

УДК 666.949:616.314

**М. И. Кузьменков**, доктор технических наук, профессор (БГТУ);  
**А. В. Сушкевич**, аспирант (БГТУ); **Т. Н. Манак**, доцент (БГМУ)

### СИНТЕЗ КЛИНКЕРА ДЛЯ СТОМАТОЛОГИЧЕСКОГО ЦЕМЕНТА ДЛЯ ПЛОМБИРОВАНИЯ КОРНЕВЫХ КАНАЛОВ

Представлена краткая характеристика нового вида стоматологического цемента для пломбирования корневых каналов зубов типа Mineral Trioxide Aggregate (MTA). Дано обоснование перспективности использования системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  для получения клинкеров и стоматологических цементов на их основе. Изучен фазовый состав и прочностные характеристики полученных цементов. Исследовано влияние  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{CaF}_2$  на скорость фазообразования.

A brief description of a new type of dental cement for root canal tooth type Mineral Trioxide Aggregate (MTA) has been presented. The substantiation of the prospects of using the system  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  to produce clinker and dental cements based on them has been made. The phase composition and strength characteristics of cement production have been studied. The effect of  $\text{P}_2\text{O}_5$  and  $\text{CaF}_2$  on the rate of phase formation have been investigated.

**Введение.** По данным эпидемиологических исследований распространенность кариеса зубов у населения Республики Беларусь достигает 98%, а осложнения встречаются в 86% случаев [1]. Одним из наиболее сложных этапов лечения является пломбирование сложной системы корневого канала и его анатомических разветвлений. С этой целью применяют различные пломбировочные материалы (амальгамы, цинкооксидэвгеноловые, кальцийгидроксидные, полимерные, стеклоиономерные и др.). Однако требования, предъявляемые к пломбировочным материалам постоянно возрастают и поэтому перечисленные материалы стали не в полной мере удовлетворять запросам современной стоматологической практики [2–4].

Материалы для пломбирования корневых каналов должны быть биосовместимыми, гидролитически устойчивыми, т.е. нерастворимыми в тканях, в крови и внутриканальной жидкости, твердеть в присутствии влаги, обладать хорошей адгезией к тканям корня зуба, обеспечивать хорошую герметичность, что в свою очередь предотвратит проникновение микроорганизмов, быть безусадочными (или иметь минимальный процент усадки). Кроме перечисленных свойств, эти материалы должны обладать необходимой «технологичностью», т.е. иметь хорошую пластичность, что обеспечит его точную дозировку, легкое замешивание, достаточное рабочее время (время от начала замешивания до начала схватывания) и оптимальное время твердения [5].

Значительный вклад в решение этой материаловедческой задачи внесло появление нового вида цемента Mineral Trioxide Aggregate (MTA), предназначенного для эндодонтического применения. MTA по существу представляет собой гидравлическое вяжущее вещество, отличительной особенностью которого является способность твердеть и набирать прочность во влажной

среде, что очень важно при пломбировании корневых каналов. Такие цементы обеспечивают хорошую герметизацию корневого канала, обладают биосовместимостью, характеризуются отсутствием мутагенной активности, низкой цитотоксичностью, высоким значением pH (до 12,5), что обуславливает его антимикробные свойства и способствует регенерации костной ткани.

В настоящее время в Беларуси из этой группы материалов наиболее известными являются цементы «ProRoot MTA» фирмы «Dentsply» (США) и «Триоксидент» фирмы «ВладМиВа» (Россия). Опыт применения данных цементов показал, что «Триоксидент» не в полной мере удовлетворяет вышеперечисленным требованиям. Основными его недостатками являются низкая прочность (не превышает 60% прочности лучших аналогов), недостаточная пластичность и длительное время окончательного твердения (24 ч), что делает невозможным пломбирование корневого канала за одно посещение пациента. Время окончательного твердения «ProRoot MTA» составляет 4–6 ч.

Электронно-микроскопическое исследование (сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-5610 LV) показало, что в цементе «Триоксидент» размер частиц находится в диапазоне от 1 до 150 мкм, в то время как в цементе «ProRoot MTA» от 1 до 50 мкм (рис. 1). Эти данные согласуются с результатами гранулометрического анализа, выполненного на лазерном микроанализаторе размеров частиц «Analysette 22» (рис. 2), из которого также видно, что цемент «ProRoot MTA» является более тонкодисперсным (10–40 мкм) по сравнению с материалом «Триоксидент» (100–150 мкм). Наличие крупных частиц затрудняет проникновение цементной пасты в узкие корневые каналы, что не обеспечивает необходимую герметичность и, как следствие, не достигается высокое качество пломбирования.

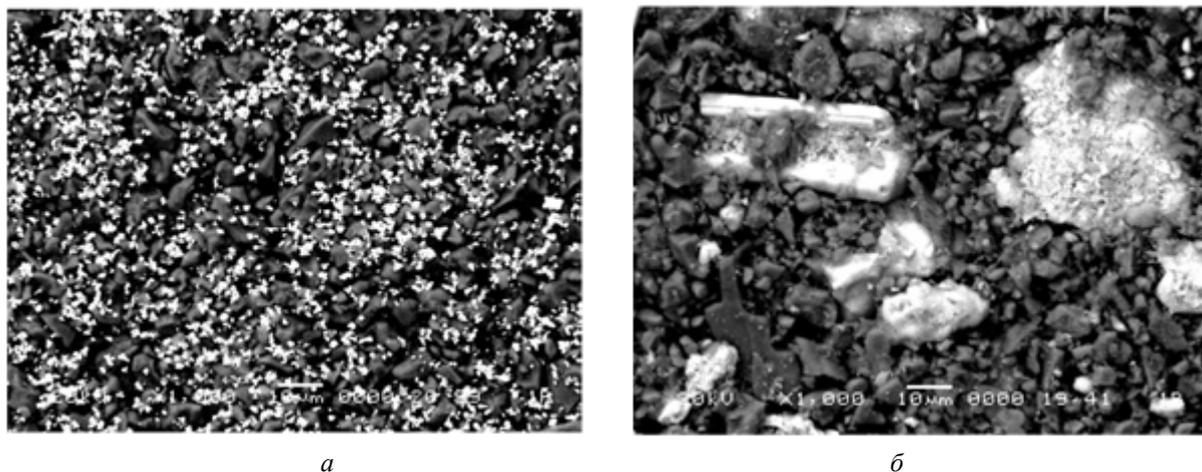


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки стоматологических цементав:  
*a* – «Pro Root MTA»; *б* – «Триоксидент»

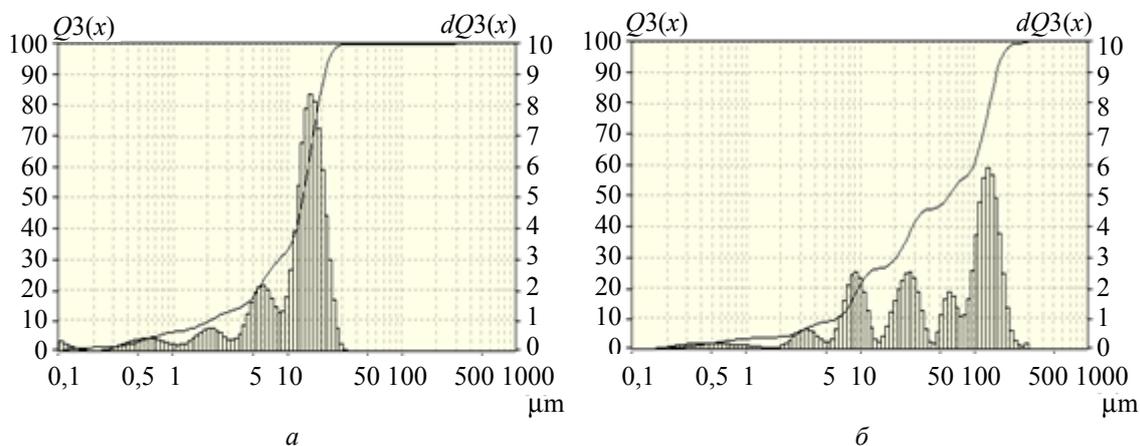


Рис. 2. Гранулометрический анализ стоматологических цементав:  
*a* – «Pro Root MTA»; *б* – «Триоксидент»

Таким образом, по совокупности свойств цемент «ProRoot MTA» обладает лучшими характеристиками по сравнению с другими материалами. Однако ему также присущ ряд недостатков, а именно короткое рабочее время (4–5 мин) и высокая стоимость (около 40 евро за 1 г) [6, 7].

Анализ литературных и патентных данных показал, что основными оксидами, которые присутствуют в цементах типа MTA, являются  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , а также соединения, придающие цементу рентгеноконтрастность ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$  и др.) [8, 9]. Однако конкретных сведений по составу и режимам получения стоматологических цементав данного класса нет. Это потребовало проведения системных исследований процесса фазообразования в системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  в динамических (неравновесных) условиях. Анализ диаграммы показал, что в этой системе в равновесных условиях регистрируется большое количество фаз, которые выкристаллизовы-

ваются в температурном диапазоне от 1170 до 2400°C [10].

В литературе нами не было обнаружено сведений относительно последовательности протекания кристаллизационных процессов, предшествовавших формированию конечных кристаллических фаз. Однако знания о них важны, так как синтез цементных клинкеров, как правило, осуществляется в неравновесных условиях.

Исходя из вышеизложенного, целью исследования явилась разработка стоматологического цемента на основании системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  с улучшенными свойствами и значительно более доступного в ценовом отношении.

**Основная часть.** Сырьевые смеси готовили из реактивных  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и аморфного  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Из шихты полусухим прессованием готовили образцы-таблетки (диаметр 50 мм, высота 5 мм). Обжиг проводили в электрической печи в интервале температур 1300–1450°C с выдержкой 4 ч и последующим резким охлаждением на воздухе. На рис. 3 представлена диаграмма

состояния  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  с обозначенными экспериментальными составами шихт, которые использовались для получения клинкера.

Было установлено, что в процессе термообработки шихт № 21 и 22 образовались остеклованные спеки, из образцов № 1, 11, 15 – спеки. Составы № 8–10, 14 образовали прозрачные стекла, а № 2–7, 13, 19 – глушеные стекла. В шихтах № 12, 16–18, 20, 23–27 спекание не произошло.

Для оценки прочности обожженные образцы мололи в шаровой мельнице до тонкости, обеспечивающей прохождение цемента через сито № 008 без остатка. Полученный цемент смешивали с дистиллированной водой (затворяли) с водоцементным отношением 0,45 и формовали кубики с ребром 10 мм. Прочность на сжатие измерялась через 3 и 28 сут (ISO 9917).

При проведении анализа, оказалось, что образцы № 21 и № 22 обладают наибольшей прочностью. Поэтому для оптимизации базового состава было проведено дополнительное исследование. Характеристики образцов с наибольшей прочностью представлены в таблице.

Термический анализ образцов № 21–22 показал, что в низкотемпературной области на кривой ДТА регистрируется эндотермические эффекты, связанные с дегидратацией  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (260–310°C) и термическим разложением  $\text{CaCO}_3$  (840–880°C). При более высоких температурах вплоть до 1300°C на кривых ДТА термических эффектов не наблюдается. Известно [11, 12], что в интервале температур 800–1000°C могут образовываться низкоосновные силикаты и алюминаты кальция. Вероятность их образования согласуется с термодинамическими расчетами твердофазовых реакций. В частности, рассчитанные значения энергии Гиббса показали, что даже при низких температурах обжига сырьевых смесей клинкера 400–700°C протекают твердофазовые реакции образования первичных низкоосновных соединений  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  и  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . При температурах выше 800°C может происходить твердофазовое взаимодействие  $\text{CaO}$  с оксидами и низкоосновными соединениями с образованием  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  и  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ .

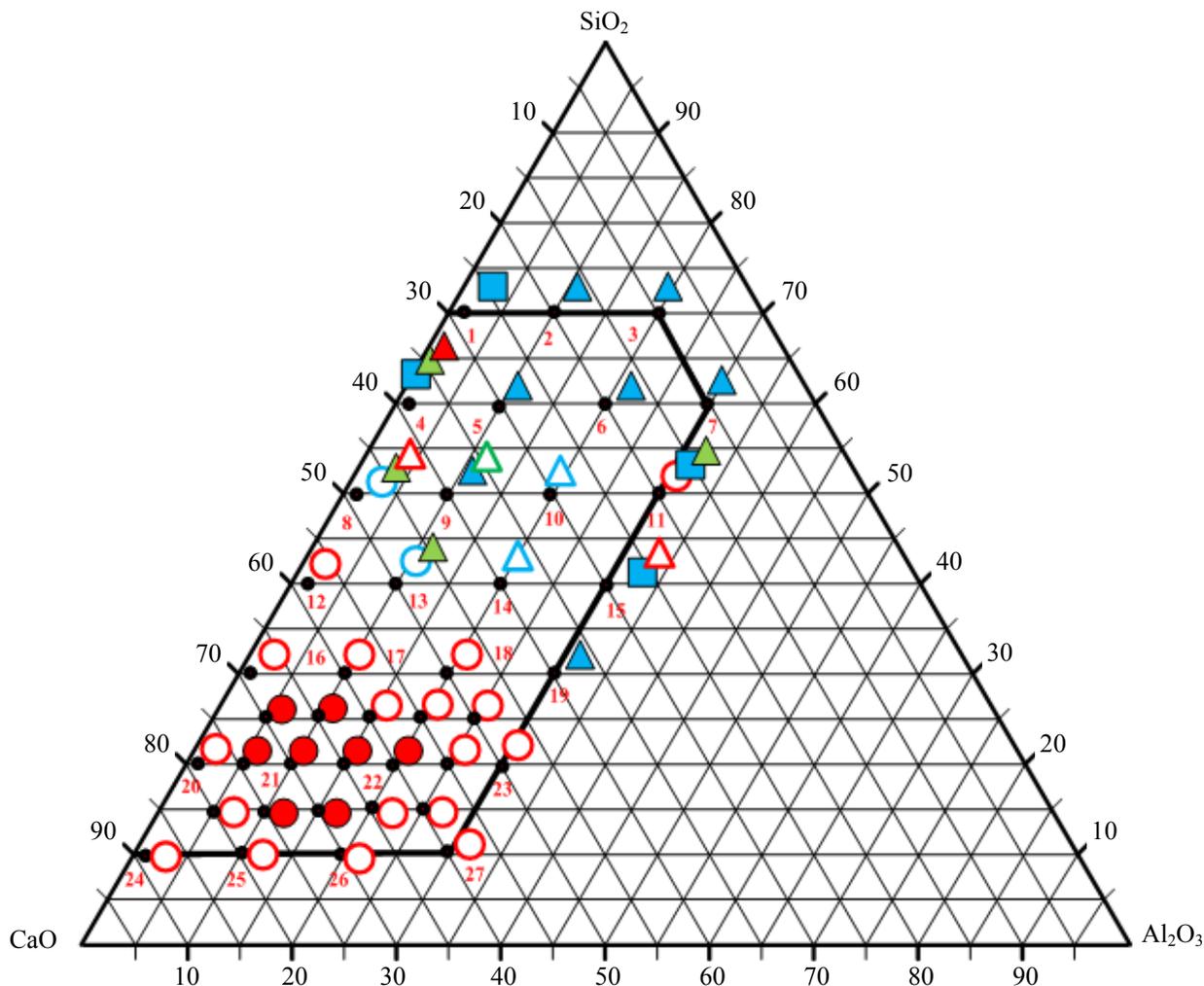


Рис. 3. Диаграмма состояния  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  с нанесенной сеткой экспериментальных составов:  $\triangle$  – прозрачное стекло;  $\blacktriangle$  – глушеное стекло;  $\blacksquare$  – спек;  $\circ$  – спекание отсутствует;  $\bullet$  – остеклованный спек

## Влияние температуры обжига клинкеров на прочность цементного камня (МПа)

№ состава	Содержание оксидов, %			Температура обжига, °С					
				1300		1400		1450	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	3 суток	28 суток	3 суток	28 суток	3 суток	28 суток
21	10	20	70	7,1	8,4	8,97	10,3	9,4	12,8
21.1	5	20	75	3,7	5,9	6,77	9,6	7,4	11,4
21.2	10	25	65	4,9	7,6	5,87	8,9	6,97	10,15
21.3	10	15	75	7,8	9,7	9,5	12,4	11,33	15,63
21.4	5	25	70	5,1	8,3	9,5	12,3	11,1	14,2
22	20	20	60	3,2	7,3	6,4	9,6	7,5	11,5
22.1	15	20	65	5,8	9,4	6,4	11,2	6,77	13,5
22.6	15	15	70	7,7	9,1	8,4	10,2	10,3	11,87

Рентгенографически (дифрактометр D8 Advance фирмы Bruker) в указанных цементах при температуре обжига 1300°С регистрируются следующие фазы:

3CaO · SiO<sub>2</sub> ( $d = 3,051; 2,798; 2,748; 2,614; 2,193 \text{ \AA}$ );

2CaO · SiO<sub>2</sub> ( $d = 4,897; 4,657; 3,837; 3,245; 2,798; 2,748; 2,614; 2,515; 2,45 \text{ \AA}$ );

3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $d = 4,228; 4,076; 2,785; 2,692; 2,049; 1,905, 1,554 \text{ \AA}$ ).

С ростом температуры обжига с 1300 до 1450°С наблюдается увеличение интенсивности дифракционных рефлексов, что свидетельствует об увеличении содержания указанных фаз. Отсутствие термических эффектов на кривых ДТА может быть обусловлено высокой скоростью термографирования (7°С в мин) и коротким временем выдержки.

С целью интенсификации твердофазового взаимодействия 3-компонентные составы модифицировались P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и CaF<sub>2</sub>. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> является плавнем, его температура плавления равна 570°С, а CaF<sub>2</sub> образует легкоплавкие эвтектики, что способствует ускорению твердофазных реакций [10, 13].

Приготовление образцов осуществлялось аналогично вышеупомянутому: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> добавлялся в количестве 0,2–0,8%, CaF<sub>2</sub> – 0,5–2%, обжиг образцов осуществляли при 1300, 1350 и 1400°С.

Результаты экспериментальных данных показали, что положительное действие CaF<sub>2</sub> как минерализатора наблюдается в тех случаях, когда его количество не превышает 1%, а P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> оказывал положительный эффект при введении его до 0,6% (рис. 4).

При температуре обжига 1400°С с введением оптимального количества добавок прочность образцов была соизмеримой с прочностью образцов, обожженных при температуре 1450°С.

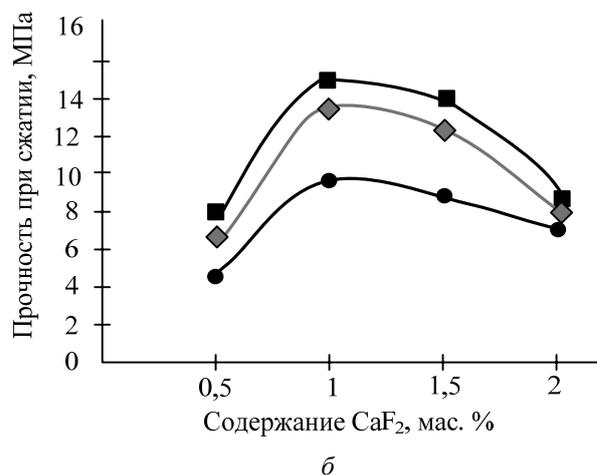
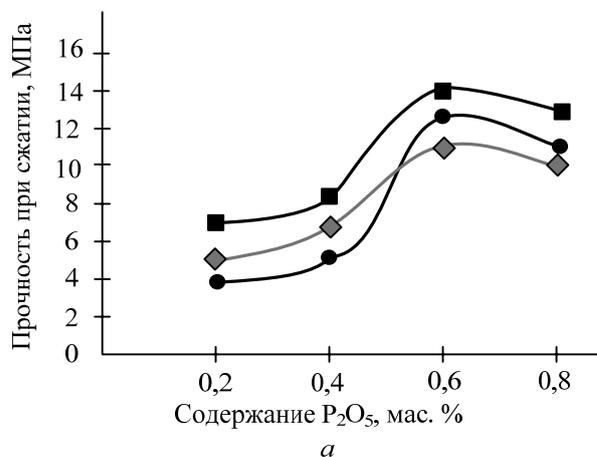


Рис. 4. Зависимость предела прочности при сжатии от содержания модифицирующей добавки:

а – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; б – CaF<sub>2</sub>; ◆ – состав 21.1;  
● – состав 21; ■ – состав 22

Четырехкомпонентные цементы, полученные в системах CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> – CaF<sub>2</sub>, содержат те же кристаллические фазы, что и трехкомпонентные (рис. 5).

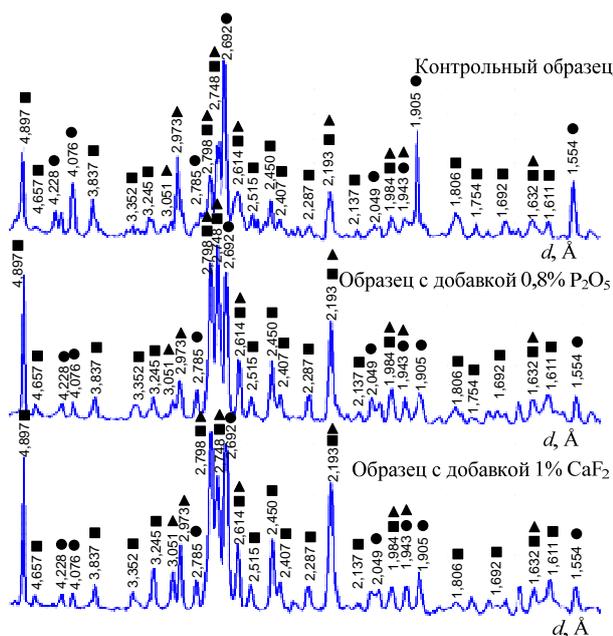


Рис. 5. Рентгенограммы стоматологического цемента:  
 ■ –  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ; ▲ –  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ;  
 ● –  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

С помощью рентгенофазового анализа было установлено, что при введении минерализатора интенсивность основных рефлексов увеличивается, что связано с ускорением процесса фазообразования.

**Заключение.** Дана краткая характеристика нового вида стоматологического цемента Mineral Trioxide Aggregate (MTA) для пломбирования корневых каналов и исследованы его свойства.

Было выявлено, что система  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  может быть использована для получения клинкеров и стоматологических цементов на их основе. В результате исследования базовой трехкомпонентной системы выбрана оптимальная область составов для получения клинкера стоматологического цемента ( $\text{CaO}$  75–85%,  $\text{SiO}_2$  15–25%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5–25%).

Изучено влияние  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{CaF}_2$  на скорость фазообразования и найдено оптимальное количество вводимых добавок.

### Литература

1. Борисенко, Л. Г. Профилактика стоматологических заболеваний на этапе первичной медико-санитарной помощи населению / Л. Г. Борисенко, П. А. Леус // *Здравоохранение*. – Минск, 2005. – № 4. – С. 39–41.

2. Сучасний стоматологічний матеріал для усунення дефектів корневих каналів / Т. П. Скрипнікова [і інші]; ВДНЗУ «Українська медична стоматологічна академія» // *Світ медицини та біології*. – 2006. – № 4. – С. 80–82.

3. Кузьмин, Е. А. Триоксидент в помощь стоматологам / Е. А. Кузьмин, В. П. Чуев // *Материалы в стоматологии*. – 2005. – № 3. – С. 112–113.

4. Павленко, А. В. Оптимизация подходов к пломбированию корневых каналов силерами / А. В. Павленко, Н. Т. Волосовец // *Материалы в стоматологии*. – 2004. – № 1. – С. 115–116.

5. Николишин, А. К. Материалы для постоянного пломбирования (обтурации) корневых каналов / А. К. Николишин, С. И. Геранин // *Материалы в стоматологии*. – 2010. – № 1. – С. 60–61.

6. Торабиньяд, М. Клиническое применение МТА / М. Торабиньяд // *Эндодонтия*. – 2008. – № 3. – С. 42–44.

7. Atbaei A. An in-vitro comparative study of sealing ability of pro root MTA in furcation perforations / A. Atbaei, S. Sahebi // *Journal of dentistry*. – 2010. – № 10. – С. 280–285.

8. Материал для пломбирования корневых каналов зуба: пат. 2197940 RU, МПК<sup>7</sup> C1 A 61 K6/06 / М. С. Власова, Л. А. Дмитриев; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Радуга-Р». – № 200112209/14; заявл. 09.08.2001; опубл. 10.02.2003.

9. Dental material: pat. 6120591 USA, Int. Cl. A 61 C 13/83 / D. Brodtkin, C. Panzera, P. Panzera, J. Pruden, L. Kaiser, R. Brightly; Jeneric Pentron Incorporated (USA). – № 133582; заявл. 13.08.98; опубл. 19.09.00.

10. Торопов, Н. А. Химия силикатов и окислов / Н. А. Торопов. – Л.: Наука, 1974. – 440 с.

11. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник / Н. А. Торопов [и др.]. – Л.: Наука, 1972. – Вып. 3. Тройные силикатные системы. – 448 с.

12. Бабушкин, В. Н. Термодинамика силикатов / В. Н. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлова – Петросян. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.

13. Сычев, М. М. Технологические свойства сырьевых цементных шихт / М. М. Сычев. – М.: Стройиздат, 1962. – 134 с.

Поступила 26.02.2011