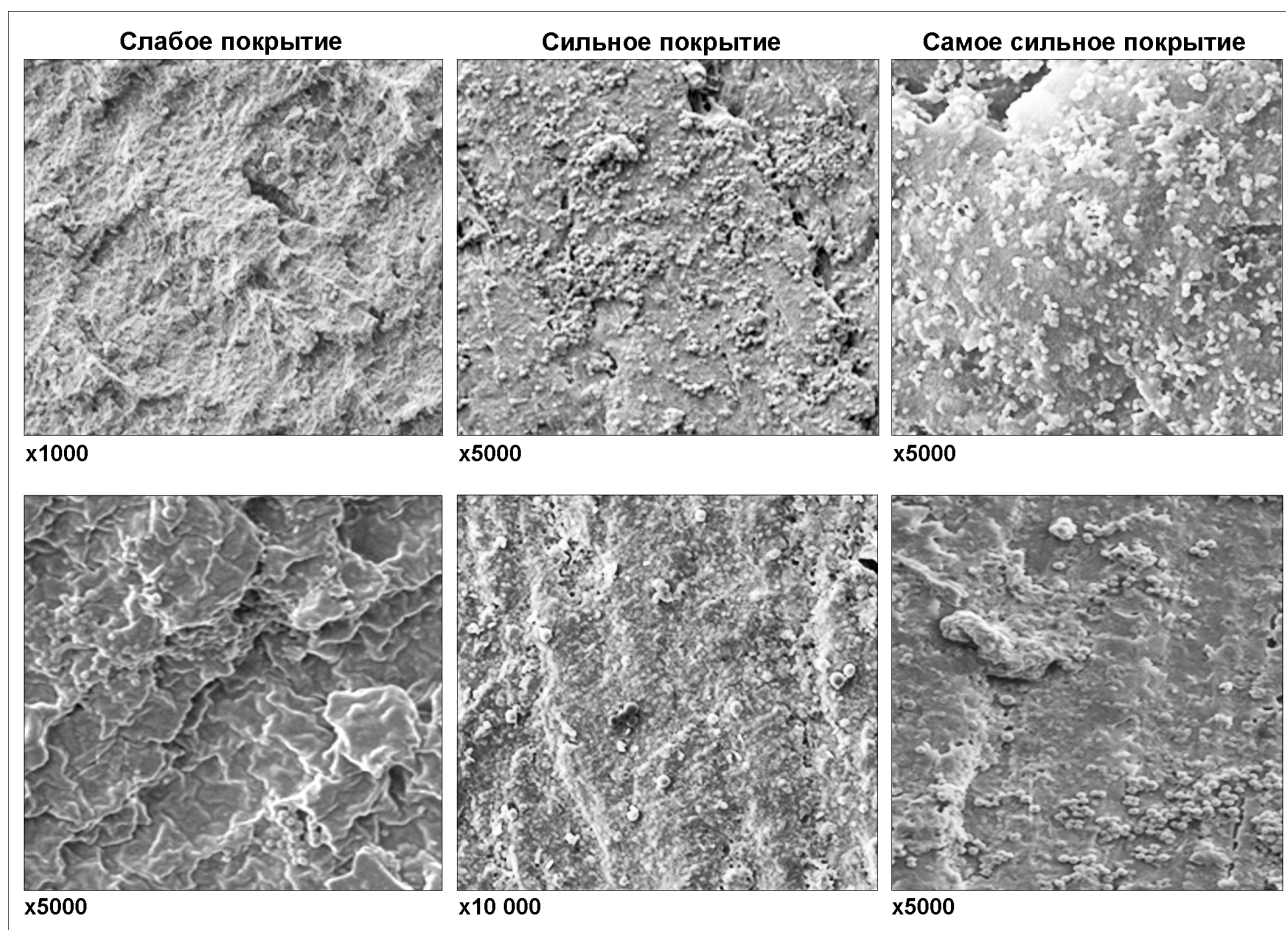


Рис. 5. "Фторакс" с керамическим покрытием инкубация со *Staphylococcus aureus* 18 сут.

При инкубации образцов «Фторакс» без обработки со стафилококком уже на ранних сроках (24 и 48 ч) бактерии адгезировались к поверхности, формировали микроколонии; на поверхности которых небольшими участками визуализировался экзополисахаридный матрикс (рис. 3, а). К 7-м суткам инкубации на поверхности образца появлялись биопленки, и уже к 18-м суткам практически на всей поверхности выявлялись преимущественно только биопленки (рис. 3, б). На сроке 7 сут выявлялись участки поверхности, рельеф которых свидетельствовал о том, что они образовались в результате воздействия стафилококков (пластинчатая десквамация). К 18-м суткам инкубации количество таких участков возрастало и появлялись глубокие трещины в непосредственной близости к биопленкам (рис. 3, в).

На сроке инкубации 7 сут в образцах «Фторакса» с покрытием «Панцирь» адгезия и формирование микроколоний стафилококком наблюдались только в отдельных участках поверхности, как правило, в углублениях между отдельными выступающими над поверхностью крошковидными структурами. Также колонизация поверхности происходила на относительно гладкой поверхности этих же крошковидных частиц. Следует отметить, что при слабом керамическом покрытии участков поверхности, на которых обнаруживались бактерии, было значительно больше, чем при среднем и сильном покрытии (рис. 4). На сроке инкубации 18 дней на практически всей по-

верхности всех изученных образцов выявлялись адгезированные бактерии и микроколонии. Основным отличием от контрольных образцов из пластмассы «Фторакс» было практическое отсутствие биопленки и образования очагов биодеструкции на образцах с покрытием «Панцирь» (рис. 5).

Заключение

Образцы с покрытием из пластмассы «Фторакс», покрытые «Панцирем», относительно необработанных образцов «Фторакс» хуже колонизируются стафилококками и не подвергаются биодеструкции. На поверхности контрольных, не обработанных керамическим покрытием образцов из пластмассы «Фторакс» стафилококки образовывали биопленки. Эти образцы подвергались биодеструкции.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Aamer A.S., Hasan F., Hameed A., Ahmed S.* Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnol. Adv.* 2008; 26: 246–65.
2. *Kawai F.* Bacterial degradation of acrylic oligomers and polymers. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1993; 39: 382–5.
3. *Premaj R., Doble M.* Biodegradation of polymers. *Ind. J. Biotechnol.* 2005; 4: 186–93.
4. *Пхакадзе Г.А.* Морфологические и биохимические аспекты биодеструкции полимеров. Киев: Наукова Думка; 1986.
5. *Howard G.T.* Biodegradation of polyuretan a review. *Intemat. Biodeterior. Biodegrad.* 2002; 49: 245–52. 1974; 118(1): 304–11.
6. *Ягафарова Г.Г.* Экологическая биотехнология в нефтегазодобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности: Учебное пособие. Уфа: Издательство УГНТУ; 2001.

7. Никольский Б.П., ред. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия. СПб: АНО НПО «Профессионал». 2004.
8. Платэ А.Н. Итоги науки и техники. М.: Химия; 1976.
9. Хисамов Р.С., Газизов А.А., Газизов А.Ш. Увеличение охвата продуктивных пластов воздействием. М.: ОАО ВНИИОЭНГ; 2003.
10. Андриевский Р.А. В кн.: Сборник научных трудов ИПМ АН УССР. Киев: Наукова думка; 1986: 138.
11. Королева М.Ю., Юртов Е.В. Химическая технология. 2005; 4: 15.
12. Лякишев Н.П., Алишов М.И., Добаткин С.В. Конверсия в машиностроении. 2002; 6 (55): 125.
13. Knoch H., Hunold K. *Keram. Z.* 1996; 1: 25.
14. Hausner H. *Techn. Mitt.* 1997; 5: 208.
15. Schwier G., Niefeld G. *Sprechsaal.* 1998; 31(3): 175.
16. Whalen T. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 1986; 7: 1135.

REFERENCES

1. Aamer A.S., Hasan F., Hameed A., Ahmed S. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnol. Adv.* 2008; 26: 246–65.
2. Kawai F. Bacterial degradation of acrylic oligomers and polymers. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1993; 39: 382–5.
3. Premaj R., Doble M. Biodegradation of polymers. *Ind. J. Biotechnol.* 2005; 4: 186–93.

4. Phadadze G.A. Morphological and biochemical aspects of biodegradation of polymers. Kiev: Naukova Dumka; 1986 (in Russian).
5. Howard G.T. Biodegradation of polyuretan a review. *Intemat. Biodeterior. Biodegrad.* 2002; 49: 245–52. in 1974; 118(1): 304–11.
6. Yagafarova G.G. Environmental biotechnology in oil and gas and refining industry. Proc. Allowance. Ufa: UGNTU; 2001 (in Russian).
7. Nikolsky B.P., red. The new directory chemist and technologist. Electrode processes. Chemical kinetics and diffusion. Colloid chemistry. St. Peterburg: Professional. 2004 (in Russian).
8. Plate A.N. Results of science and technology. Moscow: Khimiya; 1976 (in Russian).
9. Khisamov R.S., Gazizov A.A., Gazizov A.S. Increase the coverage of productive formations Exposure. Moscow; ОАО ВНИИОЭНГ; 2003 (in Russian).
10. Andrievskii R.A. Proc. scientific. IPM AN USSR. Kiev: Naukova Dumka; 1986: 138 (in Russian).
11. Koroleva M.Yu., Yurtov E.V. *Chem. technology.* 2005; 4: 15 (in Russian).
12. Lyakishev N.P., Alishev M.I., Dobatkin S.V. Conversion to engineering. 2002; 6 (55): 125 (in Russian).
13. Knoch H., Hunold K. *Keram. Z.* 1996; 1: 25.
14. Hausner H. *Techn. Mitt.* 1997; 5: 208.
15. Schwier G., Niefeld G. *Sprechsaal.* 1998; 31(3): 175.
16. Whalen T. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 1986; 7: 1135.

Поступила 24.11.13

© КОЛЛЕКТИВ АВТОРОВ, 2014

УДК 612.311.1.087

В.А. Загорский, И.М. Макеева, В.В. Загорский

ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТКАНЕЙ ЗУБОВ. ЧАСТЬ II

С помощью микротвердомера с шагом 0,22 мм на шлифах зубов в продольном и поперечном направлении измерена твердость эмали и дентина по Виккерсу. Представлены систематизированные сведения о твердых тканях зубов (ТТЗ), на основании которых создана математическая модель ТТЗ. С помощью этой модели будут представлены общие закономерности напряжений и деформаций ТТЗ при физиологических нагрузках.

Ключевые слова: твердые ткани зуба; эмаль; дентин; прочность; напряжения; математическая модель.

V. A. Zagorskiy, I. M. Makeeva, V. V. Zagorskiy

STRENGTH PROPERTIES OF THE HARD TISSUE OF TEETH. PART II

Using a constancy detecting apparatus (resolving capacity up to 0,22 mm) we measured microconstancy of hard dental tissues (Wickers) in longitudinal and transversal directions. Based on this data we created a mathematical model of hard dental tissues, which was used to represent general laws of tensions and deformations of hard dental tissues under physiological loads.

Key words: hard tissues of the tooth enamel; dentin; strength; voltage; mathematical model.

Твердые ткани зуба (эмаль и дентин) представляют собой белково-минеральный композитный материал. Из теории композитных конструкций, состоящих из нескольких материалов, характеризующихся различными модулями упругости, известно, что при их совместной работе на границе этих материалов могут возникать дополнительные напряжения за счет разницы строения и функционирования составляющих материалов. Постоянно действующие напряжения и деформации вызывают скапливание на их границах дополнительных напряжений, которые по мере работы конструкции переходят в паразитарные, а в последующем приводят к разрушению конструкции. Этого не происходит, если модули упругости различных материалов, составляющих ткани зубов, равны или совпадают между собой при определенных нагрузках.

Знание физических свойств твердых тканей зубов необходимо как для разработки материалов, восстанавливающих дефекты коронковых частей зубов, так

и для понимания механизмов работы и поражений, лежащих в основе течения заболевания твердых тканей. Рассматривая дентин и эмаль как достаточно однородные, но разные по своим свойствам совместно функционирующие материалы, следует отметить, что их совместная конструкция, состоящая из нескольких минеральных слоев с различной прочностью, является композиционной.

Представление о свойствах материала и особенностях его поведения при нагрузке дают следующие показатели: предел прочности, твердость, модуль упругости.

Предел прочности (обычно обозначают $\langle \sigma \rangle_{\text{вр}}$) – отношение максимального усилия, которое может выдержать образец, изготовленный из определенного материала, к его поперечному сечению. Он измеряется в паскалях (Па) или мегапаскалях (МПа).

Предел прочности материала однозначно связан с его твердостью. Твердость – это способность тела