ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 544.022.346+616.31-77

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-12-247-39-42

А. К. Брель¹, С. В. Лисина¹, В. В. Бавлакова², И. В. Фоменко²

ПОЛИСУЛЬФОНЫ В КАЧЕСТВЕ ИМПЛАНТОВ И ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

¹Волгоградский государственный медицинский университет

²Клиника стоматологии Волгоградского государственного медицинского университета

E-mail: svlisina@gmail.com

Статья содержит описание способов применения полисульфонов и композиций на их основе в качестве покрытий и имплантов.

Ключевые слова: полисульфоны, стоматологические композиции, импланты, покрытия.

Химия полимеров играет важную роль в различных отраслях народного хозяйства и промышленности [1]. Среди огромного количества ценных синтетических полимерных материалов особое место занимают полисульфоны. В настоящее время к полисульфонам медицинского назначения относят марки гранулированного продукта ПСФ-150, ПСФ-ТП, ПСФ-150-1, ПСФ-Л-СВ-25, ПСФ-180, ПСФ-180-1, ПСФ-190, ПСФ-230, ПСФ-ТП.

Востребованность полисульфона объясняется высоким уровнем эксплуатационных свойств (ударопрочность, износостойкость, стойкость к действию агрессивных веществ, теплостойкость). Однако, несмотря на ценный комплекс характеристик, практическое применение полисульфонов ограничено спецификой осуществления процессов их переработки. Полисульфоны находят применение в качестве суперконструкционных полимерных материалов, материалов для 3D печати [2, 3], средств индивидуальной и групповой радиационной защиты [4], в производстве ультрафильтрационных и микрофильтрационных мембран благодаря ряду ценных эксплуатационных свойств этих материалов [5].

Полисульфоны в медицинской практике используются в качестве стандартных имплантов для контурной пластики, в челюстно-лицевой хирургии для морфогенеза тканей, при протезировании зубов, в качестве материала

мембраны диализатора. Сочетание высокой износостойкости и агрессивностойкости определяет целесообразность применения полисульфонов для получения покрытий ортодонтических аппаратов в стоматологии.

Применение растворных технологий позволяет использовать полисульфоны в качестве покрытий. Так, например, среди базисных пластмасс наиболее важными и широкоиспользуемыми являются полиметакрилаты [6, 7]. Установлено, что акрилатный мономер при общем и локальном воздействии токсичен. В эксперименте на животных показано, что нанесение даже 1 % раствора полиметилметакрилата на поверхность кожи вызывает глубокие дистрофические и некробиологические изменения в базальном слое эпителия. Также было установлено, метилметакрилат оказывает тормозящее действие на ферментную систему желудка. У пациентов, использующих аппараты и протезы, наблюдаются воспалительные изменения в виде токсико-аллергических протезных стоматитов в результате не только механического раздражения слизистой оболочки, но и содержания значительного количества остаточного мономера в акриловых протезах, изготавливаемых непосредственно на базе клиники. Поэтому подход к улучшению качества жизни таких пациентов может быть осуществлен либо путем улучшения свойств базисных пластмасс, либо путем создания покрытий на таких базисных

протезах. Для достижения этой цели на основе полисульфона были разработаны покрытия пломбирочных материалов, ортодонтических аппаратов и зубных протезов с хорошими физико-химическими свойствами, защищающими от внешних воздействий, и повышенной светостойкостью.

Протез на основе полиметилметакрилата покрывается изоляционным лаком в виде раствора полисульфона (кисточковым методом, аэрозольно, погружением протеза и т. п.) тонким слоем (0,1–0,2 мм). Полисульфон наносится в виде 20–25 %-ного раствора в органическом растворителе (хлороформ). Срез образцов микроскопически показывает однородность и отсутствие зазора между полимерами. При погружении протеза в раствор полисульфона на 3–5 минут композиционный слой достигает соизмеримого с покрытием, в результате чего граница раздела между полимерами практически отсутствует. Из этого следует, что покрытие с протеза в условиях эксплуатации практически не исчезает, т. е. повышается его механическая стойкость. При испытании протезов, покрытых раствором полисульфона, установлено, что нанесение защитного покрытия кисточковым методом приводит к получению композиционного слоя небольшой толщины. Однако испытания на отрыв показали, что разрыва на границе полиакрилат-полисульфон не происходит. За счет набухания слоя полиметилметакрилата протеза в хлороформе происходит проникновение полимерных звеньев полисульфона в верхний слой полиметилметакрилата. В результате этого наблюдается образование однородного слоя полимера, имеющего в своем составе полиакрилатные и полисульфидные цепи. Изучение состояния поверхности пластмассовых образцов из полиметилметакрилата с покрытием на основе полисульфона проводили растровым электронным микроскопом AURA 100. Для электронно-микроскопического исследования полимеров изготавливали реплики, т. е. напыляли на поверхность образцов уголь.

Испытания на отрыв показали, что нарушение целостности происходит в слое полисульфона или полиметилметакрилата, в то время как композиционный слой остается без изменений (рис. 1, 2). Граничные значения режимов проведения способа относятся к концентрации раствора полисульфона в органическом растворителе и толщине покрытия. При более тонком нанесении (менее 0,1 мм) не обеспечивается

Рис. 1. Шлиф пластины из полиметакрилата с полисульфовым покрытием:

а – предметное стекло, б – слой полисульфона, в – композиционный слой, г – слой полиметакрилата

Рис. 2. Шлиф пластины при испытании на разрыв:

а – предметное стекло, б – разрыв по полисульфовому покрытию, в – композиционный слой, г – слой полиметакрилата

достаточная изоляция слизистой оболочки полости рта от неблагоприятного воздействия метилметакрилата. Более толстый слой (более 0,3 мм) увеличивает дополнительный расход материала без улучшения качества и в то же время не соответствует требованиям к изоляционным покрытиям на протезах. Раствор содержит 20–25 % полисульфона в хлороформе. При концентрации раствора ниже 20 % раствор получается менее вязким, а покрытие слишком тонким и плохим взаимодействием с базисом, а при увеличении концентрации увеличивается толщина покрытия без улучшения качества.

Проведенные клинические испытания и наблюдение показали, что покрытия протезов полисульфоном эффективны при лечении больных с парестезией слизистой оболочки полости рта и склонных к аллергическим реакциям. Протезы просты в изготовлении, не требуют

дополнительного оборудования, а компоненты для изготовления растворов покрытий доступны [6].

Частота врожденных пороков развития челюстно-лицевой области на территории Волгограда и Волгоградской области за 2016 год составило в среднем 1:630. Здоровье полости рта является неотъемлемой частью общего состояния здоровья человека и влияет на качество жизни. Изучалась возможность использования имплантов из полисульфона при лечении врожденной односторонней расщелины верхней губы. Сложность операций обусловлена, прежде всего, трудоемкостью и продолжительностью формирования трансплантата в соответствии с рельефом гипоплазированного нижненаружного края грушевидного отверстия. Стандартной формы заранее изготовленный полисульфоновый имплантат избавляет хирурга от процесса моделирования саженца, существенно упрощая выполнение наиболее сложного этапа ринопластики. Для получения полисульфонового имплантата использовалось литье под давлением по специально разработанным литьевым формам трех разных размеров. Перед началом изготовления имплантов прогревали литьевую форму до 130 °С и обрабатывали изоляционным слоем. Полисульфоновые гранулы просушивали в вакуумном шкафу при 120–130 °С в течение 8 часов при толщине слоя 20–30 мм до влажности 0.1 %. полимерный материал заливали в литьевую машину и прогревали до 340 °С. Литье производилось под давлением 120–130 МПа. Результаты исследования на животных (крысы) показали, что пересадка полисульфонового импланта не оказывала существенного влияния на общее состояние животных и течение у них раневого процесса. Увеличение общего количества лейкоцитов, повышение числа нейтрофилов и эозинофилов,

а также ускорение СОЭ было незначительным и можно отнести к ответной реакции организма на операционную травму. Имплантация полисульфона не изменяла у животных уровня общего белка и соотношения у белковых фракций сыворотки крови, не влияла на содержание холестерина, билирубина и активность щелочной фосфатазы крови, что свидетельствует об отсутствии токсического действия этого полимерного материала на белково-ферментативную и дезинтоксикационную функции печени. Морфологические изменения в области оперативного вмешательства у крыс опытных групп не имели существенных различий. Исследование ткани легкого, печени, почек, сердца и селезенки в свою очередь не подтверждало токсического действия имплантированного полисульфона на жизненно важные органы экспериментальных животных. Импланты из полисульфона позволяют успешно восстановить недостаток костной ткани и переместить основание крыла носа до симметричного положения со здоровой стороной. Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что применение полисульфоновых имплантов сокращает продолжительность оперативного вмешательства и существенно облегчает проведение ринопластики. Получены хорошие результаты восстановительного лечения. Таким образом, особые характеристики полисульфона открыли новые возможности его применения для контурной пластики нижненаружного края грушевидного отверстия при проведении ринопластики у больных с врожденной расщелиной верхней губы [7].

Кроме того, впервые разработана и предложена к внедрению полимерная композиция на основе полисульфона для изготовления искусственных зубов, используемых в съемных протезах.

Физико-механические показатели материалов

Материал	Твердость, МПа	Линейная интенсивность изнашивания, у.е.	Адгезия, МПа	Степень набухания, %	Коэффициент линейного теплового расширения, у.е.
Полиметилметакрилат	230,3±7,4	1,05±0,01	24,0±1,8	0,59±0,1	81,0±6,3
Полисульфон (марка ПС-Н ТУ 6-05-1969-84)	334,2±9,2	0,65±0,09	31,8±2,1	0,20±0,04	55,0±2,5
Полимерная композиция на основе полисульфона	332,3±11,8	0,51±0,08	31,0±1,9	0,15±0,03	53,0±4,9

Примечание: $p < 0,05$

Композиция имеет следующий состав: полисульфон (марка ПС-Н ТУ 6-05-1969-84) – 87,5 %, фторопласт – 11,5 %, оксид титана – 1,0 %. Подобранные соотношения позволили изготовить композицию компонентов, которые хорошо совмещались друг с другом.

По твердости искусственные зубы, изготовленные на основе этой композиции, превосходят изготовленные из полиметакрилата в 1,5 раза, более устойчивы к истиранию, долговечны (так как имеют низкое водопоглощение) и светостабильны. Сравнение коэффициентов линейного теплового расширения искусственных зубов из предложенной композиции и полиметакрилата, из которого были сделаны базы протезов, показало возможность их совмещения в отсутствии тепловой деформации. Была доказана целесообразность их применения в съемных протезах при различных дефектах зубных рядов и полном отсутствии зубов, их высокая эффективность в восстановлении жевательной способности.

Для изучения влияния полимерной композиции на ткани, а также на организм, были проведены исследования на экспериментальных животных (крысы). В ходе работы не выявлено специфических морфологических, биохимических, гематологических признаков, свидетельствующих о токсическом влиянии предложенной композиции на организм животных [8].

Таким образом, покрытие и импланты на основе полисульфона продемонстрировали эффективность в медицинской практике, а биоинертность материала на основе полисульфона была подтверждена в ходе гематологических и морфологических исследований.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Штейнберг, Е. М. Полисульфон как функциональный полимерный материал и его производство / Е. М. Штейнберг, Л. А. Зенитова // Международный научно-исследовательский журнал. – 2012. – Т. 6-1, № 6. – С. 23-28.
2. Исследование влияния наполнителей различной природы на свойства полисульфона и определение возможности применения композитов на их основе в 3D печати / А. Л. Слонов [и др.] // Пластические массы. – 2018. – Т. 7, № 8. – С. 34–37.
3. Полигидроксифир – модификатор полиэфиров / Д. А. Беева [и др.] // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2 (14). – С. 3075-3078.

4. Радиационно-защитный полимерматричный композит на основе полисульфона / П. Н. Терехин [и др.] // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 4. – С. 29-31.

5. Свойства эпоксидных связующих, модифицированных фурановой смолой и полисульфоном / Н. Копицына [и др.] // Высокомолекулярные соединения (серия Б). – 2018. – Т. 60, №3. – С. 211-220.

6. Бавлакова, В. В. Клинико-экспериментальное обоснование к применению изолирующего полисульфонового покрытия на базы съемных пластинчатых ортодонтических аппаратов и зубных протезов из полиметилметакрилата: автореф. дис. ... канд. мед. наук / В. В. Бавлакова; ВМА. – Волгоград, 1999. – 20 с.

7. Фоменко, И. В. Эффективность современных методов диагностики и лечения в комплексной реабилитации пациентов с врожденной односторонней полной расщелиной верхней губы и неба: автореф. дис. ... д-ра мед. наук / И. В. Фоменко; ВолГМУ. – Волгоград, 2011. – 39 с.

8. Марымов, О. В. Обоснование применения полимерной композиции на основе полисульфона для изготовления искусственных зубов: автореф. дис. ... канд. мед. наук / О. В. Марымов; СГМУ. – Самара, 1995. – 22 с.

REFERENCES

1. Shtejnberg, E. M. Polisul'fon kak funktsional'nyj polimernyj material i ego proizvodstvo / E. M. Shtejnberg, L. A. Zenitova // Mezhdunarodnyj nauchno-issledovatel'skij zhurnal. – 2012. – Т. 6-1, № 6. – С. 23-28.
2. Issledovanie vliyaniya napolnitelej razlichnoj prirody na svoystva polisul'fona i opredelenie vozmozhnosti primeneniya kompozitov na ih osnove v 3D pechati / A. L. Slonov [i dr.] // Plasticheskie massy. – 2018. – Т. 7, № 8. – С. 34–37.
3. Poligidroksiefir – modifikator poliefirov / D. A. Beeva [i dr.] // Fundamental'nye issledovaniya. – 2015. – № 2 (14). – С. 3075-3078.
4. Radiacionno-zashchitnyj polimermatrichnyj kompozit na osnove polisul'fona / P. N. Terekhin [i dr.] // Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya. – 2013. – № 4. – С. 29-31.
5. Svoystva epoksidnyh svyazuyushchih, modifitsirovannyh furanovoy smoloy i polisul'fonom / N. Kopicyna [i dr.] // Vysokomolekulyarnye soedineniya (seriya B). – 2018. – т. 60, №3. – С. 211-220.
6. Bavlakova, V. V. Kliniko-eksperimental'noe obosnovanie k primeneniyu izoliruyushchego polisul'fonovogo pokrytiya na bazy s"emnyh plastinchnykh ortodonticheskikh apparatov i zubnykh protezov iz polimetilmetakrilata: avtoref. dis. ... kand. med. nauk / V. V. Bavlakova; VMA. – Volgograd, 1999. – 20 s.
7. Fomenko, I. V. Effektivnost' sovremennykh metodov diagnostiki i lecheniya v kompleksnoj rehabilitatsii pacientov s vrozhdennoy odnostoronnej polnoj rasshelinoj verhnjej guby i neba: avtoref. dis. ... d-ra med. nauk / I. V. Fomenko; VolGМУ. – Volgograd, 2011. – 39 s.
8. Marymov, O. V. Obosnovanie primeneniya polimernoy kompozitsii na osnove polisul'fona dlya izgotovleniya iskusstvennykh zubov: avtoref. dis. ... kand. med. nauk / O. V. Marymov; SGMU. – Samara, 1995. – 22 s.

A. K. Brel, S. V. Lisina, V. V. Bavlakova, I. V. Fomenko

POLYSULPHONES AS IMPLANTS AND COATINGS ON THE BASE

Volgograd State Medical University

Abstract: The article contains the ways of application of polysulphones as dental implants and coatings on the base.

Keywords: polysulphones, dental compositions, implants, coatings.