

## ПОЛИВИНИЛСИЛОКСАНОВЫЕ КОМПОЗИЦИИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ МАСЛЯНЫМ РАСТВОРОМ РЕТИНОЛА АЦЕТАТА

Т. С. Лихущина<sup>1</sup>, Е. В. Смирнов<sup>1</sup>, Н. И. Лесных<sup>1</sup>, В. В. Калмыков<sup>2</sup>, Г. В. Шаталов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный медицинский университет

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет инженерных технологий

<sup>3</sup>Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 01.03.2016 г.

**Аннотация.** В статье рассматривается технология изготовления и применения в клинике ортопедической стоматологии съемных протезов с комбинированным базисом с применением эластичных базисных пластмасс, обладающих лечебными свойствами. Изучено влияние масляной субстанции ретинола ацетата с концентрациями 3.44% и 8.6% на свойства полисилоксанов на основе А-силиконового полимера «Mollosil». Установлено, что введение 12 м.ч. в структуру эластичной пластмассы не нарушает физико-механические свойства и обеспечивает репаративный эффект.

**Ключевые слова:** полисилоксановая пластмасса «Mollosil», масляный раствор ретинола ацетат, Винилин.

**Abstract.** This paper presents the manufacturing technology and use of the removable laminar dentures with the combined basis using the elasticbase resins, having medicinal properties in dental prosthetic. The influence of oily substance of the retinol with the concentration 3.44%, 8.6% on the properties of the elastic resins, which are based on the A-silicone as well as the tissue of the prosthetic area. It has been established that the introduction of 12 mp in a flexible plastic structure provides the most optimal properties.

**Keywords:** polysiloxane composition «Mollosil», retinol acetate, Vinylin.

Разработка новых составов и современных методик съемного протезирования, особенно у пациентов с полным отсутствием зубных рядов, осложненного высокой степенью атрофии альвеолярной части, позволяет эффективно восполнить утраченные функции, сохранить опорные ткани протезного поля. Однако, при использовании новых материалов, остается важной проблема их биосовместимости с организмом человека, которая не теряет своей актуальности. [1,2].

Полисилоксаны, широко применяемые в медицинской практике, имеют сложную структуру, характеризуются стабильными эксплуатационными свойствами и высоким уровнем технологичности при холодной вулканизации, биологической инертностью, хорошей адгезией к материалу

акрилового базиса, низким модулем упругости при сжатии [3].

Применение в качестве подкладки в комбинированных съемных пластиночных протезах с двухслойным базисом продемонстрировало высокую эффективность у пациентов с неблагоприятными анатомо-топографическими характеристиками протезного поля.

Ранее были изучены силоксановые композиции, модифицированные Винилином и облепиховым маслом [4], растительными маслами [5,6], прополисом [7], Винилином [8].

Введение модификатора в структуру полимерной матрицы обеспечивает улучшение физико-механических свойств. Возможность диффузии компонентов состава в полость рта, в процессе пользования протезом оказывает положительный эффект на репаративные процессы. Кроме того, обеспечивает длительный контакт с травмирован-

ной поверхностью слизистой оболочки полости рта, особенно после операционного вмешательства.

Диффузия лекарственных препаратов из полимерной матрицы в большей степени обеспечивается масляной основой за счет ее гетерогенности к полимеру.

Таким образом, целью нашей работы является создание состава и изучение свойств на основе силиконового полимера, модифицированного масляным раствором ретинола ацетата с концентрациями 3.44% и 8.6%.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Разработана силиконовая подкладка, модифицированная масляным раствором ретинола ацетата с концентрациями 3.44% и 8.6%, а также составом масляный раствор ретинола ацетат (8.6%) – Винилин.

Основным лекарственным веществом был выбран масляный раствор ретинола ацетата, так известно положительное влияние витамина А на слизистую оболочку полости рта.

Композиция для формирования эластичной подкладки состоит из следующих компонентов: силиконовая пластмасса "Mollosil" (базовый полимер на основе поливинилсилоксанового каучука и катализатор платина-1.3-дивинилтетраметилдисилоксан).

Изготовление модифицированной эластичной силиконовой подкладки проводили следующим образом: взято равное количество базового полимера и катализатора. Введение масляного раствора ретинола ацетата в базовый полимер осуществляли медленным совмещением модификатора при интенсивном перемешивании в течение 30 сек. с получением однородной массы белесо-розовой окраски. Далее добавляли катализатор, перемешивали до гомогенного состояния и равномерно распределяли по всей поверхности формы. После завершения полимеризации через 5 мин излишки материала удаляли.

Изготовление модифицированных добавок на основе масляного раствора ретинола ацетата (8.6%) и Винилина поясняется следующим примером: вводили компоненты до полного распределения в базовом полимере, а затем расчетное количество катализатора добавляли к составу базового полимера с модификатором. Модификатор на основе масляного раствора ретинола ацетата (8.6%) и Винилина хорошо совмещался с получе-

нием гомогенной массы, подобно, как и при получении на основе масляного раствора ретинола ацетата.

Из не заполимеризованных композиций после отверждения получали стандартные образцы. Твердость эластичных полимерных композиций определяли путем измерения поверхностной твердости способом Шора по ГОСТ 24621-91 (ISO 868) при помощи твердомера ТШМ-2. Все испытания по определению прочностных и эластичных свойств мягкой пластмассы проводили по методике ГОСТ 29088-91 (ISO 1798-83) на машине типа 2038P-0.05.

Для изучения адгезионной прочности пластмассы Mollosil® с пластмассой «Фторакс» в соответствии с инструкцией по применению мягкой пластмассы в качестве мягкого слоя, были изготовлены образцы из пластмассы «Фторакс» размером 10×15мм. В качестве связующего между адгезионными слоями применяли Mollosil®, состав на основе Mollosil® и масляного раствора ретинола ацетата (8.6%) в количестве 12 м.ч., а также Mollosil®, модифицированный масляным раствором ретинола ацетата (8.6%)-4 м.ч. и Винилином-6 м.ч. На образцы наносился адгезионный слой. Образцы совмещали внахлест и зажимали в струбцину с усилием 1кгс, площадь склеивания составляла 1 см<sup>2</sup>. После отверждения в течение 30 мин, они извлекались и через сутки на разрывной машине РМ50 с программным обеспечением "Strength Test" испытывались на прочность при скорости 100мм/мин.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее [9] было отмечено, что для большинства модифицированных составов пластмассы Mollosil®, оптимальные свойства достигнуты при введении равных соотношений модификаторов с общим количеством до 10 м.ч. Очевидно, что природа модификаторов, то есть их физико-механические свойства являются основным фактором, влияющим на распределение частиц и межфазное взаимодействие в объеме неполярного силиконового полимера. Рассматривая многокомпонентную систему, а также структурные особенности в строении масляной субстанции ретинола ацетата, Винилина (поливинилбутилового эфира), все это обеспечивает определенное взаимодействие различных фрагментов, групп и влияет на их межфазное распределение.

Исследованы свойства на основе А-силиконовой пластмассы Mollosil®, модифицированной

масляной субстанцией ретинола ацетата с концентрациями 3.44% и 8.6% при содержании от 3 до 15 м.ч (таблица 1). Лучшие физико-механические свойства были получены для масляной субстанции ретинола ацетата с концентрацией 3.44% при введении в полимер в количестве 3 м.ч. Для масляной субстанции с концентрацией ретинола ацетата 8.6% оптимальные свойства были достигнуты с модификатором в количестве 12 м.ч.

Таблица 1  
Физико-механические свойства композиций на основе пластмассы Mollosil, модифицированной масляным раствором ретинола ацетата с концентрациями 3.44% и 8.6%

Ретинола ацетат, м.ч. 8.6% 3.44%	s, кг/см <sup>2</sup>	E, %	Нш, у.е.	Y <sub>0</sub> , %
3	7.85	285	20	28
	9.14	265	22	18
6	8.46	300	18	24
	8.43	290	20	22
9	9.94	400	16	24
	8.14	265	15	30
12	11.5	460	14	24
	8.5	325	18	32
15	10.2	465	13	25
	6.6	360	18	28

Разрушающее напряжение при разрыве ( $\sigma_p$ ) монотонно возрастало и достигало максимума при содержании масляной субстанции ретинола ацетата (8.6%) в количестве 12 м.ч., но при дальнейшем увеличении снижалось. Для модификатора с концентрацией масляной субстанции ретинола ацетата 3.44% наблюдалась некоторая стабильность показателей при его содержании до 12 м.ч., а затем имело место резкое снижение прочности.

Изучение свойств состава в зависимости от концентрации ретинола ацетата в растворе масла показало положительное влияние количества модификатора на прочностные свойства.

Данные полученные по относительному удлинению при разрыве ( $\epsilon, \%$ ), показали значительное влияние количества масляной субстанции ретинола ацетата и его концентрации на величину относительного удлинения. Для ретинола ацетата характерна ненасыщенная, линейная полиеновая структура, которая в процессе вытяжки будет характеризоваться определенным ориентационным эффектом, что и обеспечивает высокие показатели относительного удлинения до 465%.

Относительное удлинение для состава, содержащим масляный раствор ретинола ацетата

с концентрацией 3.44% с 15 м.ч. модификатора, достигает 360%, что значительно выше, чем для стандартного полимера ( $\epsilon=293\%$ ).

Нельзя исключить и пластификационные явления, связанные с масляным раствором ретинола ацетата, которые в значительной мере влияют на твердость в зависимости от состава композиции. Прослеживается общая тенденция снижения показателя твердости с увеличением содержания количества модификатора. Особенно это относится к составам, модифицированных масляным раствором ретинола ацетата с концентрацией 8.6%. При содержании модификатора в количестве 15 м.ч. твердость композиции снижается почти вдвое ( $H_{\text{ш}} \sim 13$  у.е) по сравнению с твердостью пластмассы Mollosil® ( $H_{\text{ш}} \sim 25$  у.е).

Диффузионные явления для более концентрированного масляного раствора ретинола ацетата (8.6%) значительно выше по сравнению с масляным раствором ретинола ацетата с концентрацией 3.44%. Таким образом, вклад в структурные особенности композиции связан с большим пластификационным эффектом самого модификатора, то есть масляного раствора ретинола ацетата, тогда как для масляного раствора ретинола ацетата с концентрацией 3.44% гетерогенность системы создается за счет масляного компонента. Очевидно, что масло в связи высокой полярностью сложноэфирных групп в меньшей степени совместима с неполярной силиконовой матрицей, что было установлено на микрофотографиях при 200-кратном увеличении.

Пластоэластические свойства составов частично характеризуются величиной эластичности по отскоку, которая зависит от распределения узлов сетки, так и взаимосвязана с совместимостью компонентов. Отмечается стабильность свойств для составов, модифицированных масляным раствором ретинола ацетата с концентрацией 8.6% практически во всей области исследуемых концентраций. Для модификатора с содержанием масляного раствора ретинола ацетата с концентрацией 3.44% зависимость более сложная, с увеличением его количества до 12 м.ч. величина эластичности по отскоку приближается к свойствам пластмассы Mollosil®.

В связи с тем, что многие стоматологические конструкции получают при совместном применении мягкой и жесткой пластмассы имело определенный смысл изучить прочностные взаимодействия жесткая пластмасса-адгезив-мягкая пластмасса.

Сложность исследования связана с многофакторностью, влияющей как на адгезионное взаимодействие, так и на когезионную составляющую в модифицированной пластмассе Mollosil®. Для клеевых соединений, а к такой конструкции относится жесткая-мягкая пластмасса, особенно значительна роль применяемого адгезива, толщина которого и будет определять прочностные свойства на границе раздела фаз адгезив-Mollosil®. Данная конструкция, имея высокую прочность между адгезивом и жесткой пластмассой «Фторакс», одновременно должна взаимодействовать с отверждающейся мягкой пластмассой. Таким образом, в конструкции наблюдается две переходных области между твердой пластмассой и адгезивом, адгезивом и мягкой пластмассой. Наиболее слабым звеном будет последнее взаимодействие, которое следует усилить только в результате прочностных межфазных переходов, особенно в области переходных слоев.

Формирование граничных слоев определяется термодинамическими, а переходного слоя – коллоидно-химическими факторами. Переходный слой с переменным составом, который является результатом самопроизвольного образования дисперсий компонентов. Следовательно, должно наблюдаться внедрение отдельных макромолекул в граничный слой, что и будет определять прочность применяемых полимеров.

Исследование прочности от толщины промежуточного слоя в клеевом шве показало, что со снижением толщины последнего прочность резко возрастает (таблица 2).

Так для клеевого шва 10мкм в межфазной системе, модифицированного масляным раствором ретинола ацетата 8.6%-12м.ч. составила 63кг/см<sup>2</sup>, ε=54%, а для толщины слоя 40мкм – 38кг/см<sup>2</sup>, ε=25%. Наиболее сложное взаимодействие от-

мечено для состава на основе масляного раствора ретинола ацетата и Винилина. Для состава с масляным раствором ретинола ацетата 8.6%-4м.ч. и Винилином-6м.ч. с толщиной клеевого шва 30мкм, прочность составила 44 кг/см<sup>2</sup>, ε=32%. Для слоя на основе «Фторакс»-Mollosil® прочность на разрыв составила 66 кг/см<sup>2</sup>, при толщине клеевого шва 10мкм отмечена его высокая эластичность, ε=67%.

Таким образом, исследуемая система, с точки зрения фазовой оценки, характеризуется разной гетерогенностью и структурной неоднородностью.

Очевидно, что структурно-морфологические особенности исследуемых составов значительно зависят от строения, метода получения и последующего выявления общих закономерностей. В связи с тем, что переходные слои характеризуются различием показателей физико-механических свойств, основной акцент необходим в усилении межфазного слоя, т.е. между адгезивом и мягким полимерным слоем, его толщина и будет определять работоспособность конструкции.

## ВЫВОДЫ

1. Модификацией пластмассы Mollosil® масляным раствором ретинола ацетата с концентрациями 3.44% и 8.6% получены новые силиконовые композиции. Лучшими свойствами обладает композиция на основе масляного раствора ретинола ацетата 8.6% в количестве 12 м.ч.

2. Исследовано влияние состава композиции и толщины адгезионного слоя на прочностные свойства в условиях сдвиговых напряжений.

3. Высказано предположение, что значительную роль в увеличении прочностных свойств композиций достигнута в результате межфазного взаимодействия в системе модификатор-полисилоксан.

Таблица 2

*Адгезионные свойства состава мягкая пластмасса-адгезив-жесткая пластмасса*

№	Состав композиции	толщина слоя, мкм	$\sigma_p$ , кг/см <sup>2</sup>	$\epsilon$ , %
1	Масляный раствор ретинола ацетата 8,6%-12м.ч.	10	63,5	54,5
2	Масляный раствор ретинола ацетата 8,6%-12м.ч.	40	38,4	25,2
3	Масляный раствор ретинола ацетата 8,6%-4м.ч. – Винилин 6м.ч.	20	35,6	38,2
4	Масляный раствор ретинола ацетата 8,6%-4м.ч. – Винилин 6м.ч.	40	23,7	42
5	Mollosil	10	66,7	67,3

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Биосовместимость сплавов используемых в стоматологии / Ю.М. Максимовский [и др.] // Стоматология. — 2000. — № 4. — С. 73-76.
2. Применение эластичных подкладок в съемном протезировании / М.Ю. Лебедеко [и др.] // Современная ортопедическая стоматология. — 2011. — №16. — С. 4 – 7.
3. Полисилоксановые композиции, модифицированные Винилином или облепиховым маслом совместно с прополисом / Е.Н. Авдеев [и др.] // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. — 2014. — №4. — С. 7 –11.
4. Стоматологические базисные полимеры, модифицированные маслами / В.В. Калмыков [и др.] // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. — 2008. — №2. — С.32-34.
5. Глобальный научный потенциал / А.Ю. Чуркин [и др.] // Сборник материалов 4 международной научно-практической конференции. — Тамбов: ТГТУ, 2008. — С. 216-218.
6. Модификация силиконовых полимеров стоматологического назначения прополисом / М.В. Тимонова [и др.] // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. — 2011. — №1. — С. 57-60.
7. Модификация кремнийорганических полимеров стоматологического назначения винилином / М.В. Тимонова [и др.] // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. — 2013. — №1. — С. 64-68.
8. Сыч А.В. Комплексное непосредственное раннее и отдаленное ортопедическое лечение пациентов после операционных вмешательств на челюстях / А.В. Сыч // автореф. дис... канд. мед. наук. — 2012. — С. 3-6.
9. Лихущина Т.С. Особенности протезирования полного отсутствия зубов при II-V степени атрофии по А.И. Дойникову с использованием протезов с комбинированным базисом / Т.С. Лихущина, Е.В. Смирнов, Н.И. Лесных // Международный научно-исследовательский журнал. — Екатеринбург, 2015. — №8(39). — С.113-120.

*Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н.Бурденко*

*Лихущина Т. С., аспирант кафедры стоматологии*

*E-mail: tanya-3-11-1988@yandex.ru*

*Смирнов Е. В., к.м.н., доцент кафедры стоматологии*

*Лесных Н. И., д.м.н., профессор кафедры стоматологии*

*Тел.: (4732) 531628*

*Воронежский государственный университет инженерных технологий*

*Калмыков В. В., доцент кафедры машины и аппараты химических производств*

*Тел.: (4732) 531628*

*Воронежский государственный университет Шаталов Г. В., профессор, кафедра химии высокомолекулярных соединений и коллоидов*

*Тел.: (4732) 208956*

*N.N. Burdenko Voronezh Medical University  
Lihushina T. S., post-graduate student of  
prosthetic dentistry*

*E-mail: tanya-3-11-1988@yandex.ru*

*Smirnov E. V. – M.D., associate professor, dept.  
of dentistry*

*Lesnyh Nikolay I. – M.D., D.Sci., Full Professor,  
dept. of dentistry*

*Ph.: (4732) 531628*

*Voronezh State University of Engineering  
Technology*

*Kalmykov V. V. – associate professor, dept. of  
machinery and devices of chemical manufacture*

*Ph.: (4732) 531628*

*Voronezh State University*

*Shatalov G. V. – professor, dept. of polymer  
science and colloids o*

*Ph.: (4732) 208956*