

Модификация стоматологических протетических конструкций в низкотемпературной плазме низкого давления

Аунг Мьят Хейн, А.Б. Варгин, Т.М. Васильева, В.А. Мясников, *Е.О. Кудасова,
* Е.В. Кочурова, ** М. В. Неклюдова

г. Долгопрудный, Московская обл., Московский физико-технический институт,
Институтский пер., д. 9. e-mail: greatofaungmyathein52@gmail.com

* г. Москва, ФГБОУ ВО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России,
ул. Трубецкая, д. 8, стр. 2. e-mail: kudasovakat@yahoo.com

** Москва, ФГАУ «Лечебно-реабилитационный центр» Минздрава России, Ивановское
ш., д. 3

Исследована модификация стоматологических пластмасс, полиметилметакрилата и метилметакрилата, в электронно-пучковой плазме и ВЧ-разряде разных газов. Повышение гидрофильности полимеров наблюдалось после модификации в средах кислорода и аммиака. Плазмохимическая модификация была успешно использована для обработки съёмных протезов, которые были апробированы в стоматологической практике при курировании пациентки. При ношении протеза на слизистой ротовой полости пациентки не возникло патологических элементов, больная отмечала повышение качества жизни.

Stomatologic denture modification in low-temperature low-pressure plasma. Aung Myat Hein, A.B. Vargin, T.M. Vasilieva, V.A. Miasnikov, E.O. Kudasova, E.V. Kochurova, M.V.Neklyudova. Modification of dental plastics, poly(methyl methacrylate) and methyl methacrylate in electron-beam plasma and RF-discharge using various plasma generating gases was studied. Increase of polymers hydrophilicity was observed. Plasma chemical modification has been successfully applied for the treatment of removable denture used in clinical practice.

Стоматологическая ортопедическая реабилитация пациентов после противоопухолевого лечения является сложной междисциплинарной задачей. В том числе большое значение имеет выбор материала будущей протетической конструкции. На современном стоматологическом рынке присутствует широкий спектр полимерных материалов для изготовления протезов, призванных восполнить утраченные анатомические образования и функции организма [1]. Наиболее распространенными материалами в настоящее время являются традиционный полиметилметакрилат (ПММА) и сложный метиловый эфир метакриловой кислоты метилметакрилат (ММА), что обусловлено легкостью их обработки, низкой себестоимостью производства, механической прочностью в сочетании с хорошей эластичностью [2, 3, 4].

Помимо механических характеристик стоматологического материала также важна его хорошая биосовместимость [5] со слизистой оболочкой ротовой полости. Известно, что биосовместимые полимеры являются гидрофильными и обладают большой степенью смачивания [6]. В то же время ПММА и ММА характеризуются достаточно высокой гидрофобностью, что приводит к адсорбции на поверхности протетических конструкций белков и патогенных бактерий, и снижает биосовместимость с тканями организма человека [7, 8].

Одним из наиболее перспективных и современных методов модификации поверхности полимеров с целью повышения их гидрофильности и повышения биосовместимости является воздействие низкотемпературной плазмы низкого давления [9]. В настоящей работе рассматривается модификация ПММА и ММА в электронно-пучковой плазме (ЭПП), в плазме ВЧ-разряда.

Экспериментальная установка и процедура обработки

Схема обработки ПММА и ММА в ЭПП показана на рис. 1. Сформированный в высоком вакууме ($\sim 10^{-5}$ Торр) ЭП инжестировался в заполненную плазмообразующей средой реакционную камеру (5) через газодинамическое выводное окно (4). Более подробно конструкция и принцип работы пучково-плазменного реактора описан в [10]. В экспериментах в качестве плазмообразующего газа использовались кислород, аргон и аммиак при давлении

5Торр. При инъекции ЭП (3) в реакционной камере формировалось облако ЭПП (8), в которое помещались подлежащие обработке образцы ПММА и ММА. Образцы представляли собой плоские пластины размером 2×2 см.

Равномерность обработки достигалась за счет электромагнитной развертки инжектированного ЭП в круглый растр с помощью электромагнитной системы (10). Температура образца измерялась оптическим пирометром OpttrisLS (OpttrisGmbH, Германия), а также термосенсором (7), помещенным в реакционный объем. В экспериментах все образцы были обработаны при температурах, не превышающих 40 °С, что исключало их тепловую деструкцию.

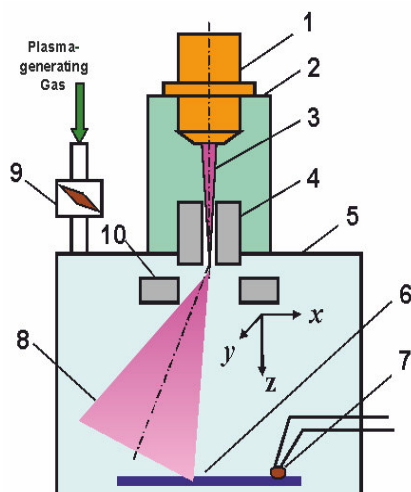


Рис. 1. Схема обработки полимеров в ЭПП

1 – электронно-лучевая пушка; 2 – высоковакуумная камера; 3 – электронный пучок;
4 – выводное устройство; 5 – рабочая камера; 6 – синтетический полимер; 7 – датчик температуры; 8 – плазменное облако; 9 – регулируемый натекатель; 10 – отклоняющая система; стрелкой показана подача плазмообразующего газа.

Для генерации плазмы ВЧ-разряда использовали ВЧ-генератор GenesisGHW-12 (MKS Instruments, Великобритания) с частотой 13,6 МГц, при мощности 15 Вт. В качестве плазмообразующей среды использовали химически чистые кислород, аргон и аммиак при давлении 0,5 Торр, время обработки (τ) составило 2 и 10 мин.

Гидрофильно-гидрофобные свойства обработанных полимеров была охарактеризована с помощью измерения контактного угла смачивания по воде, который измеряли методом падающей капли на оптическом приборе CAM101 (KSV Instruments LTD, Финляндия).

Результаты

Краевой угол смачивания ММА после обработки в ЭПП и плазме ВЧ-разряда понижался по сравнению с исходными образцами, что свидетельствует об улучшении гидрофильных свойств. При этом наиболее существенное улучшение гидрофильности образцов ММА наблюдалось после модификации в плазмообразующей среде кислорода, и аммиака, что, по-видимому, связано, с формированием на их поверхности кислород и азотсодержащих полярных групп.

При ЭПП-обработке ММА в течение 5 мин в среде кислорода было достигнуто уменьшение краевого угла смачивания в 1,5 раза по сравнению с немодифицированным образцом. При модификации в плазме ВЧ-разряда повышение гидрофильности ММА также зависело от длительности процесса обработки в ВЧ-разряде. Через 2 мин обработки в ВЧ-разряде аммиака краевой угол ММА снижался с 94° до 57°, а при увеличении времени модификации до 10 мин – до 28° (рис. 2).



Рис. 2. Изменение гидрофильности поверхности образца ММА при его модификации в плазме ВЧ-разряда

а) – исходный образец; б) - образец, модифицированный в ВЧ-разряде.



Рис. 3. Интраоральный вид слизистой оболочки щеки пациентки.

а) - третий день после наложения ортопедических протезов (виден сетчатый рисунок, характерный для гипертрофического красного плоского лишая); б) - через 6 месяцев после наложения модифицированного протеза.

Эффект сохранялся в течение по крайней мере одной недели после плазмохимической модификации в ВЧ-разряде кислорода и аммиака и трех дней после ЭПП-обработки в среде кислорода.

С учетом полученных результатов была проведена плазмохимическая модификация съемных стоматологических протезов, которые были использованы при курировании пациентки, прошедшей лечение рака слизистой оболочки щеки. При ношении протезов (материал – базисная пластмасса горячей полимеризации марки «ВиллакрилНplus» (Zhermack, Италия)) пациентка жаловалась на дискомфорт. Кроме того, на третий день после припасовки ортопедических конструкций в полость рта на слизистой пациентки развился гипертрофический красный плоский лишай (рис. 3а). Плазмохимическую обработку протеза, проводили в ВЧ-разряде в течение 30 мин в среде кислорода. Предварительные эксперименты, выполненные на тестовых образцах «ВиллакрилНplus», показали уменьшение краевого угла смачивания в 1,4 раза после плазменной модификации.

Модифицированные в ВЧ-разряде протезы были наложены пациентке после того, как у нее была отмечена частичная регрессия патологических элементов. После применения протетических конструкций, обработанных в ВЧ-разряде, у пациентки отмечалось дальнейшее улучшение клинического состояния. Пациентку наблюдали в течение полугода, за это время на слизистой ротовой полости не возникало никаких патологических элементов и новых образований (рис. 3б), а сама пациентка не предъявляла жалоб на дискомфорт при ношении протеза и отмечала повышение качества жизни.

Наиболее вероятно, что результате воздействия плазмы ВЧ-разряда на поверхности протетической конструкции поверхности образуются полярные гидроксильные, карбонильные и карбоксильные группы, которые приводят к повышению смачиваемости полимера водой. Гидрофильная поверхность стоматологических протезов оказывает менее раздражающее действие, по сравнению с исходной, о чем свидетельствует положительная клиническая динамика.

Работа поддержана грантом РФФИ 15-08-05724_а.

Литература

1. В.А. Клемин, А.А. Ворожко. Современное состояние вопроса выбора материала для ортопедического лечения больных, нуждающихся в съемном протезировании // Дальневосточный медицинский журнал, 2015, 1, 41-46.
2. J.H. Park, S.H. Lee, K.H. Choi, H.S. Noh, J.W. Lee, S.J. Pearton. Comparison of dry etching of PMMA and polycarbonate in diffusion pump-based O₂ capacitively coupled plasma and inductively coupled plasma // Thin Solid Films, 2010, 518, 6465-6468.
3. A. Bettencourt, A.J. Almeida. Poly(methyl methacrylate) particulate carriers in drug delivery // J. Microencapsul., 2012, 29, 353-367.
4. A.M.S. Hamouda. The influence of humidity on the deformation and fracture behavior of PMMA // J. Mater. Process. Technol., 2002, 124, 238-243.
5. В.В. Карасева. Особенности адаптации к съемным протезам на верхней челюсти у больных со сложночелюстной патологией // Проблемы стоматологии, 2012, 5, 42-48.
6. R.E. Baier. The role of surface energy in thrombogenesis // Bull. NY. Acad. Med., 1972, 48, 257-272.
7. A.S. Hoffman. A general classification scheme for "hydrophilic" and "hydrophobic" biomaterial surfaces // J Biomed. Mater. Res., 1986, 20, ix-xi.
8. H.E. Kaufman, J. Katz, J. Valenti, J.W. Sheets, E.P. Goldberg. Corneal endothelium damage with intraocular lenses: contact adhesion between surgical materials and tissue // Science, 1977, 198, 525-527.
9. В.В. Рыбкин. Низкотемпературная плазма как инструмент модификации поверхности полимерных материалов // Соросовский образовательный журнал, 2000, 6, 58-63.
10. Т.М.Васильева, Д.В. Баяндина. Экспериментальный комплекс для исследования рабочих процессов в пучково-плазменных реакторах биомедицинского назначения // Приборы и техника эксперимента, 2010, 53, 142-150.

**Структурно-морфологические характеристики
плазмонапыленных наноструктурированных 3d покрытий
«титан - замещенные кальцийфосфаты», пригодных для
остеорепарации**

*А.В. Лясникова, О.А. Дударева, О.А. Маркелова, И.П. Гришина, В.Н. Лясников
410054 Россия, Саратов, ул. Политехническая, 77, Саратовский государственный
технический университет имени Гагарина Ю.А.
e-mail:kafbma2011@yandex.ru*

Приведены результаты исследования структурно-морфологических характеристик покрытий на основе порошковмагний-, цинк-, серебро- и медьзамещенных трикальцийфосфатов. Особое внимание уделено изучению наноструктур в составе плазменного покрытия, определены размеры образований и их локализация.

Structural-morphological characteristics of plasma sprayed nanostructured 3d coatings "titan - substituted calcium phosphates" for osteoreparation. A.V. Lyasnikova, O.A.Dudareva, O.A.Markelova, I.P. Grishina, V.N. Lyasnikov. Investigation results of the structural and morphological characteristics of coatings based on magnesium-, zinc-, silver- and copper substituted tri-calcium phosphate powders are presented. The nanostructure in the plasma coating was studied, the dimensions of the formations and their localization were determined.

Технология электроплазменного нанесения покрытий достаточно давно и с успехом применяется в качестве метода формирования биосовместимых покрытий медицинского назначения, в частности нанесения пористых слоистых покрытий на внутрикостную часть