

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ХИМИЧЕСКОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ

Канд. техн. наук Н. М. ШАЛУХО¹ (e-mail: shalukho@belstu.by), канд. мед. наук Г. Г. ЧИСТЯКОВА², Г. Г. САХАР²

¹Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет» (Беларусь, г. Минск)

²Учреждение образования «Белорусский государственный медицинский университет» (Беларусь, г. Минск)

Рассмотрено получение композиционного пломбировочного материала, состоящего из неорганического наполнителя в виде тонкоизмельченного стекла и полимерной матрицы. Приведены результаты экспериментальных исследований по сравнительной оценке величины водопоглощения и водорастворимости различных композиционных стоматологических материалов химического отверждения

Ключевые слова: композиционный материал, стекло, полимерная матрица, наполнитель, водопоглощение, водорастворимость, химическое отверждение, свойства, полимеризация

COMPARATIVE CHARACTERISTIC OF PHYSICAL PROPERTIES OF DENTAL COMPOSITION MATERIALS OF CHEMICAL HARDENING

N. M. Shalukho¹, G. G. Chistyakova², G. G. Sakhar²

¹Establishment of education "Belarusian state technological university", Belarus, Minsk

²Establishment of education "Belarusian state medical university", Belarus, Minsk

The preparation of a composite filling material consisting of an inorganic filler in the form of finely divided glass and a polymer matrix is considered. The results of experimental studies on the comparative evaluation of the water absorption and water solubility of various composite dental materials of chemical curing are presented

Keywords: composite material, glass, polymer matrix, filler, water absorption, water solubility, chemical cure, properties, polymerization

В настоящее время композиционные пломбировочные материалы занимают лидирующую позицию среди всех реставрационных материалов в практике врача-стоматолога.

По способу отверждения композиты делятся на:

- композиты химического отверждения;
- композиты светового отверждения;
- композиты двойного отверждения (химического и светового).

Композиционные материалы химического отверждения обладают рядом положительных свойств:

- равномерностью полимеризации;
- простотой применения;
- высокой скоростью изготовления реставрационных изделий и др.

Основными компонентами таких материалов являются органическая матрица и неорганический наполнитель, причем содержание последнего составляет более 50%. Самоотвердевающие химически активируемые двухкомпонентные системы представляют собой системы либо паста–паста, либо порошок–жидкость. Один компонент содержит химический активатор, а другой – химический инициатор полимеризации, при смешивании которых в соотношении 1:1 в течение 10 – 15 с образуются свободные радикалы, начинающие реакцию полимеризации. Затем к ним присоединяются другие молекулы мономера, и формируется полимер. Затвердевание материала происходит в течение 5–6 мин после смешивания паст. Преимущество химической активации – это равномерная полимеризация, не зависящая от глубины полости и толщины пломбы.

Водопоглощение и водорастворимость представляют особый интерес, так как эти параметры влияют как на физико-механические свойства, так и на эстетические характеристики композиционного материала. По литературным данным, показатель водопоглощения является одним из определяющих факторов, от которых зависит гидролитическая деградация поверхности раздела между полимерной матрицей и частицами наполнителя. Физические процессы водопоглощения и водорастворимости протекают одновременно, но с разной скоростью. Большое значение для оценки этих факторов имеет независимость протекания обоих процессов друг от друга. Поглощение и потеря воды зависят от скорости диффузии воды и водорастворимых компонентов через материал и связаны со способностью полимерной матрицы абсорбировать воду. Неорганический наполнитель сам не абсорбирует воду, но может адсорбировать ее на свою поверхность, так называемое поверхностное поглощение [1]. Поэтому величина водопоглощения зависит от содержания полимера в композите, качества связи между полимером и наполнителем и размера частиц наполнителя. Если композиционный материал может абсорбировать воду, значит, он способен абсорбировать и другие компоненты ротовой жидкости, что приведет к изменению его цвета реставрации.

Согласно международным нормам ISO 4049-2009 [2] и ГОСТ Р31574-2012 [3] композиционные материалы химического отверждения должны характеризоваться водопоглощением не более 50 мкг/мм³, водорастворимостью не более 5 мкг/мм³.

Основной тенденцией развития технологии получения и создания новой рецептуры композиционных стоматологических материалов химического отверждения является разработка новых составов стеклянных наполнителей с улучшенными свойствами, обладающих необходимым комплексом физико-химических и технических свойств. Ведущими странами по разработке рецептур и технологии получения таких материалов являются Франция (Compolux), Германия (CharismaPPF), США (Composite), Российская Федерация («Дентакор») и др. В Республике Беларусь в настоящее время стоматологические материалы химического отверждения не производятся, а сведения об их производстве в литературе носят отрывочный характер. В связи с этим актуальна разработка составов с повышенными прочностными характеристиками, адгезией, химической устойчивостью, а также низкими показателями водопоглощения и водорастворимости [1].

Неорганический наполнитель композиционного пломбировочного материала получают в виде порошка измельченного стекла определенного состава. Наиболее часто применяемым стеклянным наполнителем до последнего времени являлся кварц, но сегодня в большинстве составов используют стеклянные наполнители на основе оксида кремния, включая коллоидный кремнезем, а также алюмофторсиликатные и силикатные стекла, содержащие цирконий, барий или стронций.

Для получения наполнителя с заданными свойствами синтезировали различные составы алюмофторсиликатных стекол, а также рентгеноконтрастные добавки к ним, такие как барий, стронций, вольфрам и др. Помимо алюмофторсиликатного стекла в состав неорганического наполнителя вводили гидрофобный аэросил DT-4 и аэросил OX-50 определенных концентраций.

Компоненты стекольных шихт были взяты из расчета получения составов стекол в следующих диапазонах массового содержания, %: 20 – 45 SiO₂; 5 – 35 Al₂O₃; 1 – 10 B₂O₃; 1 – 20F; 10 – 30 SrO; 1 – 10 WO₃. Сырьевые компоненты вводили в состав стекольной шихты через оксиды, гидроксиды, кислоты и соли квалификации ч., ч.д.а., х.ч. Усреднение и гомогенизацию компонентов шихты осуществляли в шаровой мельнице. Пример состава шихты для получения стекла приведен в табл. 1.

Полученную шихту плавил в муфельной печи при температуре 1400 °С. Стеклянный гранулят получали путем быстрого охлаждения расплава в холодной воде. Затем стекло сушили и измельчали в планетарной шаровой мельнице до нужного размера частиц, после чего обрабатывали силаном для лучшего сцепления алюмофторсиликатного наполнителя с органической матрицей.

Таблица 1. Состав шихты для получения алюмофторсиликатного наполнителя

Компонент стекла	Массовое содержание, %	Компонент шихты	Массовое содержание, %
SiO ₂	32,0	SiO ₂	31,03
Al ₂ O ₃	24,0	Al(OH) ₃	24,82
B ₂ O ₃	1,0	H ₃ BO ₃	1,65
F	16,0	AlF ₃	11,89
SrO	21,0	SrF ₂	24,82
WO ₃	6,0	WO ₃	5,79
Сумма	100,0	Сумма	100,00

Свойства композиционных стоматологических материалов химического отверждения в значительной степени определяются наполнителем с более крупным размером частиц (алюмофторсиликатным стеклом). Однако введенный в состав наполнителя коллоидный оксид кремния (аэросил) также оказывает влияние на рабочие характеристики композитного материала: гидрофобность, тиксотропность, пластичность, прилипание материала к рабочим инструментам. Определено, что оптимальное массовое содержание аэросила ДТ-4 составляет 6 % и аэросила ОХ-50 – 4 %. Такое количество добавок снижает величину водопоглощения, увеличивает пластичность материала, а также уменьшает липкость материала, что значительно улучшает его рабочие характеристики, не снижая при этом прочность композита.

Синтез полимерной матрицы осуществляли из метакрилатных мономеров, таких как 2,2-бис (4-[3-меакрилоилокси-2-гидроксипропоксифенил]пропан (Бис-ГМА), триэтиленгликольдиметакрилат (ТЭГДМА), этоксилированный Бис-ГМА (Бис-ЕМА), уретандиметакрилат (УДМА) и др.

Путем смешивания порошкообразного модифицированного алюмофторсиликатного стекла с полимерной матрицей в соотношении 30:70 получали композиционный материал химического отверждения «Мигрофил ХО».

В целях изучения физических свойств композита химического отверждения, таких как водопоглощение и водорастворимость, а также сравнительной оценки их с другими материалами, готовили по пять образцов каждого состава следующих размеров: диаметр 15 ± 1 мм, толщина $0,5 \pm 0,1$ мм. Для этого заполняли материалом форму с небольшим избытком, затем закрывали его пленкой, накрывали стеклянной пластиной, прикладывая постепенно давление и выдавливая излишки.

Приготовленные образцы помещали в эксикатор при температуре 37 ± 1 °С. Через 24 ч образцы извлекали из эксикатора и помещали в другой эксикатор с температурой 23 ± 1 °С, в котором выдерживали в течение 1 ч. После этого образцы взвешивали на аналитических весах с точностью в пределах $\pm 0,2$ мг. Указанный цикл повторяли до получения постоянной массы образцов m_1 , т.е. пока потеря массы каждым образцом за любой 24-часовой период не превышала 0,2 мг.

Образцы с установленной постоянной массой погружали в дистиллированную воду и выдерживали их в воде при температуре 37 ± 1 °С в течение 7 дней. По истечении этого времени поверхность образцов промокали фильтровальной бумагой до исчезновения видимой влаги и через 1,5 – 2 мин

взвешивали, записывая полученную массу m_2 , а затем помещали в эксикатор и высушивали до постоянной массы m_3 .

Значение показателя водопоглощения W_B , мкг/мм³, рассчитывали по формуле

$$W_B = \frac{m_2 - m_3}{V}, \quad (1)$$

где m_2 – масса образца после выдержки в воде при температуре 37 ± 1 °С в течение 7 дней, мкг;

m_3 – постоянная масса образца после повторного кондиционирования, мкг;

V – объем образца, мм³.

Значение показателя водорастворимости W_P , мкг/мм³, рассчитывали по формуле

$$W_P = \frac{m_1 - m_3}{V}, \quad (2)$$

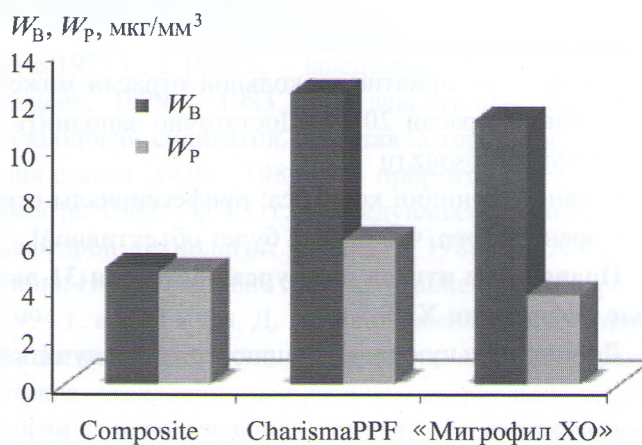
где m_1 – начальная постоянная масса образца до погружения в воду, мкг;

m_3 – постоянная масса образца после повторного кондиционирования, мкг;

V – объем образца, мм³.

По пяти образцам для каждого исследуемого материала рассчитывали средние арифметические значения. Полученные результаты испытания физических свойств композиционных материалов химического отверждения представлены на рисунке.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что наименьшей водорастворимостью обладают образцы разработанного композиционного материала «Мигрофил ХО» – 3,75 мкг/мм³. Показатели водорастворимости образцов CharismaPPF и Composite составляли 6,04 и 4,715 мкг/мм³ соответственно.



Водопоглощение W_B и водорастворимость W_P исследуемых образцов

Наименьшим водопоглощением ($4,905 \text{ мкг/мм}^3$) по результатам измерений обладает композиционный материал Composite. Для материалов «Мигрофил ХО» и CharismaPPF этот показатель составил соответственно 11,13 и $12,26 \text{ мкг/мм}^3$.

Следует отметить, что согласно требованиям международного и российского стандартов водопоглощение и водорастворимость исследуемых образцов находятся в пределах требуемых значений, за исключением несколько завышенных показателей водорастворимости образцов материала CharismaPPF.

Таким образом, проведенный сравнительный анализ композиционных стоматологических мате-

риалов химического отверждения показал, что «Мигрофил ХО» по таким важнейшим показателям, как водорастворимость и водопоглощение, находится на уровне лучших импортных аналогов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Верещагин В. И., Хабас Т. А., Кулинич Е. А., Игнатов В. П.* Химическая технология. Керамические и стеклокристаллические материалы для медицины: учеб. пособие для магистратуры. М.: Юрайт, 2016. 147 с.
2. *ISO 4049:2009.* Polymer-based restorative materials, 2009. 28 p.
3. *ГОСТ 31574-2012.* Материалы стоматологические полимерные восстановительные. Технические требования. Методы испытаний. Государственный стандарт Российской Федерации. М., 2012. 47 с.

Информация



Уважаемые друзья, коллеги!

СтеклоСоюз России приглашает Вас принять участие в Международном отраслевом конкурсе «Лидер стекольной отрасли 2019».

Целью Международного конкурса «Лидер стекольной отрасли 2019» является привлечение внимания потребителей к персонам и компаниям, работающим в стекольной индустрии. Достижение успеха в этой сложнейшей области предпринимательства неразрывно связано с развитием науки управления. Для всесторонней оценки материалов конкурса будут использованы научные данные при анализе важнейших решений управления и применения технологий деятельности участников конкурса.

Пропаганда в профессиональном сообществе прогрессивных технологий ведения бизнеса, укрепление стандартов качества – это способы достижения целей профессионального продвижения стекольной продукции различным потребителям.

Каждое предприятие стекольной отрасли может принять участие в Международном конкурсе «Лидер стекольной отрасли 2019». Достаточно заполнить заявку и направить организаторам конкурса на e-mail: konkurs@steklosouz.ru

Главный принцип конкурса: профессионалы отрасли участвуют в оценке работ участников конкурса, и это гарантия того, что оценка будет объективной!

Подведение итогов конкурса состоится 31 октября 2019 г. в рамках форума «Стекло и современные технологии XXI».

Дополнительную информацию можно получить на официальном отраслевом портале: www.steklosouz.ru

Президент СтеклоСоюза В.И. Осипов