

УДК 666.949:661.122

*М. И. КУЗЬМЕНКОВ, И. А. БОГДАНОВИЧ***ПОЛУЧЕНИЕ БИОСОВМЕСТИМОГО СТОМАТОЛОГИЧЕСКОГО ЦЕМЕНТА***Белорусский государственный технологический университет**(Поступила в редакцию 04.04.2006)*

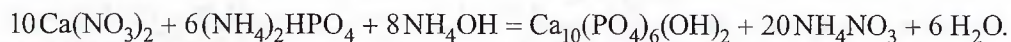
Одно из перспективных направлений в совершенствовании стоматологических цементов состоит в повышении их биосовместимости с твердыми тканями зуба. Поскольку главной неорганической составляющей эмали и дентина является основной ортофосфат кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, так называемый гидроксипатит, нами ставилась задача изучить его влияние на свойства стоматологического цемента для пломбирования корневых каналов.

В настоящее время интенсивно ведутся работы по получению новых видов материалов на основе гидроксипатита. К ним относятся компактная керамика, биокompозиты (с коллагеном, аминокислотами, антибиотиками), офтальмологические и проктологические имплантаты [1–7].

Цель нашей работы – получение высококачественного стеклоиономерного биосовместимого цемента для пломбирования корневых каналов (силера), содержащего в своем составе гидроксипатит.

В литературе описано множество методов синтеза гидроксипатита [2, 7–18], каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. Так, жидкофазные методы характеризуются значительной трудоемкостью, связанной с необходимостью многократной промывки осадка, а также с точным соблюдением всех параметров процесса осаждения $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (концентрации реагентов, гидродинамической обстановки в реакторе, pH и др.). Гетерофазные и гидротермальные методы получения гидроксипатита требуют высоких температур термообработки, а также сложной аппаратуры для их осуществления. Кроме того, с помощью этих методов трудно получить однородный по химическому составу продукт, характеризующийся высокой биоактивностью [7, 8, 18, 19].

На основании сказанного выше, нами был выбран жидкофазный способ получения гидроксипатита, при этом в качестве исходных компонентов использовали $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ по ГОСТ 4142-77 и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ по ГОСТ 3772-74. Осаждение проводили в аммиачной среде при pH 10–12 по следующей реакции:



После осаждения осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и высушивали при температуре 100–130 °С. Осадок характеризовался стехиометрией состава, соответствующего гидроксипатиту (молярное соотношение Ca:P = 1,67–1,68).

В качестве критерия эффективности полученной биоактивной добавки принимали физико-механические свойства цементного образца, определяемые по ТУ ВУ 500028540.003-2005. В соответствии с данными нормативно-технической документации предел прочности при сжатии образца стоматологического цемента должен быть не менее 25 МПа, рабочее время – не менее 20 мин.

Стеклоиономерный стоматологический цемент для пломбирования корневых каналов представляет собой материал, содержащий органическую и минеральную части. Органическая часть состоит из полиакриловой кислоты, выполняющей роль связующего. Минеральная часть содержит алюмофторсиликатное стекло и различные модифицирующие добавки [20].

В серии предварительных экспериментов по изучению процесса синтеза биоактивной добавки для стоматологического цемента установлены наиболее значимые технологические параметры ее получения, такие как температура термообработки и время выдерживания осадка в маточном растворе.

С целью изучения влияния температуры термообработки гидроксиапатита на свойства стоматологического цемента был проведен обжиг биодобавки в электрической печи при температурах 200, 400, 700, 800, 1000, 1100, 1200, 1300 °С в течение 2 ч. Результаты исследования представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Влияние температуры термообработки гидроксиапатита на свойства стоматологического цемента

Температура обжига, °С	Предел прочности при сжатии (среднее значение), МПа	Рабочее время цемента, мин
200	22,3	40–43
400	26,7	38–40
700	30,1	35–37
800	36,8	31–34
1000	48,4	30–32
1100	49,9	30–32
1200	51,6	30–33
1300	50,7	31–34

Из приведенных данных видно, что при повышении температуры обжига гидроксиапатита до 1000 °С наблюдается увеличение прочностных характеристик цемента, содержащего указанную добавку, рабочее время стоматологического материала при этом снижается, но находится в пределах нормируемых показателей. Дальнейшее увеличение температуры обжига до 1300 °С не приводит к существенным изменениям свойств материала.

Указанные зависимости могут быть интерпретированы на основании анализа рентгенограмм порошка гидроксиапатита не подвергнутого термообработке и обожженного при различных температурах (рис. 1).

Из рис. 1 видно, что полученный после промывки и подсушивания осадок имеет рефлексы, присущие гидроксиапатиту ($d = 2,82$; $d = 3,44$), характеризующиеся незначительной интенсивностью. При повышении температуры термообработки до 1000 °С возрастает количество дифракционных полос, характерных гидроксиапатиту, а имевшиеся становятся более четкими, их интенсивность повышается. При этом наблюдается рост предела прочности при сжатии стоматологического цемента на основе термообработанного гидроксиапатита от 22,3 до 48,4 МПа. В интервале температур 1000–1300 °С вид рентгенограмм практически не меняется, что может быть вызвано окончанием процесса кристаллизации гидроксиапатита, а также упорядочением его кристаллической структуры.

В интервале температур свыше 1000 °С свойства цемента не изменяются.

Кроме того, микроскопически установлено, что при проведении термообработки порошка гидроксиапатита при температуре свыше 1000 °С размер его кристаллов увеличивается в 2–4 раза по сравнению с первоначальным и составляет 2–3,5 мкм.

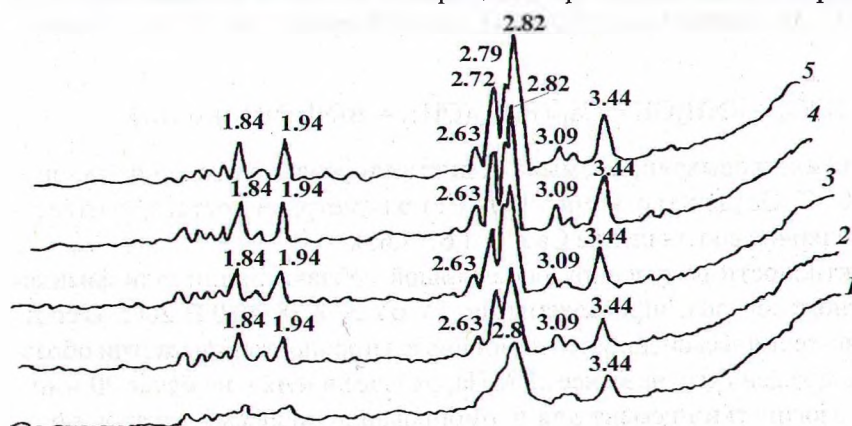


Рис. 1. Рентгенограммы образцов биоактивной добавки: 1 – образец без термообработки (контрольный); 2–5 – образцы, обожженные при 400, 800, 1000, 1200 °С соответственно

При этом уменьшается удельная поверхность порошка, что должно было бы привести к снижению прочностных показателей цемента за счет уменьшения поверхности контакта наполнителя со связующим. Однако увеличение среднего размера кристаллов гидроксиапатита при термообработке способствует снижению водопотребности цементного порошка при затворении, что и приводит к увеличению прочности цементного камня. Вышеуказанное обусловило выбор оптимальной температуры термообработки гидроксиапатита, равной 1000 °С.

На следующем этапе было изучено влияние времени выдержки осажденной биоактивной добавки в маточном растворе. Выдерживание добавки в растворе осуществлялось в течение 12, 24, 72 и 240 ч после осаждения. Отфильтрованный и промытый гидроксиапатит подвергали термообработке при температуре 1000 °С. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2. Влияние времени выдержки осадка в маточном растворе на свойства цемента

Время выдержки, ч	Рабочее время цемента, мин	Предел прочности при сжатии (среднее значение), МПа
12	31–34	35,8
24	30–33	51,6
72	30–32	49,5
240	31–34	51,1

Проанализировав результаты, приведенные в табл. 2, можно сделать предположение, что в течение 24 ч после окончания синтеза осажденные кристаллы гидроксиапатита претерпевают изменения, что в свою очередь вызывает улучшение свойств стоматологического цемента. Дальнейшая выдержка осадка в маточном растворе нецелесообразна, так как прочностные характеристики цемента и его рабочее время не изменяются.

Таким образом, оптимальные условия образования кристаллов гидроксиапатита при данном способе получения создаются по истечении одних суток после смешивания реагентов.

Установив технологические параметры получения биоактивной добавки, на следующем этапе работ ставилась цель оптимизировать состав стоматологического силера с разработанной биодобавкой. Для этого варьировали ее содержание в стоматологическом цементе в количестве от 5 до 50%. Результаты исследования представлены на рис. 2. Откуда видно, что при повышении содержания биодобавки в цементе возрастает его рабочее время, при этом незначительно уменьшаются прочностные характеристики вяжущей композиции. Оптимальное количество добавки в стоматологическом силере при этом составляет около 30%, так как в данном случае цемент демонстрирует наилучшие физико-механические свойства (максимальное рабочее время при минимальном снижении прочности).

Разработанный материал соответствует требованиям нормативно-технической документации (ISO 6876) и по своим свойствам не уступает лучшим мировым аналогам. Его производство осуществляется в ОАО «Гродненский НИПИ азотной промышленности и продуктов органического синтеза» (ГИАП).

Литература

1. Комлев В. С., Баринов С. М., Орловский В. П. и др. // Огнеупоры и техническая керамика. 2001. № 6. С. 23–24.
2. Орловский В. П., Суханова Г. Е., Ежова Ж. А. // Журн. Всесоюз. хим. общества им. Д. И. Менделеева. 1991. Т. 36, № 6. С. 683–688.

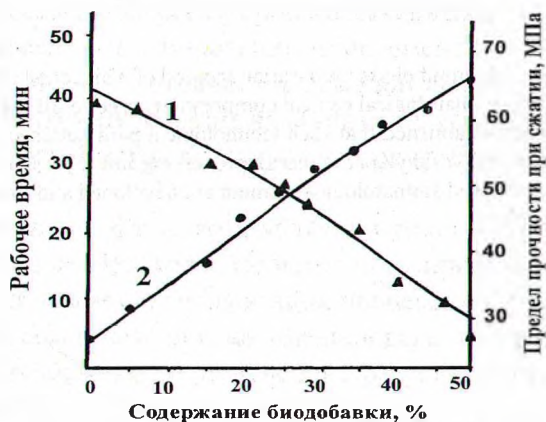


Рис. 2. Зависимость свойств цемента от содержания в нем биоактивной добавки: 1 – предел прочности при сжатии, МПа; 2 – рабочее время цементного теста, мин

3. Сао W., Ненч L. L. // J. Ceram. Inter. 1996. Vol. 22, N 6. P.285–296.
4. Третьяков Ю. Д., Брылев О. А. // Рос. хим. журн. 2000. Т. 37, № 4. С. 10–16.
5. Dogemus K. P. // J. Mater. Sci. 1992. Vol. 27, N 3. P.285–296.
6. Крутько В. К. Синтез и физико-химические свойства нанокристаллического гидроксиапатита и композиционных материалов на его основе: Автореф. ... канд. хим. наук. Мн., 2006.
7. Лесникович Л. А., Цубер В. К., Трофимова И. В. и др. // Наука и инновации. 2003. № 5–6. С. 75–82.
8. Орловский В. П., Комлев В. С., Баринов С. М. // Неорган. материалы. 2002. Т. 38, № 10. С. 1159–1172.
9. Slosarczyk A., Stobierska E., Paszkiewicz Z. // J. Am. Ceram. Soc. 1996. Vol. 79, N 10. P. 2539–2544.
10. Mortier A., Lemaitre J., Rondrigue L. // J. Solid State Chem. 1989. Vol. 26, N 2. P. 215–219.
11. Varinov S., Komlev V. // Book oa Lecture Present. and 3 Cour. Biomater. 2001. P. 1–7.
12. Орловский В. П., Ежова Ж. А., Родичева Г. В. // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37, № 4. С. 881–883.
13. Турова Н. Я., Яновская М. И. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1983. Т. 19, № 5. С. 1337.
14. Kokubo E. // Ceramics and Society // Ed. Brook R. J. Faenza: Techna, 1995.
15. Zhang S., Gonsalves K. // J. Mater. Sci. 1997. Vol. 8, N 8. P. 25–28.
16. Elliott J. Structure and Chemistry of the apatites and Other Calcium Ortho[phosphates. Elsevier. 1994.
17. Патент РФ № 2050317. Способ получения порошка гидроксиапатита.
18. Дубок В. А., Ульянов Н. В. // Ортопедия, травматология и протезирование. 1998. № 33. С. 26–30.
19. Малышева А. Ю., Белецкий Б. И. // Неорган. материалы. 2001. Т. 37, № 2. С. 233–236.
20. Патент РБ 6384. Стоматологический цемент для заполнения корневых каналов.

M. I. KUZMENKOV, I. A. BOGDANOVICH

PREPARATION OF BIOCOMPATIBLE STOMATOLOGICAL CEMENT

Summary

A liquid phase preparation method of a bioactive additive, hydroxyapatite, has been developed. It is intended to introduce into stomatological cement compositions used to fill in the root channels to increase biocompatibility with tooth texture. It has been established that such technological parameters as duration of precipitate exposure to uterine solution and the temperature of hydroxylapatite thermoprocessing influence in the highest degree on bioactive admixture properties. The properties of developed stomatological cement are developed and found that the material corresponds to all requirements of technical standards.