

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

© ЛЕБЕДЕНКО И.Ю., ВОРОНОВ И.А., 2014

УДК 615.46.03:616.314-089.28

Лебеденко И.Ю., Воронов И.А.

### ОЦЕНКА ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЯ «ПАНЦИРЬ» ИЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ ОТ ПОТЕНЦИАЛЬНО ОПАСНЫХ ПРОДУКТОВ МИГРАЦИИ ИЗ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ ПЛАСТМАСС «QUATTRO TI» И «MOLLOPLAST-B» ДЛЯ БАЗИСА ПРОТЕЗОВ

Кафедра комплексного зубопротезирования ГБОУ Московского государственного медико-стоматологического университета им. А.И. Евдокимова, 127206, г. Москва

*На примере стоматологических пластмасс (Quattro Ti и Molloplast-B Detax) доказаны защитные свойства покрытия «Панцирь» из карбида кремния, которое уменьшает уровни миграции из изготовленных из них базисов протезов потенциально опасных соединений. Эффективность покрытия «Панцирь» по отношению к продуктам миграции в зависимости от состава и технологии изготовления базисных материалов составляет 19–50%. Снижая уровни миграции потенциально опасных продуктов, покрытие «Панцирь» уменьшает химический фактор риска применения материалов Quattro Ti и Molloplast-B по назначению.*

Ключевые слова: альдегиды; пластмассы; миграция; защитное покрытие.

Для цитирования: Российский стоматологический журнал. 2014; 18(6): 4–8.

Lebedenko I.Yu., Voronov I.A.

EVALUATION OF THE PROTECTIVE PROPERTIES OF THE COATING «ARMOR» SILICON CARBIDE FROM POTENTIALLY DANGEROUS PRODUCTS MIGRATION OF DENTAL PLASTICS QUATTRO TI» AND «MOLLOPLAST-IN» BASIS FOR DENTURES

Department of complex prosthetic dentistry, Moscow state medical and dental University. A.I. Evdokimov, 127206, Moscow

*On the example of stomatological plastics («Quattro Ti», Italy and «Molloplast B Detax») protective properties of coverage of «Armour» are well proven from the carbide of silicon, that diminishes the levels of migration from the bases of dentures appliances made from them, potentially dangerous connections. Efficiency of coverage «Armour» in relation to foods of migration depending on composition and technology of making of bases materials is 19–50%. Reducing the levels of migration of potentially dangerous products, coverage «Armour» diminishes chemical risk of application of materials of «Quattro Ti» and «Molloplast-B» factor on purpose.*

Keywords: aldehydes; plastics; migration; sheeting; protective coating.

Citation: Rossiyskiy stomatologicheskii zhurnal. 2014; 18(6): 4–8. (in Russian)

#### Введение

Для защиты зубных протезов от биодеструкции и изоляции базиса протезов от бактерий разработано новое нанопокрывание «Панцирь» из карбида кремния и способ нанесения его на пластмассы. Покрытие наносится на пластмассы методом ионноплазменного напыления и обладает высокими техническими параметрами и хорошей адгезией к ряду материалов [1].

Стоматологические пластмассы Quattro Ti (Италия) и Molloplast-B Detax (Германия) с покрытием «Панцирь» в сравнении с необработанными покрытиями материалов меньше колонизируются стафилококками и не подвергаются биодеструкции [2].

Цель исследования – оценка эффективности покрытия «Панцирь» по отношению к потенциально опасным продуктам миграции из стоматологических пластмасс «Quattro Ti» и «Molloplast-B» для базиса протезов.

#### Материал и методы

В эксперименте изучали образцы базисных материалов, которые имели вид пластин размером 64×10×3 мм и прошли все технологические стадии изготовления, как и базисы протезов. При моделировании условий исследования учитывали особенности применения материалов в клинической практике.

В качестве модельной среды была выбрана дистиллированная вода, которая, являясь простейшей моделью биосред (крови, плазмы, слюны и др.) и обладая высокой экстракционной способностью, включена в качестве обязательной модельной среды в стандарты оценки безопасности материалов и изделий медицинского назначения [3, 4]. На фоне этой среды можно обнаружить ряд закономерностей, заметить которые на фоне более сложных по составу сред не представляется возможным.

Соотношение между массой экспериментальных образцов ( $M$ , г) и объемом контактирующей модельной среды ( $V$ , мл), соответствующим суточному объему слюны, равному 1000 мл, рассчитывали по уравнению:

$$\frac{M}{V} = \frac{m_b + m_n}{V} \quad (1,1),$$

Для корреспонденции: Лебеденко Игорь Ильевич, e-mail: lebedenko@mail.ru

For correspondence: Lebedenko Igor Yul'evich, e-mail: lebedenko@mail.ru

где  $m_v$  – масса верхнего полного съемного протеза: 14 г (Quattro Ti), 17 г (Molloplast-B);  $m_n$  – масса нижнего полного съемного протеза: 16 г (Quattro Ti), 19 г (Molloplast-B).

Готовые к испытаниям образцы материалов помещали в стеклянные колбы на шлифах, заливали дистиллированной водой в соотношении 30 (Quattro Ti) и 36 мг/мл (Molloplast-B) и термостатировали при температуре  $37 \pm 1^\circ\text{C}$ , близкой к температуре тела, в течение 14 сут в "динамическом" режиме [3–5]. Это означает, что по истечении 1, 3 и 7 сут вытяжки сливали и анализировали, а образцы заливали новой порцией модельной среды того же объема и термостатировали в тех же условиях соответственно еще 2 (3–1), 4 (7–3) и 7 (14–7) сут. «Динамический» режим учитывает особенности применения зубных протезов, контактирующих с постоянно сменяющимися средами полости рта.

В качестве контрольного раствора использовали дистиллированную воду, на которой готовили вытяжки и которую термостатировали в тех же условиях.

Среди возможных продуктов, используемых и образующихся в процессе синтеза и переработки полиформальдегидов (Quattro Ti) и полиорганосилоксанов (Molloplast-B), могут быть формальдегид и ацетальдегид, в определенных концентрациях представляющие опасность для организма [4]. В связи с этим указанные альдегиды использовали в качестве «метки», и по уровням их миграции из базисных материалов с покрытием «Панцирь» и без покрытия в простейшую модель слюны судили об эффективности защитных свойств покрытия [5, 6].

Одновременно для этих же целей использовали один из интегральных показателей – максимальное значение оптической плотности (D, ед. О.П.), характеризующее суммарное содержание в вытяжках из материалов химических соединений, поглощающих в области длин волн от 220 до 360 нм ультрафиолетового (УФ) спектра [7]. УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре модели UV-mini 1240 фирмы «Shimadzu» (Япония).

Для идентификации и количественного определения концентраций альдегидов применяли метод обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Анализ проводили с использованием хроматографического оборудования фирмы «Shimadzu». Измерения выполняли на жидкостном хроматографе модели LC-20 AD. Для измерений использовали колонку с неподвижной фазой ODS Hypersil (5 мкм) длиной 150 мм и внутренним диаметром 4,6 мм. Детектирование проводили при 360 нм (производные формальдегида и ацетальдегида), что соответствовало специфическим максимумам на УФ-спектрах указанных соединений. Подвижная фаза – 57,5% водный ацетонитрил, скорость подвижной фазы – 1 мл/мин. Время удерживания составляло 3,98 и 4,96 мин для производных формальдегида и ацетальдегида соответственно.

При записи хроматограмм использовали возможность автоматического переключения длины волны детектирования в процессе хроматографирования. Для повышения чувствительности анализа объем вводимой пробы был доведен до 100 мкл (дозировочная петля), что обеспечило высокую чувствительность без заметных потерь эффективности пиков.

Для обеспечения необходимых селективности и чувствительности определения альдегидов они переводились в 2,4-динитрофенилгидразоны обработкой водных вытяжек 2,4-динитрофенилгидразином в условиях кислотного катализа [8].

Интегрирование пиков, фильтрацию шумов и все количественные расчеты проводили с помощью специального оборудования (аналого-цифровой преобразователь) и компьютерной программы сбора и обработки хроматографических данных фирмы «Амперсенд». Дополнительного снижения уровня шумов, обеспечивающего высокую чувствительность анализа, удалось добиться обработкой хроматограмм с помощью гауссова фильтра, при этом уровень шумов не превышал 3–4 мкВ.

## Результаты и обсуждение

Хроматографические исследования базисного материала Quattro Ti показали, что в вытяжках из него в течение всего периода наблюдения обнаруживали альдегиды (см. таблицу). Этот вывод следует из анализа хроматограмм, представленных на рис. 1, на которых присутствуют пики 1 и 2 со временем удерживания

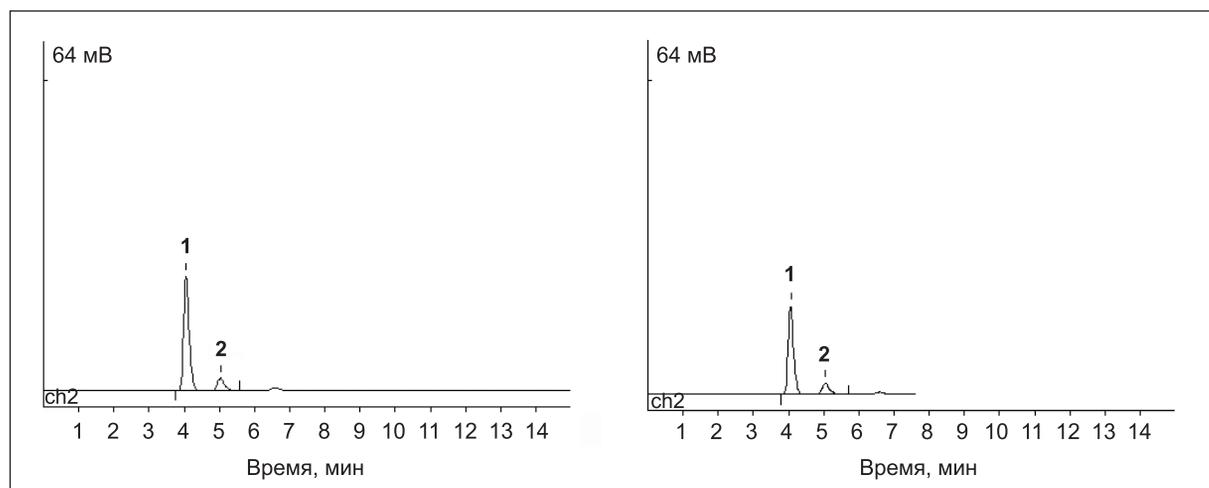


Рис. 1. Хроматограммы 1-суточных вытяжек из базисного материала Quattro Ti: справа – с покрытием «Панцирь» (пик 1 – формальдегид концентрации  $1,471 \pm 0,044$  мг/л, пик 2 – ацетальдегид концентрации  $0,061 \pm 0,004$  мг/л), слева – без покрытия (пик 1 – формальдегид концентрации  $1,950 \pm 0,078$  мг/л, пик 2 – ацетальдегид концентрации  $0,109 \pm 0,016$  мг/л).

Здесь и на рис. 3: время удерживания формальдегида – 3,98 мин, ацетальдегида – 4,96 мин.

Значения используемых показателей водных вытяжек из базисных материалов Quattro Ti и Molloplast-B без покрытия и с покрытием «Панцирь»

Показатель	Время вытяжки из Quattro Ti без покрытия, сутки				Время вытяжки из Quattro Ti + «Панцирь», сутки				Время вытяжки из Molloplast-B без покрытия, сутки				Время вытяжки из Molloplast-B + «Панцирь», сутки			
	1-е	3-и	7-е	14-е	1-е	3-и	7-е	14-е	1-е	3-и	7-е	14-е	1-е	3-и	7-е	14-е
Концентрация формальдегида, мг/л	1,950 ± 0,078	3,802 ± 0,080	5,164 ± 0,103	5,858 ± 0,117	1,471 ± 0,044	2,815 ± 0,070	3,828 ± 0,096	4,429 ± 0,101	0,1024 ± 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,012 ± 0,001	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Концентрация ацетальдегида, мг/л	0,109 ± 0,006	0,102 ± 0,006	0,196 ± 0,028	0,104 ± 0,007	0,061 ± 0,004	0,091 ± 0,005	0,180 ± 0,019	0,085 ± 0,009	0,040 ± 0,004	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,022 ± 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005
D, ед. О.П.	0,058 ± 0,005	0,032 ± 0,004	0,030 ± 0,004	0,004 ± 0,000	0,058 ± 0,005	0,030 ± 0,004	0,030 ± 0,004	0,004 ± 0,000	0,199 ± 0,008	0,138 ± 0,007	0,118 ± 0,006	0,103 ± 0,004	0,141 ± 0,006	0,118 ± 0,006	0,098 ± 0,003	0,077 ± 0,003

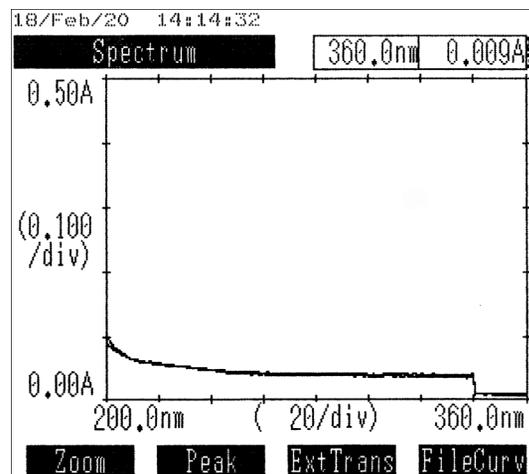


Рис. 2. УФ-спектры 1-суточных вытяжек из базисного материала Quattro Ti с покрытием «Панцирь» и без покрытия совпадают.

формальдегида (3,98 мин) и ацетальдегида (4,96 мин) соответственно. В течение всего периода исследования концентрация альдегидов в вытяжках из защищенных покрытием образцов была меньше по сравнению с незащищенными образцами. Например, концентрация формальдегида в 1- и 14-суточных вытяжках из базисного материала Quattro Ti без покрытия в 1,3 раза больше в сравнении с образцами с покрытием «Панцирь» (см. таблицу). В 1-суточных вытяжках эффективность покрытия по отношению к формальдегиду составляет 24,5%, а в целом за период исследования – 25%.

Концентрация ацетальдегида в эти же сроки наблюдения для базисного материала Quattro Ti без покрытия (0,109 ± 0,016 и 0,104 ± 0,019 мг/л) также превышает соответствующие значения для образцов с покрытием «Панцирь» (0,061 ± 0,007 и 0,085 ± 0,011 мг/л). В этом случае эффективность покрытия по отношению к ацетальдегиду в 1-суточных вытяжках составляет 44%, а за период исследования – в среднем 19%.

Из сопоставления УФ-спектров 1-суточных вытяжек, представленных на рис. 2, следует, что УФ-спектры базисного материала Quattro Ti с покрытием «Панцирь» и без него совпадают в анализируемой области спектра (220–360 нм), значения оптической плотности, а также максимальные значения оптической плотности тоже совпадают. Обнаруженная закономерность сохраняется и в остальные сроки наблюдения (см. таблицу). Отсюда следует, что концентрации в вытяжках из этих материалов соединений, поглощающих в этой области спектра, равны и защитного действия покрытие «Панцирь» на базисный материал Quattro Ti по отношению к анализируемым продуктам не оказывает.

Защитное действие по отношению к альдегидам обнаружено и для базисного материала Molloplast-B. Анализ хроматограмм, полученных методом ВЭЖХ и представленных на рис. 3, показал, что в 1-суточных вытяжках из базисного материала Molloplast-B как с покрытием «Панцирь», так и без него обнаружены хроматографические пики (1 и 2) со временем удерживания формальдегида (3,98 мин) и ацетальдегида (4,96 мин) соответственно. При количественном обчете хроматограмм по площадям соответствующих пиков установлено, что благодаря защитному действию покрытия «Панцирь» концентрации формальдегида (0,012 ± 0,001 мг/л)

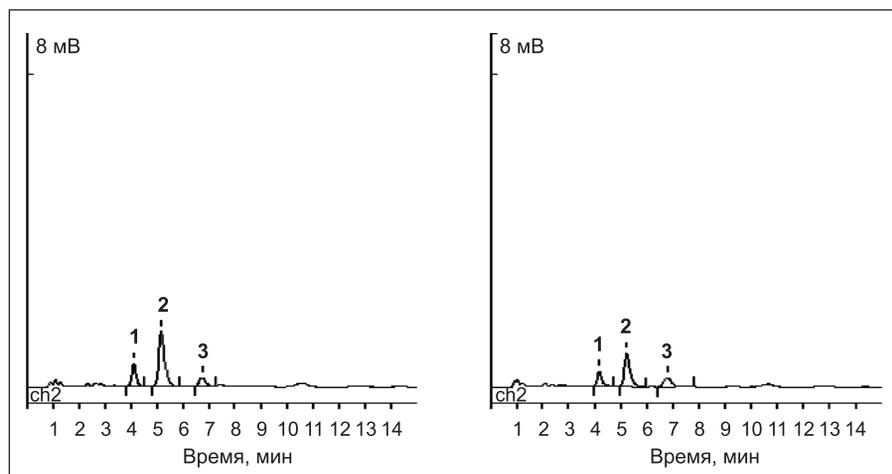


Рис. 3. Хроматограммы 1-суточных вытяжек из базисного материала Molloplast-B: справа – с покрытием «Панцирь» (пик 1 – формальдегид концентрации  $0,012 \pm 0,001$  мг/л, пик 2 – ацетальдегид в концентрации  $0,022 \pm 0,002$  мг/л), слева – без покрытия (пик 1 – формальдегид в концентрации  $0,024 \pm 0,002$  мг/л, пик 2 – ацетальдегид концентрации  $0,040 \pm 0,004$  мг/л).

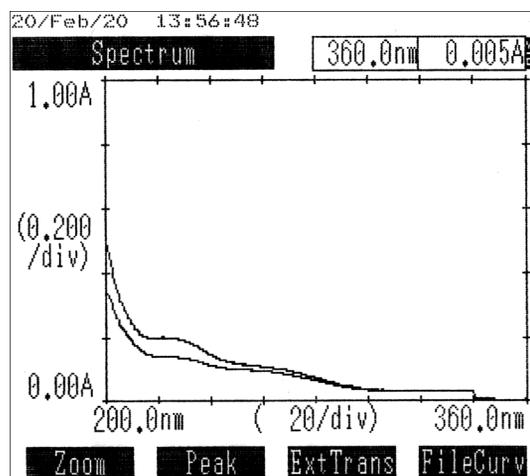


Рис. 4. УФ-спектры 1-суточных вытяжек из базисного материала Molloplast-B с покрытием «Панцирь» (нижний) и без покрытия (верхний).

и ацетальдегида ( $0,022 \pm 0,002$  мг/л) в 1-суточных вытяжках из образцов с покрытием в 2 раза меньше ( $0,024 \pm 0,002$  и  $0,040 \pm 0,004$  мг/л соответственно) по сравнению с незащищенными покрытием образцами (см. таблицу). В этом случае эффективность покрытия по отношению к альдегидам составляет 50%.

В 3-, 7- и 14-суточных вытяжках из базисного материала Molloplast-B как с покрытием «Панцирь», так и без него ни формальдегид, ни ацетальдегид не обнаружены в пределах чувствительности определения –  $0,005$  мг/л (см. таблицу).

Анализ УФ-спектров подтверждает защитные свойства покрытия «Панцирь» применительно к базисному материалу Molloplast-B. Характер расположения УФ-спектров 1-суточных вытяжек из образцов с покрытием и без него, представленных на рис. 4, свидетельствует о том, что в области 220–360 нм максимальные значения оптической плотности обнаружены при  $\lambda$  226 нм. При этой длине волны заметна разница в максимальных зна-

чениях оптической плотности для базисного материала: меньшем – с покрытием ( $D$   $0,141 \pm 0,006$  ед. О.П., нижний спектр) и большем – без покрытия ( $D$   $0,199 \pm 0,008$  ед. О.П., верхний спектр), которое в 1,4 раза больше предыдущего значения. По этому интегральному показателю эффективность покрытия «Панцирь» составляет 29%.

С увеличением продолжительности экстракции базисного материала Molloplast-B значения оптической плотности, а также содержание продуктов миграции, поглощающих в области 220–360 нм, для образцов с покрытием, как правило, меньше по сравнению с незащищенными покрытием образцами (см. таблицу).

Оценивая эффективность защитных свойств покрытия «Панцирь», следует обратить внимание на размеры молекул соединений, мигрирующих из базисных материалов (не более  $3 \cdot 10^{-3}$  мкм), которые оказываются меньше размеров пор покрытия. В связи с этим продукты миграции из базисных материалов проникают через поры покрытия. Проникновение химических веществ через покрытие «Панцирь» в контактирующую среду снижает его эффективность по отношению к продуктам миграции из базисных материалов Quattro Ti и Molloplast-B.

## Выводы

1. На примере стоматологических пластмасс (Quattro Ti и Molloplast-B) доказаны защитные свойства покрытия «Панцирь» из карбида кремния, которое уменьшает уровни миграции потенциально опасных соединений из изготовленных из них базисов протезов.
2. Эффективность покрытия «Панцирь» по отношению к продуктам миграции в зависимости от состава и технологии изготовления базисных материалов Quattro Ti и Molloplast-B составляет 19–50%.
3. Снижая уровни миграции потенциально опасных продуктов, покрытие «Панцирь» уменьшает химический фактор риска применения материалов Quattro Ti и Molloplast-B по назначению.

## Благодарность

Огромное спасибо Светлане Яковлевне Ланиной, канд. хим. наук, ведущему научному сотруднику, специалисту в области оценки безопасности медицинских изделий Национального научного центра токсикологической и биологической безопасности медицинских изделий, а также Е.А. Митрофанову, С.Б. Семакину (НИИВТ им. С.А. Векшинского) и А.Л. Калинину – разработчикам покрытия.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Заявка на патент РФ № 2013127770 от 19 июня 2013 г.
2. Воронов И.А., Митрофанов Е.А., Калинин А.Л., Семакин С.Б., Диденко Л.В. Разработка нового покрытия из карбида кремния для защиты зубных протезов от биодеструкции. *Российский стоматологический журнал*. 2014; 1: 4–9.
3. Ланина С.Я. *Методологические и методические вопросы гигиены и токсикологии полимерных материалов и изделий медицинского назначения*: Научный обзор. М.; 1982: 61–86.

4. ГОСТ Р ИСО 10993.12–99. «Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Ч. 12. Подготовка проб и стандартные образцы». М.;
5. ГОСТ Р 52770–2007. «Изделия медицинские. Требования безопасности. Методы санитарно-химических и токсикологических испытаний». М.;
6. Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами. Гигиенические нормативы. ГН 2.3.3.972–00. МЗ РФ. М.; 2000: 16–25.
7. ГОСТ Р 50855–96. Контейнеры для крови и ее компонентов. Требования химической и биологической безопасности и методы испытаний. М.; 1996.
8. МУК 4.1.763-4.1.779–99. Определение химических соединений в биологических средах. М.: МЗ России; 2000: 68–76.

Поступила 05.08.14

## REFERENCES

1. Patent application RF No. 2013127770 dated June 19, 2013. (in Russian)
2. Voronov I.A., Mitrofanov E.A., Kalinin A.L., Semakin S. B., Didenko L.V. Development of new coating of silicon carbide to protect the dentures from biodegradation. *Rossiyskiy stomatologicheskii zhurnal*. 2014; 1: 4–9. (in Russian)
3. Lanina S.Ya. *Methodological and Methodical Issues of Hygiene and Toxicology of Polymeric Materials and Medical Products: Scientific Review*. [Metodologicheskie i metodicheskie voprosy

gigieny i toksikologii polimernykh materialov i izdeliy meditsinskogo naznacheniya: Nauchnyy obzor]. Moscow; 1982: 61–86. (in Russian)

4. GOST R ISO 10993.12–99. *Medical Products. Evaluation of Biological Action Medical Products. Part 12. Preparation of Samples and Standard Samples*. [Izdeliya meditsinskikh izdeliy. Ch.12. Prigotovlenie prob i standartnye obraztsy]. (in Russian)
5. GOST R 52770–2007. *Medical Products. Requirements Safetis. Methods of Sanitary-chemical and Toxicological Testing*. [Izdeliya meditsinskikh izdeliy. Trebovaniya bezopasnosti. Metody sanitarno-khimicheskikh i toksikologicheskikh ispytaniy]. (in Russian)
6. *The Maximum Allowable Quantities of Chemical Substances Emitting from Materials in Contact with Food. Hygienic Standards. GN 2.3.3.972–00. MZ RF*. [Predel'no dopustimye kolichestva khimicheskikh veshchestv, vydelyayushchikhsya iz materialov, kontaktiruyushchikh s pishchevymi produktami. Gigienicheskie normativy. GN 2.3.3.972–00. MZ RF]. Moscow; 2000: 16–25. (in Russian)
7. GOST R 50855–96. *Containers for Blood and Blood Components. Requirements of Chemical and Biological Safety and Test Methods*. [Konteynery dlya krovi i ee komponentov. Trebovaniya khimicheskoy i biologicheskoy bezopasnosti i metody ispytaniy]. Moscow; 1996. (in Russian)
8. MUK 4.1.763-4.1.779–99. *The Determination of Chemical Compounds in Biological-policy Environments*. [Opredelenie khimicheskikh soedineniy v biologicheskikh sredakh]. Moscow: MZ Rossii. 2000: 68–76. (in Russian)

Received 05.08.14

© ВОРОНОВ И.А., 2014

УДК 615.46.03:616.314-089.28].07

Воронов И.А.

## Трибологические испытания образцов стоматологических материалов с защитным покрытием из карбида кремния, получившим название «ПАНЦИРЬ»

Кафедра комплексного зубопротезирования ГБОУ Московский государственный медико-стоматологический университет им. А.И. Евдокимова, 127206, г. Москва

Трибологические испытания образцов в условиях Испытательной лаборатории функциональных поверхностей (ИЛФП), покрытых и не покрытых защитным покрытием «Панцирь» из карбида кремния, проводили методом измерительного скольжения на автоматизированной машине трения (трибометре) TRIBOMETER фирмы CSM Instruments. Результаты трибологических испытаний были обработаны с помощью компьютерной программы Instrum X (CSM Instruments, Швейцария). Профилометрию бороздок износа на отдельных образцах с покрытием и без него с целью определения площади сечения бороздок для последующего расчета приведенного износа образцов проводили на оптическом профилометре WYKO NT1100 фирмы Veeco (США). Среди изученных следует выделить образцы без покрытия (Квадротти) и с покрытием (Пластмасса (Фторакс)), которые при указанных условиях испытаний проявили весьма низкий ( $< 0,1$ ) коэффициент трения (к.т.) при незначительной его амплитуде. Это свидетельствует об установившемся к.т., который почти не менялся в течение всего эксперимента (15 000 циклов равно году использования протеза пациентом).

Для лучшего образца (Пластмасса (Фторакс)) был рассчитан приведенный износ, который составил  $9 \cdot 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/(Н·м). Такой же образец без покрытия показал износ более чем вдвое выше ((1,4–0,9)/0,9).

Ключевые слова: карбид кремния; защитное покрытие; трение; трибологические испытания.

Для цитирования: Российский стоматологический журнал. 2014; 18(6): 8–11.

Voronov I.A.

TRIBOLOGICAL TESTS OF SAMPLES OF DENTAL MATERIALS WITH A PROTECTIVE COATING OF SILICON CARBIDE CALLED «PANTSUR»

Department of complex prosthetic dentistry GBOU Moscow state medical dental University. A.I. Evdokimov, 127206, Moscow

Для корреспонденции: Воронов Игорь Анатольевич, e-mail: voronov77@mail.ru

For correspondence: Voronov Igor Anatolievich, e-mail: voronov77@mail.ru