

Лабораторный анализ химических свойств модифицированной клеевой композиции для улучшения фиксации съёмных зубных протезов

Бобешко Марина Николаевна, кандидат медицинских наук, ассистент;
 Примачёва Наталья Владимировна, кандидат медицинских наук, ассистент;
 Попова Татьяна Александровна, кандидат медицинских наук, ассистент
 Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко

Актуальность.

При протезировании пациентов с полной потерей зубов стоматолог-ортопед часто сталкивается с проблемой фиксации и стабилизации съёмных пластиночных протезов на беззубых челюстях. Для повышения функциональной эффективности данных ортопедических конструкций в полости рта у пациентов и для сокращения к ним периода адаптации, всё чаще применяют адгезивные материалы в связи с их широкой доступностью и высокой эффективностью [2].

Однако, следует отметить, что большинство клеевых композиций, существующих на стоматологическом рынке, направлено только лишь на решение проблем фиксации съёмных зубных протезов в полости рта пациентов [5]. При этом зачастую не учитываются антимикробные свойства, а также химическая безопасность состава данных материалов. Поэтому, в процессе пользования съёмными пластиночными протезами, даже применяя клеевые композиции, зачастую пациентам не удаётся сохранить здоровое состояние опорных тканей протезного ложа, развитие воспаления которых приводит к быстро развивающимся процессам атрофии, способствуя в дальнейшем ухудшению фиксации и стабилизации съёмного зубного протеза [1,8,9,10].

В связи с этим, целью исследования явилась разработка клеевой композиции для фиксации съёмных зубных протезов, обладающей выраженной антисептической активностью для профилактики развития и снижения процессов воспаления тканей протезного ложа, возникающих на этапе фиксации, в период адаптации и дальнейшего применения изготовленных ортопедических конструкций у пациентов с полным отсутствием зубов; а также проведение комплекса лабораторных исследований по изучению химических свойств её состава.

Материалы и методы исследования

Согласно заданной цели, на стоматологических кафедрах ВГМА имени Н.Н. Бурденко была разработана клеевая композиция для фиксации съёмных зубных протезов



Рис. 1. Приготовление водных вытяжек клеевой композиции

на водной основе с добавлением нетоксичных компонентов - природных полисахаридов: пектина яблочного и альгината натрия. В качестве основы для разработки была выбрана рецептура отечественного адгезивного материала для съёмных зубных протезов «Дентафикс-Пс-Ц» фирмы «Целит» (г. Воронеж).

Основной антибактериальной добавкой явился водный раствор ионов серебра в диапазоне концентраций 10-20 мг/л, полученный элетролитической диффузией с серебряного анода в воду, которая использовалась для приготовления геля. Выбор данной модификации и её концентрации обусловлен хорошо известными антимикробными свойствами и биологической безопасностью в различных областях медицины [3, 4].

Для оценки химической безопасности модифицированной клеевой композиции для фиксации съёмных зубных протезов на базе технической лаборатории кафедры аналитической химии ФГБОУ ВПО ВГУИТ был проведён комплекс санитарно-химических исследований согласно стандартам серии ГОСТ Р ИСО 10993 «Оценка биологического действия медицинских изделий» и согласно специальных литературным источникам [5, 6]. Для этого сначала были изготовлены её водные вытяжки, после чего были проведены серии исследований по определению в них сразу после приготовления, а также через 1 и 5 суток хранения следующих химических показателей:

- восстановительных примесей методом обратного титрования (йодометрия/редоксиметрия);
- водородного показателя методом ионометрии;
- органических соединений УФ-спектрофотометрией;
- динамики потери свойств вытяжек с помощью анализатора запахов МАГ8 на основе методологии «Электронный нос».

В качестве модельной среды для приготовления водных вытяжек использовалась простейшая модель слюны - дистиллированная вода. Вытяжки готовились путем настаивания модифицированной композиции в модельной среде в соотношении 5 г опытного образца с 50 см³ воды (рис. 1, 2).

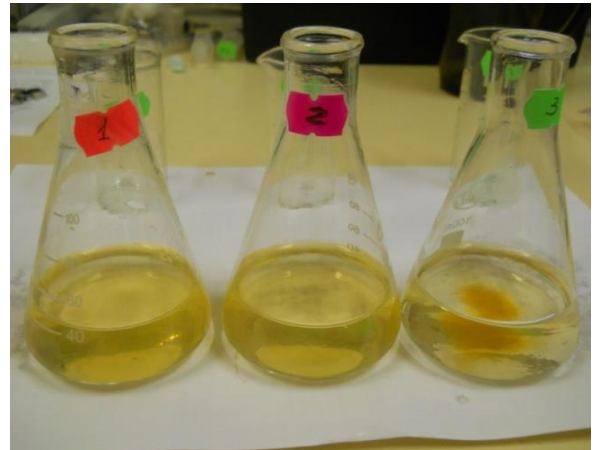


Рис. 2. Опытные образцы клеевой композиции

При этом использовали три различных способа пробоподготовки:

- 1) растворение в холодной дистиллированной воде при $t=22^{\circ}\text{C}$;
- 2) растворение в подогретой дистиллированной воде при $t=37^{\circ}\text{C}$;
- 3) растворение в холодной дистиллированной воде при $t=22^{\circ}\text{C}$, под действием ультразвука мощностью $U3=60$ Вт, время воздействия - 15 минут.

В дальнейшем эти три образца анализировали сразу после изготовления, через одни и 5 суток хранения. Таким образом, количество проб было равно 9.

Определение органических примесей в водных вытяжках клеевой композиции, модифицированной ионами серебра, то есть их ультрафиолетовое поглощение осуществлялось с помощью метода УФ-спектрофотометрии. При этом использовали спектрофотометр UV-VIS mini 1240, SHIMADZU. Исследовались спектры ультрафиолетового поглощения анализируемых проб сразу после их изготовления по величине оптической плотности в диапазоне 190-400 нм: № 1 – холодная экстракция $t=22^{\circ}\text{C}$; № 2 – теплая экстракция $t=37^{\circ}\text{C}$; № 3 – ультразвуковая холодная экстракция $t=22^{\circ}\text{C}$, мощность $U3=60$ Вт.

Определение водородного показателя, то есть кислотность или основность вытяжек исследуемого материала сразу после приготовления, через 1 сутки и 5 суток их хранения, а также контрольного раствора (дистиллированной воды) проводили методом прямой потенциометрии (ионометрии) на потенциометре – иономере типа И-135М1 - с системой электродов:

- 1) индикаторный – рН-селективный, отградуированный по стандартным буферным растворам;
- 2) стандартный – хлоридсеребряный электрод сравнения.

Нормируется для проб по изменению рН:

Норма – от 0,2 до 1,0.

Обработка результатов проводилась следующим образом.

Изменение величины рН рассчитывали по формуле:



Рис. 3. Общий вид рабочего места с анализатором «МАГ-8»

В качестве измерительного массива применяли 8 сенсоров на основе пьезокварцевых резонаторов ОАВ-типа с базовой частотой колебаний 10,0 МГц с разнохарактерными пленочными сорбентами на электродах из массива «Водные растворы». Покртия были выбраны в соответствии с задачей испытаний - возможное изменение эмиссии из проб разных органических соединений – маркеров

$$\text{ДЕЛЬТА рН} = (\text{рН})_b - (\text{рН})_k,$$

где $(\text{рН})_b$ - рН вытяжки;

$(\text{рН})_k$ - рН контрольного раствора.

рН вытяжки и рН контрольного раствора рассчитывали как среднее арифметическое трех параллельных определений, которые считали приемлемыми, если расхождение между наибольшим и наименьшим результатом определений не превышало 0,05 ед.

Определение восстановительных примесей (окисляемых веществ), позволяющее оценить общее количество мигрирующих в водную вытяжку веществ восстановительного характера, проводили методом обратного титрования (йодометрия) 0,02 н раствором тиосульфата натрия. Рекомендуемые на титрование расходы тиосульфата натрия: норма 0,90 см³, предельное значение - не более 2,0 см³. Определяли фактическое количество восстановителей 1 г навески каждого материала сразу после приготовления, а также через 1 сутки и 5 суток их хранения.

Для этого в коническую колбу для титрования вместимостью 250 мл помещали пипеткой 10,0 см³ анализируемой пробы (водный раствор исследуемой клеевой композиции) и 10,0 см³ раствора йода (0,02 моль/дм³), а затем титровали свободный йод раствором тиосульфата натрия (0,02 н) до перехода бурой окраски в светло-желтую. Далее добавляли 0,5 мл раствора крахмала и продолжали титровать до обесцвечивания раствора.

Выполнялось два титрования для каждой пробы, в результате рассчитывали средний объем титранта, затраченного на титрование.

Методика определения динамики потери свойств вытяжек модифицированной клеевой композиции проводилась путём определения высокомолекулярных соединений и легколетучих веществ, продуктов деструкции растворённых веществ, меняющих запах и химический состав вытяжек с помощью инновационного анализатора газов и запахов «МАГ-8» на основе методологии «Электронный нос» (производство ООО «Сенсорные технологии», г. Воронеж) (рис. 3, 4).



Рис. 4. Рабочий режим анализатора запахов «МАГ-8»

состояния пробы при начале порчи.

Все пленки были стабилизированы предварительно, поверхность натренирована по стандартным парам (этанол, вода, ацетон, триэтиламин, аммиак, уксусная кислота, этилацетат).

Пробы не нагревали, интенсивность запаха холодных проб значимая и различимая. Отбирали индивидуальным

шприцем для каждой пробы 5 см^3 равновесной газовой фазы над раствором (не затрагивая образец!) и вводили в ячейку детектирования. Результаты измерения от однотипных проб усредняли. Режим измерения составлял: время 60 с, режим фиксирования откликов сенсоров – равномерный с шагом 1 с, оптимальный алгоритм представления откликов сенсоров – градиентный. Для повышения информативности измерения и установления тонких различий в составе равновесных газовых фаз (РГФ) над помещением, из массива данных исключали наибольшие сигналы сенсоров. То есть аналитический сигнал «электронного носа» на основе 8 сенсоров был представлен 6-30 значимыми откликами сенсоров. Погрешность измерения составляла 5%. Суммарный аналитический сигнал был сформирован с применением интегрального алгоритма обработки сигналов 8-ми сенсоров в виде «визуального отпечатка». Для установления схожести состава РГФ над пробами применяли «визуальный отпечаток» максимумов

(наибольшие отклики 6-8 сенсоров). Для установления отличий в составе РГФ над пробами применяли полные (по сигналам 8-ми сенсоров за все время измерения) и оптимальные (по сигналам 6-ти сенсоров за все время измерения) кинетические «визуальные отпечатки». В качестве проб для проверки правильности измерения и реакции сенсоров применяли лабораторный воздух после длительной вентиляции (шум) и фон пробоотборника (воздух).

Результаты.

Методом УФ-спектрофотометрии установлено, что температура воды практически не влияет на химический состав модифицированной композиции, а после ультразвукового воздействия состав проб изменяется, о чём говорит уменьшение оптической плотности при двух максимумах поглощения – в области 235 нм и 260-280 нм (рис. 5).

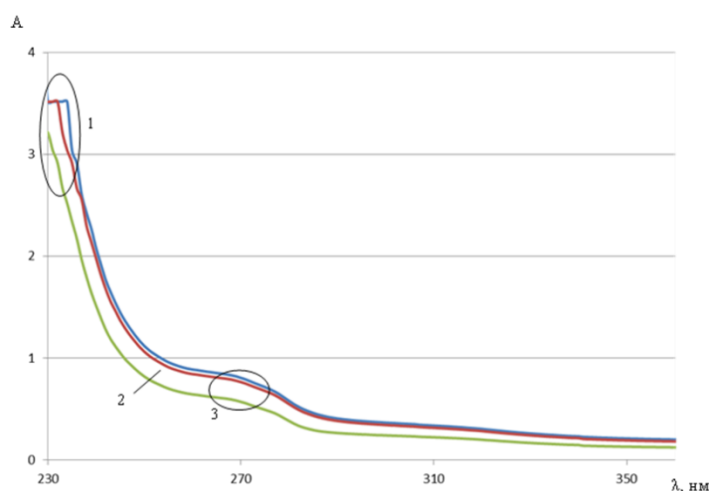


Рис. 5. Спектры поглощения водных растворов геля в УФ-области спектра

Проведение метода ионметрии показало, что закисление на 0,7 водородного показателя всех водных экстрактов геля сразу после их изготовления (в среднем 5,10), по сравнению с контролем дистиллированной водой (5,80), не превышало пределы нормы, принятой за единицу.

Также в результате метода обратного титрования выявлено, что все вытяжки сразу после приготовления обладали хорошими восстановительными свойствами, так как различие объемов тиосульфата натрия, расходуемых на титрование дистиллированной воды и всех трёх проб составило $0,25 \text{ см}^3$, что соответствует норме, которая составляет не более $2,0 \text{ см}^3$.

С помощью анализатора запахов «МАГ-8» на основе методологии «Электронный нос» было доказано, что только сразу после изготовления водные вытяжки сохраняют все высокомолекулярные вещества в равновесной газовой фазе над ними.

По мере дальнейшего хранения вытяжек (от 1 суток и

более) их химический состав претерпевает всё более значимые изменения, которые особенно выражены к 5 суткам хранения. Так, после 5 суток значения закисления первых двух проб превышали пределы нормы на 1,2 и на 1,3 (4,60 и 4,50), а значение защелачивания третьей пробы сместилось уже на 0,7 (6,50). Вещества - восстановители спустя 1 сутки в пробах уменьшились на 50%, а через 5 суток не определялись совсем, то есть полностью распались. В равновесной газовой фазе над водными вытяжками высокомолекулярные вещества уменьшились спустя 1 сутки в первой пробе на 30%, во второй пробе на 10%, и в третьей пробе на 5%, что привело к увеличению содержания легколетучих веществ - продуктов деструкции растворенных веществ по истечении 5 суток - в большей степени над пробой, изготовленной с применением ультразвука – 15%, далее 5,2% над пробой, полученной при 37°C , и в меньшей степени над пробой водного раствора, полученного при 22°C – 4% (рис. 6, табл. 1).

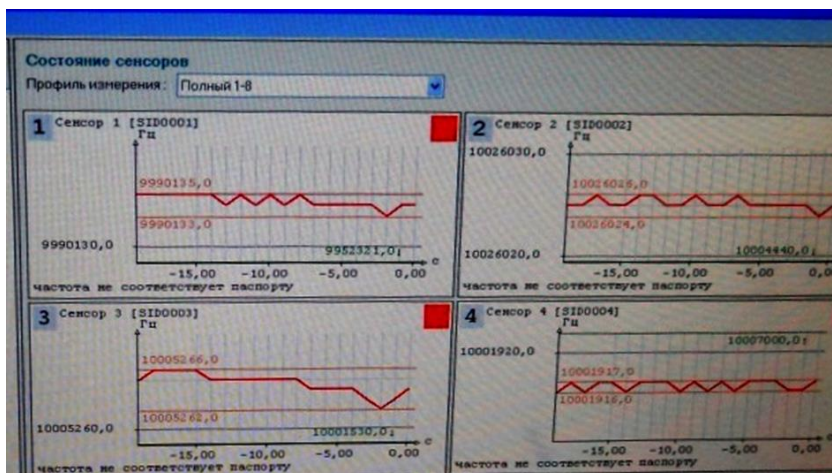


Рис. 6. Фрагмент программы «Электронный нос»

Таблица 1. Количественные параметры откликов сенсоров при анализе равновесных газовых фаз над пробами модифицированной композиции

Вид пробы	S1– ПВП	S2– ПЭГ-2000	S7– ПДЭГС	S8 – AZr	Св.о, Гцс	Изменение Св.о, Гцс относит. воды
Дис. вода (19.10.11)	24	25	42	45	9883	
Проба 1 (t=22°C)	18	19	30	32	6925	2958
Проба 2 (t=37°C)	21	22	37	41	8920	963
Проба 3 (УЗ 60Вт)	21	22	38	44	9409	474
Дис. вода (20.10.11)	21	23	37	39	8167	
Проба 1 (t=22°C)	14	17	33	33	6669	1498
Проба 2 (t=37°C)	21	22	37	41	8920	753
Проба 3 (УЗ 60Вт)	19	21	29	36	7708	459
Дис. вода (25.10.11)	19	20	27	31	7717	
Проба 1 (t=22°C)	20	21	31	31	8041	-324
Проба 2 (t=37°C)	20	21	31	33	8142	-425
Проба 3 (УЗ 60Вт)	22	23	31	35	9054	-1337

Выводы

Таким образом, согласно проведённым лабораторным исследованиям водных вытяжек предложенного адгезивного материала доказано, что клеевая композиция, модифи-

цированная ионами серебра, по санитарно-химическим свойствам соответствует норме и, даже под воздействием водной среды и её повышенной температуры сохраняет свои химические свойства до 1 суток.

Литература:

1. Абаджян В.Н. Влияние полных съёмных протезов на слизистую оболочку протезного ложа пациентов: автореф. дис. ... канд. мед. наук / В.И. Абаджян. – Тверь, 2003. – 18с.
2. Арутюнов С.Д. Современные методы фиксации съёмных зубных протезов: учебное пособие для медицинских ВУЗов / С.Д. Арутюнов, В.Н. Трегубов. – Москва: ТЕ-НС, 2003. – 123с.
3. Блажитко Е.М. Применение препаратов серебра в медицине / Е.М. Блажитко // Новые химические системы и процессы в медицине: материалы научно-практической конференции, 21-22 декабря 2001. – Новосибирск, 2004. – С. 7-15.
4. Галкина А.Н. Серебряный лекарь / А.Н. Галкина // Новая аптека. – 2009. – №5. – С. 44-45
5. Жолудев С.Е. Анализ адгезионных свойств средств для улучшения фиксации полных съёмных зубных протезов / С.Е. Жолудев, Т.Д. Мирсаев // Уральский стоматологический журнал. – 2004. – №4. – С.37
6. Кучменко Т.А. Инновационные решения в аналитическом контроле: учеб. пособие / Т.А. Кучменко. – Воронеж, 2009. – 252с.
7. Отто М. Современные методы аналитической химии: в 2 т.Т.1./ М. Отто. – Москва, 2003. – 416с.
8. Чиркова Н.В. Сравнительный анализ применения базисных материалов в ортопедической стоматологии / Н.В. Чиркова // Системный анализ и управление в биомедицинских системах. – 2010. – Т. 9, № 3. – С.531-535.
9. Современные дезинфицирующие средства для ухода за съёмными протезами / Э.С. Каливрадзян, Л.Н. Голубева, Н.А. Голубев, Н.В. Чиркова // Системный анализ и управление в биомедицинских системах. – 2012. – Т.11, № 4. – С. 1015-1017.
10. Токсикологическая оценка нового раствора для дезинфекции съёмных пластиночных протезов / Э.С. Каливрадзян, Л.Н. Голубева, Н.А. Голубев, Н.В. Чиркова, А.В. Подопритора // Российский стоматологический журнал. – М., 2013. - №1. – С. 12-15.