

Оценка химической безопасности термопластичных базисных материалов

Олег Игоревич Коваленко, аспирант кафедры ГОС МГМСУ, консультант компании «ЛОГОСТОМ», совместно с кафедрой ГОС МГМСУ

Система безопасности применения материалов для изготовления зубных протезов по ГОСТ предусматривает, прежде всего, оценку степени риска, обусловленного миграцией из этих материалов различных соединений. Дозы таких соединений не должны превышать установленных безопасные уровни, поэтому необходимо идентифицировать концентрацию этих соединений и сопоставляя их с допустимыми значениями определить степень возможного вреда для пациента. Сравним основные группы наиболее известных базисных материалов. Это базисная пластмасса на основе нейлона – полиамид-12, широко известная акриловая – на основе акриловых сополимеров, полиуретана и на основе полиоксиметилена (полиформальдегида), так называемый Ацетал. Вредными для человека веществами, мигрирующими из полимеров в среду, могут являться составляющие полимерных композиций, технологические и функциональные добавки, стерилизующие агенты, примеси в используемом сырье, а также продукты их преобразований, которые способны мигрировать в организм и в определенных концентрациях оказывать токсическое действие. Химический фактор риска применения термопластичных базисных материалов оценивается в процессе санитарно-химических исследований, в соответствии с ГОСТ. В задачу исследований входила сравнительная оценка химического фактора риска применения комплекта термопластичных базисных материалов, обусловленного миграцией из них различных соединений в дозах, превышающих безопасные уровни. Химический фактор риска оценивался в процессе санитарно-химических исследований. Различия в свойствах базисных материалов, обусловленные составом полимерных композиций.

Базисные пластмассы на основе акриловых сополимеров, полиуретана и полиоксиметилена (ацетала) с гигиенических позиций достаточно хорошо изучены. Поэтому о санитарно-химических свойствах этих материалов судили, исходя из значений показателей, а также содержания в водных вытяжках из них тех индивидуальных потенциально опасных химических соединений, которые в ранее проведенных исследованиях не были обнаружены и не идентифицировались.

Санитарно-химическая оценка нейлоновой базисной пластмассы в предыдущих исследованиях была сделана только по результатам значений интегральных показателей. В связи с этим, идентификации и определению концентрации указанных потенциально опасных химических веществ уделялось первостепенное внимание.

Базисная пластмасса на основе нейлона относится к полимерам медицинской чистоты и устойчива по отношению к водным средам. Основу композиции составляет полимер лактама ω-аминододекановой кислоты. При всей закрытости рецептурного состава известно, что для придания необходимых свойств в полимерную композицию в небольших количествах могут вводиться различные функциональные добавки (краситель, антиоксидант, замутнитель, пластификатор и др.). Потенциально опасными веществами в (нейлонах) полиамидах могут быть фенол, бензол и метанол, не представляющие опасности в малых концентрациях.

В базисной пластмассе на основе акриловых сополимеров потенциально опасными соединениями могут быть метилметакрилат (ММА), метилакрилат (МА), бутилметакрилат (БМА), триэтиленгликольдиметакрилат (ТГМ-3), бензойная кислота (БК), но только два из них – мономер (ММА) и сшивающий агент (ТГМ-3) мигрируют из материала в контактирующую среду.

В производстве базисной пластмассы на основе полиуретана используется целый ряд разнообразных компонентов: олигооксипропилен-триол (лапрол), 4,4'-дифенилметандиизоцианат, октоат олова. Материал характеризуется достаточно высокой устойчивостью по отношению к воде и растворам на ее основе, однако, остаточные количества низкомолекулярных химических соединений, которые могут образовываться в результате теплового воздействия на полиуретаны при их технологической переработке, способны мигрировать в организм и в определенных концентрациях оказывать токсическое действие. Среди них формальдегид, ацетальдегид, этиленгликоль, ацетон, бензол, толуол, этилацетат и спирты – метиловый, н-пропиловый и изопропиловый. По данным исследований перечисленные химические вещества не обнаружены в водных вытяжках из базисного материала, как говорится «в пределах чувствительности определения».

Гигиенически значимыми продуктами в базисном материале на основе полиоксиметилена (полиформальдегида) являются формальдегид и ацетальдегид. Которые мигрируют из полимерной композиции в жидкостную среду и в определенных концентрациях могут представлять опасность для организма. Согласно литературным данным, полиоксиметилена не отличается высокой химической стабильностью. Санитарно-химические испытания данного базисного материала показали, что формальдегид (исходный мономер) в водных вытяжках в пределах чувствительности определения из него не обнаружен.

Для проведения сравнительных санитарно-химических исследований образцы 4-х базисных материалов готовились в соответствии с ГОСТ для Полимерных материалов для базисов зубных протезов, прошли все технологические стадии обработки, присущие базисам протезов.

Выбирая модельную среду, мы руководствовались результатами ранее

проведенных исследований по изучению химической устойчивости полимерных композиций стоматологического назначения в натуральной слюне человека. В ее простейших моделях – дистиллированной воде и естественной жидкости, которая по составу основных минеральных солей и удельному весу близка к слюне, а также в моделях пищевых сред, рекомендованных в нашей стране и имитирующих соответствующие пищевые продукты: молоко, мясо, рыбу, фрукты, ягоды, соки и безалкогольные напитки.

Исследование стабильности полимерных материалов стоматологического назначения в течении 2-х лет показало, что миграция продуктов разрушения из них не прекращается за весь период наблюдения, однако большая часть переходит в контактирующую среду за 2 недели. В связи с этим, изучив особенности миграции вымывающихся из материалов продуктов за 14 суток и зная их содержание в вытяжках, можно сделать вывод об устойчивости полимерных композиций в целом. Руководствуясь этим, наблюдения за стабильностью базисных материалов осуществлялись в течение вышеуказанного времени.

О санитарно-химических свойствах базисных пластмасс судили по содержанию в вытяжках из них продуктов разрушения материалов.

Основой оценки санитарно-химических свойств изучаемых базисных материалов являлось определение концентрации индивидуальных потенциально опасных химических соединений и сопоставление обнаруженных уровней с допустимыми.

Для акрилового базисного материала такими соединениями являются: ММА (мономер) и ТГМ-3 (сшивающий агент). Только эти соединения были идентифицированы ранее в процессе санитарно-химических исследований указанного материала.

Анализ результатов санитарно-химических исследований базисного материала на основе ацетальдегида свидетельствует о том, что ацетальдегид, как один из основных возможных продуктов деструкции полимерной композиции, в вытяжках не идентифицировался, а определение формальдегида (исходный мономер) характеризуется низкой селективностью и недостаточной чувствительностью определения.

Контроль миграции бензола и толуола из базисного материала на основе полиуретана не проводился. Остальные гигиенически значимые химические вещества (формальдегид, ацетальдегид, этиленгликоль, ацетон,

бензол, толуол, этилацетат, а также спирты – метиловый, н-пропиловый и изопропиловый) не обнаружены в водных вытяжках из этого материала «в пределах чувствительности определения».

С целью всестороннего исследования нейлоновой базисной пластмассы все рекомендованные продукты миграции (фенол, бензол, метанол) необходимо идентифицировать в вытяжках из этого материала и обнаруженные концентрации сопоставить с допустимыми. В соответствии с ГОСТ предстоит оценить и уровни миграции из данной пластмассы растворимых в воде форм металлов (кадмий, свинец, барий, олово, хром, медь, цинк, железо), которые также подлежат нормированию. Для идентификации и количественного определения концентрации фенола, бензола, ацетальдегида, формальдегида, ММА и ТГМ-3 в водных вытяжках из базисных материалов применялся метод обращеннофазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Определение концентраций вышеуказанных соединений проводилось по методу внешнего стандарта.

Статистическая обработка экспериментальных данных проводилась в соответствии с требованиями ГОСТ. Минимальные определяемые концентрации анализируемых соединений составили 0,005 и 0,003 мг/л. Для определения водорастворимых форм металлов использовался атомно-абсорбционный метод анализа, обладающий высокой чувствительностью и селективностью, который позволяет определять небольшие концентрации металлов на фоне многокомпонентных сред.

Результаты сравнительных санитарно-химических исследований изучаемых базисных материалов представлены ниже. Анализ полученных результатов позволяет обнаружить следующие закономерности:

1. Наибольшие значения показателей обнаружены в вытяжках из всех четырех базисных материалов **на начальных сроках наблюдения**. В суточных вытяжках значения одного из используемых показателей (изменение значения рН) изменяются в зависимости от состава материала в интервале 0,07–0,16, что значительно меньше допустимого ($\pm 1,00$). Меньшее значение указанного показателя характерно для нейлонов, большее – для ацеталов. Два других материала занимают промежуточное положение.

Значения другого показателя (содержание в вытяжках восстановительных примесей) в суточных вытяжках из изучаемых базисных материалов находятся в интервале (0,04–0,38) мл и так же, как для показателя ΔpH , значи-

Таблица 1. Содержание потенциально опасных химических веществ в водных вытяжках из термопластичных базисных материалов

Изучаемые материалы	Анализируемое вещество	Концентрация анализируемого вещества в 1, 3, 7, 14-суточных вытяжках				Допустимое значение, мг/л
		1	3	7	14	
Класс нейлонов	Фенол	0,0065	0,0054	< 0,005	< 0,005	0,050
	Бензол	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	0,010
	Метанол	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,200
Класс акриловых полимеров	Метилметакрилат	0,047	0,043	0,016	< 0,01	0,250
	Триэтиленгликольдиметакрилат	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	–
Класс ацетальных полимеров	Ацетальдегид	0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,200
	Формальдегид	0,69	0,55	0,11	< 0,005	0,100
Полиуретановый материал	Бензол	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	0,010
	Толуол	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,500

тельно ниже безопасного уровня (1,00 мл). И в этом случае наименьшее значение показателя ΔV (0,04 мл) обнаружено в суточных вытяжках из материала нейлонового ряда, наибольшее – (0,38 мл) из ацетального ряда – см. таблицу.

С увеличением продолжительности экстракции (на 3 и 7 суток) миграция продуктов разрушения полимерных композиций в контактирующую среду постепенно ослабевает. Об этом свидетельствуют меньшие значения используемых показателей, изменяющиеся с увеличением продолжительности экстракции в течение всего периода наблюдения (табл. 1). Так, значение показателя ΔpH для базисного материала из нейлонового ряда через 3 суток уменьшается в 1,4 раза, а через 7 – в 3,5 раза; для материала ацетатного ряда это уменьшение составило соответственно в 1,5 (3 сут.) и 1,8 (7 сут.) раза.

Значение другого интегрального показателя – ΔV с увеличением продолжительности экстракции также уменьшается: для нейлонов в 3-суточных вытяжках в 2,0 раза, а в 7-суточных восстановительные примеси не обнаружены в пределах чувствительности определения. Содержание восстановительных примесей в 3-суточных вытяжках из ацетала уменьшается в 1,8 раза, а в 7-суточных в 3,0 раза. Остальные материалы занимают промежуточное положение.

Что касается анализа исследования металлов в сопутствующих водных растворах для материалов нейлонового класса, то полученные результаты свидетельствует о том, что ни один из перечисленных металлов в течение всего периода исследования не обнаружен в пределах чувствительности определения ГОСТ, и составляет (мг/л): для кадмия – 0,0001; бария – 0,01; свинца – 0,0005; олова – 0,02; хрома – 0,0002; меди – 0,0005; цинка – 0,005; железа – 0,05 (табл. 2). Следует отметить, что чувствительности определения указанных металлов значительно ниже соответствующих допустимых значений (мг/л): для кадмия – 0,001; бария – 0,100; свинца – 0,030; олова – 2,000; хрома – 0,100; меди – 1,000; цинка – 1,000; железа – 0,300 [7].

Лучшей, исходя из анализа значений интегральных показателей, оказалась нейлоновая базисная пластмасса. Вытяжки из этого материала характеризуются наименьшими значениями интегральных показателей за весь период исследования в сравнении с остальными базисными материалами. Даже максимальные значения указанных показателей, обнаруженных на начальных сроках наблюдения (1 сут.), значительно ниже безопасных уровней. И эта закономерность сохраняется в течение всего периода исследования.

Самые высокие значения интегральных показателей среди изученных материалов характерны для ацетатной базисной пластмассы, но и эти значения меньше допустимых.

Два оставшихся базисных материала по рассматриваемым показателям занимают промежуточное положение, о чем уже говорилось выше.

Как следует из анализа полученных результатов, сравниваемые базисные материалы по всем используемым показателям и по уровням миграции из них потенциально опасных соединений, которые или не обнаружены в пределах чувствительности определения, или эти уровни значительно меньше допустимых, в полной мере отвечают санитарно-химическим требованиям. Это означает, что химический фактор риска применения этих материалов сведен к минимуму и безопасность использования их по назначению подтверждена результатами токсикологических исследований.

Выводы

Термопластичные базисные пластмассы на основе нейлона, полиуретан и акриловых сополимеров характеризуются достаточно высокой химической стойкостью: ни один интегральный показатель не вышел за рамки допустимых значений, а уровни миграции из них потенциально опасных веществ или меньше допустимых, или эти вещества не обнаружены в пределах чувствительности определения. В связи с этим химический фактор риска применения перечисленных материалов сведен к минимуму.

Базисная пластмасса на основе полиоксиметилена по санитарно-химическим свойствам уступает вышеперечисленным материалам. Значения показателей, характерных для этой базисной пластмассы, выше в сравнении с остальными изученными, но т.к. они все равно ниже норм установленных гост, а значит не вредят живому организму.

Главный вывод: Все эти четыре материала одинаково рекомендованы к изготовлению базисов съемных протезов. Большее или меньшее выделение в окружающую жидкостную среду компонентов полимера, компенсируется механическими свойствами материала или его эстетическими характеристиками.

Этот объективный анализ базисных материалов расширяет границы нашего понимания предмета, показывая одну из его сторон.

Список используемой литературы и дополнительную информацию можно получить в компании «ЛОГОСТОМ».

Таблица 2. Содержание водорастворимых форм металлов в водных вытяжках из базисного материала нейлонового класса

Анализируемый металл	Концентрация металлов в 1, 3, 7, 14-суточных вытяжках				Допустимое значение, мг/л
	1	3	7	14	
Кадмий	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,001
Свинец	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	0,030
Барий	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,100
Олово	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	2,000
Хром	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	0,100
Медь	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	1,000
Цинк	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	1,000
Железо	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,300