

А.А. Романенко^{1,2},
инженер-химик; магистрант кафедры
технологии цемента и композиционных
материалов

А.А. Бузов¹,
к.т.н., технический директор

Л.В. Половнева^{1,3},
начальник отдела технического контроля;
аспирант кафедры информационных
и робототехнических систем

В.П. Чуев^{1,3},
д.т.н., генеральный директор; зав. кафедрой
медико-технических систем

¹ Опытно-экспериментальный завод
«ВладМиВа»

² Белгородский государственный
технологический университет

³ Белгородский государственный
национальный исследовательский
университет

Цинк-фосфатные цементы — новые возможности фиксации в современной стоматологии. Часть 1. Физико-механические характеристики

Резюме. Предъявлены результаты исследования цинк-фосфатных цементов, представленных на российском рынке. С использованием современных физико-химических методов анализа исследованы основные эксплуатационные характеристики, рентгеноконтрастность, кислотность, микроструктура, гранулометрический, химический и фазовый состав порошков и камней цинк-фосфатных цементов. Показано, что цинк-фосфатный цемент российского производства по своим характеристикам не уступает известным импортным аналогам.

Ключевые слова: цинк-фосфатный цемент, фиксация, Hoffmann's Phosphate Cement Normal, Adhesor, Уницем

Summary. The article presents the results of the study of zinc-phosphate cements, presented on the Russian market. Using modern physical-chemical methods of analysis, the basic operational characteristics, radiopacity, acidity, microstructure, granulometric, chemical and phase composition of powders and stones of zinc-phosphate cements were studied. It is shown that zinc-phosphate cement of Russian production is not inferior in its characteristics to well-known import analogues.

Key words: zinc phosphate cement, fixing, Hoffmann's Phosphate Cement Normal, Adhesor, Unicem

Одним из приоритетных направлений современной стоматологии для восстановления утраченной функции и анатомической формы зубов является создание целостности разрушенных зубов и зубных рядов с использованием не прямых реставраций. Несмотря на то, что в настоящее время в ортопедической стоматологии активно совершенствуются методы лечения с применением несъемных ортопедических конструкций, доля осложнений остается достаточно высокой и связаны они с нарушением фиксации.

Для клиники ортопедической стоматологии наибольшее значение имеют фиксирующие материалы. Использование качественного материала для фиксации ортопедических и ортодонтических конструкций обеспечивает не только их долгое удержание на естественных зубах, но и предупреждает возникновение вторичного кариеса, который является одной из причин снятия и переделки протезов, так как разрушение зуба происходит на поверхности «цемент — коронка» [1].

В последние годы количество стоматологических материалов для фиксации несъемных протезов значительно увеличилось. Намечая план оказания стоматологической помощи, врач всегда стоит перед выбором подходящего фиксирующего материала. В зависимости от клинических условий, вида конструкционного материала и используемого протеза необходимы материалы с разными физическими свойствами и соответствующими клиническими характеристиками. Знание основ материаловедения, различий свойств материалов и технологии их применения позволяет использовать в стоматологической практике научно обоснованные критерии выбора материала [2].

К фиксирующим цементам, кроме общих для всех медицинских материалов, предъявляют специфические требования. Эти материалы не должны раздражать пульпу. Кроме того, фиксирующие материалы обязаны быть хорошими изоляторами пульпы от термических, химических и биологических раздражителей. По роду

применения они должны обладать высокой прочностью на сдвиг, растяжение и сжатие [3]. Материалы данной группы должны иметь соответствующие рабочее время и время отверждения, достаточную текучесть и способность смачивать поверхности протеза и зуба, затекать в их неровности, заполнять и герметизировать зазоры между пломбой и зубом. Они должны обеспечивать создание минимальной толщины пленки, прочную связь с тканями зуба за счет механического сцепления или адгезии, способствовать профилактике кариеса.

К фиксирующим материалам повседневной практики относятся цинк-фосфатные цементы. Наряду с фиксацией ортопедических и ортодонтических конструкций цинк-фосфатные цементы применяются в качестве прокладочных, для защиты пульпы при лечении кариеса и в качестве пломбировочных материалов.

Традиционно комплект цинк-фосфатного цемента состоит из порошка и жидкости. Порошок представляет собой многокомпонентную смесь оксидов и солей. Превалирующим окислом общего валового состава порошка, а также основной его фазовой составляющей является оксид цинка. Он вступает во взаимодействие с фосфорной кислотой, содержащейся в жидкости, в результате чего и проявляются вяжущие свойства цемента.

Цинк-фосфатный цемент должен соответствовать основным медико-техническим требованиям, которые установлены ГОСТом 31578-2012 «Цементы стоматологические на водной основе. Технические требования. Методы испытаний» и представлены в табл. 1.

Правильное использование стоматологических материалов требует от врача знания не только их свойств, но и всех изменений, происходящих в материале в процессе его применения. Например, раздражающее влияние фосфатных цемента приписывается ортофосфорной кислоте, непрореагировавшей в процессе замешивания и структурирования формовочной массы [4]. Таким образом, жидкость и порошок должны быть смешаны в таком соотношении, которое обеспечивает высокую степень нейтрализации фосфорной кислоты. Соотношение порошок:жидкость при работе с цинк-фосфатным цементом должно быть выбрано в соответствии с клинической задачей из предложенных производителем.

Цель исследования: всесторонняя оценка возможности использования цинк-фосфатных цемента для фиксации в современных медицинских технологиях. В первой части исследования мы рассмотрели и сравнили физико-химические свойства цемента, доступных на российском рынке.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для сравнительного анализа взяли цинк-фосфатные цементы Adhesor (Spofa Dental, Чехия), Hoffmann's Phosphate Cement Normal (Hoffmann's, Германия) и отечественный УницеМ («ВладМиВа»; рис. 1).

Изготовление и испытание образцов проводили в соответствии ГОСТу 31578-2012 при стабильной температуре $23 \pm 1^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха

Таблица 1. Эксплуатационные (функциональные) требования к цинк-фосфатным цементам по ГОСТу 31578-2012

Показатель	Назначение	Для фиксации	Для подкладок/прокладок
Максимальная толщина пленки, мкм		25	—
Чистое время отверждения, мин	минимум	2,5	2
	максимум	8	6
Минимальная прочность при сжатии, МПа		70	

не менее 30%. Цемент замешивали по инструкции изготовителя. Рабочее время исследуемых образцов определяли как интервал времени от начала смешивания до момента потери пластичности цементной массы. Для определения времени отверждения цементной массой заполняли металлическую форму, которую через 1 минуту после окончания смешивания помещали в термостат при $37 \pm 1^\circ\text{C}$. В образец вертикально опускали иглу и на приборе Вика фиксировали момент, когда игла при погружении прекращает оставлять четкий полный отпечаток. Время отверждения — интервал от момента завершения замешивания цемента до момента исчезновения отпечатка иглы на поверхности цементного образца. При приготовлении образцов для исследования на прочность форму заполняли цементной массой, уплотняя шпателем, и помещали в термостат на 1 час. Образцы извлекали из формы и помещали в емкости с дистиллированной водой в термостат при температуре $37 \pm 1^\circ\text{C}$. Через 24 часа после окончания смешивания образцы исследовали на прочность сжимающей нагрузкой в направлении продольной оси на испытательной машине ИР5057-50 с датчиком на 5 кН. Фиксировали значение нагрузки, при которой произошло разрушение образца.

pH водной вытяжки из образцов цементного камня измеряли на pH-метре pH-150МИ («Измерительная техника»).



Рис. 1. Цинк-фосфатные цементы в упаковке

Изучение времени отверждения, прочности при сжатии и толщины пленки, рентгеноконтрастности и кислотности проводили в лаборатории отдела технического контроля опытно-экспериментального завода «ВладМиВа».

Исследование методом лазерной дифракции света на анализаторе размера частиц Beckman Coulter LS 13 320 с модулем Tornado, методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии с технологией малогабаритного детектирования на микроскопе Hitachi TM3030 с ЭДС-приставкой Quantax (Bruker Nano, Германия), а также обработку данных от поставляемого с оборудованием программного обеспечения выполняли на базе кафедры медико-технических систем Белгородского государственного национального исследовательского университета.

Фазовый состав изучали на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific, США) в диапазоне двойных углов $4-56^\circ$ под управлением программного обеспечения Crystallographica Search-Match проводили на базе Белгородского государственного технологического университета.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты испытаний образцов рассматриваемых цементов, замешанных в разных по инструкциям изготовителей соотношениях порошок:жидкость, представлены в табл. 2 и на рис. 2.

Для пломбировки Уницема и Hoffmann's оказались идентичны, а Adhesor показал недостаточное рабочее время и более низкую прочность. В замесе для фиксации Уницема и Hoffmann's показали идентичные результаты

Таблица 2. Функциональные свойства цинк-фосфатных цементов

Показатель	Adhesor		Hoffmann's		Уницема	
Соотношение порошок:жидкость	2,875:1	1,75:1	2,51:1	1,5:1	2:1	1,5:1
Толщина пленки, мкм	—	21	—	24	—	24
Прочность, МПа	96	78	128	97	126	86
Рабочее время, мин	1:00	3:30	1:30	3:10	1:40	3:05
Время твердения, мин	5	9,5	5,5	7,5	5,5	7,5

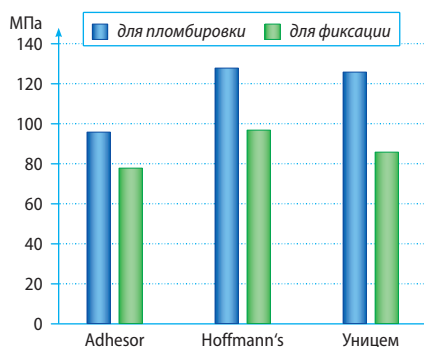


Рис. 2. Сравнительная диаграмма прочности при сжатии цинк-фосфатных цементов

по рабочему времени, времени отверждения и толщине пленки, и очень близкие результаты по прочности при сжатии. Цемент Adhesor показал более низкую прочность и большее время отверждения.

Тонкость помола — важный параметр стоматологического цемента, влияющий на скорость взаимодействия порошка с жидкостью затворения. Важным для прочностных свойств цемента показателем является и его гранулометрический состав, который для испытуемых цементов представлен на рис. 3 и в табл. 3. Видно, что до половины объема Уницема составляют самые мелкие, 1,5–6 мкм, частицы.

Таблица 3. Результаты гранулометрического анализа цинк-фосфатных цементов

Показатель	Adhesor	Hoffmann's	Уницема
Размер частиц, мкм, не более			
Объемная доля:			
10%	1,023	1,600	1,441
25%	4,883	4,904	3,694
50%	8,479	8,401	6,202
75%	12,410	12,160	9,961
90%	16,040	15,320	14,920
Средний объемный диаметр частиц, мкм	8,739	8,614	7,304
Стандартное отклонение, мкм	5,330	4,903	4,974
Коэффициент отклонения, %	61,0	56,9	68,1

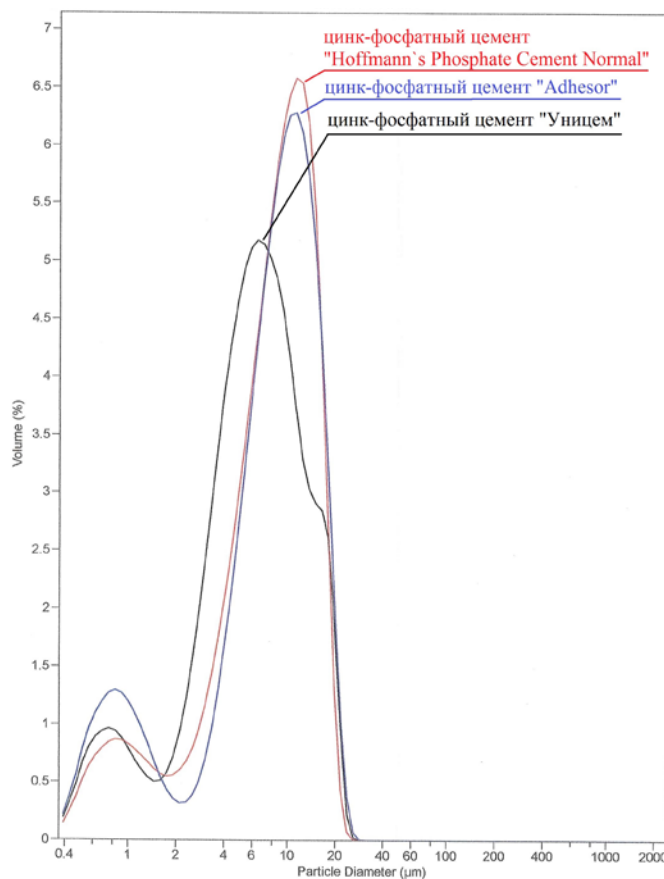


Рис. 3. Кривая распределения размера частиц цинк-фосфатных цементов

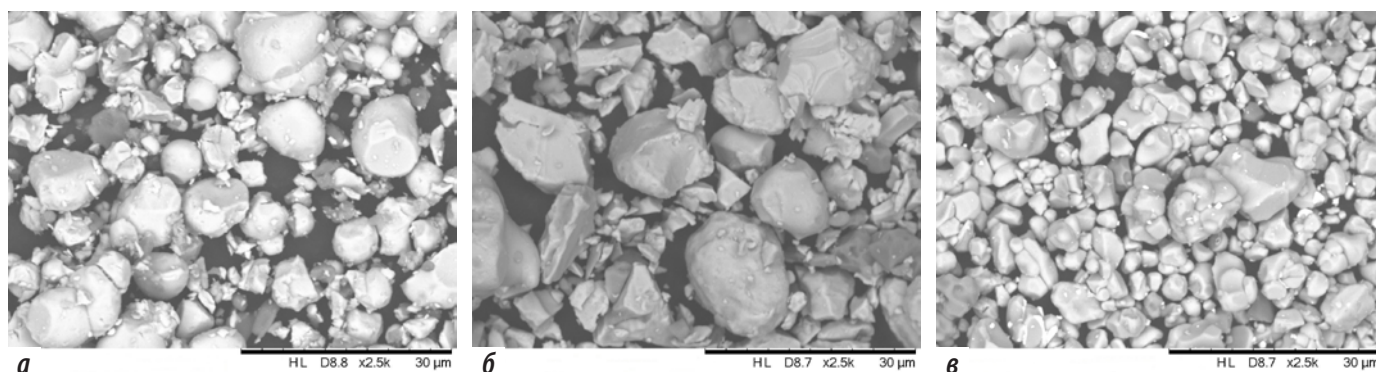


Рис. 4. Микроструктура порошка цементов: а — Adhesor, б — Hoffmann's, в — Уницем

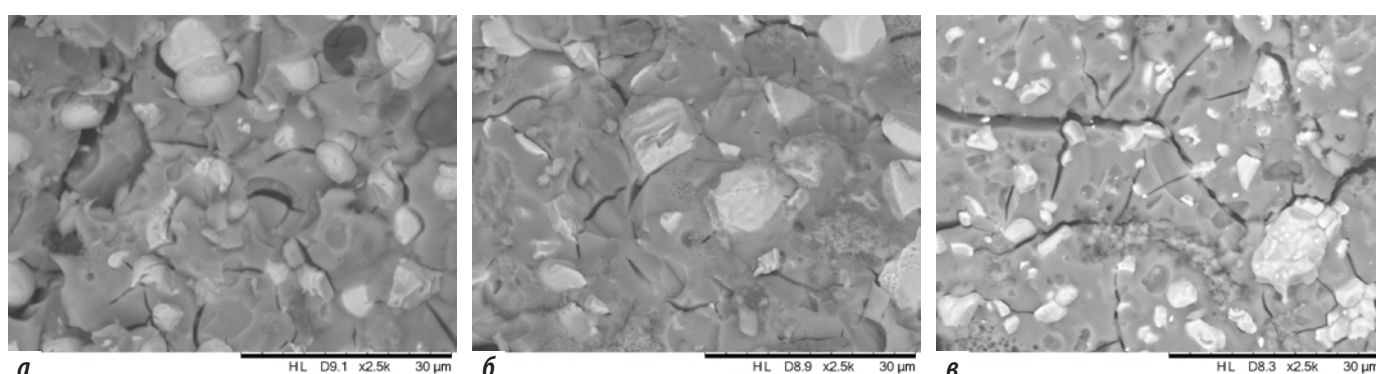


Рис. 5. Микроструктура отвержденных цементов: а — Adhesor, б — Hoffmann's, в — Уницем

На СЭМ в режиме низкого вакуума определили, что порошки Adhesor (рис. 4, а) и Уницема (рис. 4, в) состоят из частиц круглой и овальной формы, что позволяет сделать вывод об их измельчении преимущественно истиранием. При этом гранулометрический состав Уницема более однородный. Порошок цемента Hoffmann's представлен осколочными частицами, что свидетельствует об измельчении ударом (рис. 4, б).

По качеству микроструктуры отвержденных цементов — количеству трещин и пор, худшие результаты показал Adhesor (рис. 5, а), промежуточные — Уницем (рис. 5, в), а Hoffmann's оказался наиболее монолитным (рис. 5, б).

Таблица 4. Химический состав порошков цинк-фосфатных цементов (в %)

Элемент	Adhesor	Hoffmann's	Уницем
Zn	69,55±2,0	69,83±2,00	75,76±2,30
O	19,01±2,10	16,72±1,70	15,04±1,60
Mg	8,75±0,40	7,48±0,40	6,15±0,30
Bi	—	—	1,60±0,10
Mo	0,13	—	1,22±0,10
Ca	0,33	1,75±0,10	0,02
Si	—	1,66±0,10	—
F	0,06±0,10	1,11±0,20	—
Al	1,99±0,10	0,99±0,10	0,21
K	0,10	0,45	—
Mn	0,09	—	—

Химический анализ методом энергодисперсионной спектроскопии с технологией малогабаритного детектирования на СЭМ показал, что Уницем помимо качественной стандартной базовой составляющей содержит молибден и висмут, а алюминия в нем меньше, чем в остальных образцах. Hoffmann's в значительном количестве содержит кальций, кремний и фтор. В Adhesor также есть эти элементы, но в меньшем количестве (табл. 4).

Отвержденные цементы представляют собой микроскопически неоднородную систему из зерен оксида цинка в фосфатной матрице. По данным химического анализа, Уницем, в отличие от остальных образцов,

Таблица 5. Химический состав отвержденных цинк-фосфатных цементов (в %)

Элемент	Adhesor	Hoffmann's	Уницем
Zn	43,80±1,30	39,60±1,30	50,47±1,40
O	33,37±3,40	38,42±4,20	28,95±2,70
P	11,47±0,40	11,30±0,50	14,55±0,50
Mg	8,48±0,40	3,30±0,20	3,12±0,20
Al	2,26±0,10	2,17±0,10	2,12±0,10
Ca	0,06	0,75	0,02
Bi	—	—	0,49
Mo	—	—	0,28
Si	0,04	0,94±0,10	—
F	0,19±0,10	1,21±0,20	—
K	—	0,26	—
Na	0,32	2,06±0,20	—

содержит висмут и молибден, Hoffmann's — кремний, фтор и натрий, а в Adhesor концентрация этих элементов в несколько раз ниже (табл. 5).

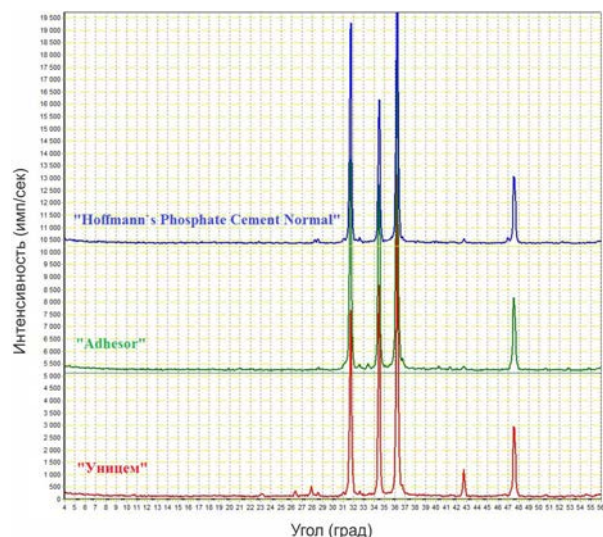


Рис. 6. Дифрактограммы порошков цинк-фосфатных цемента

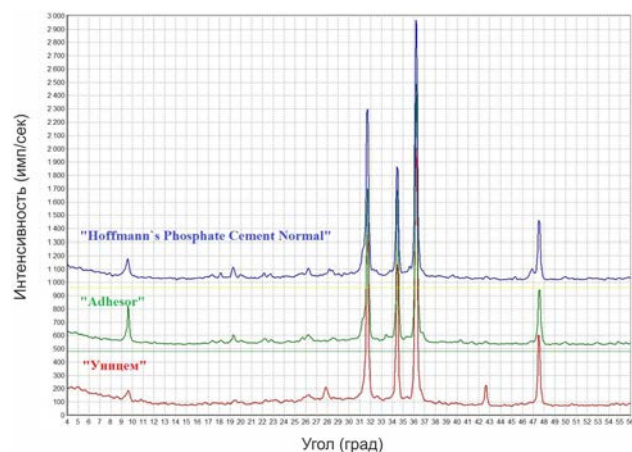


Рис. 7. Дифрактограммы отвержденных цинк-фосфатных цемента

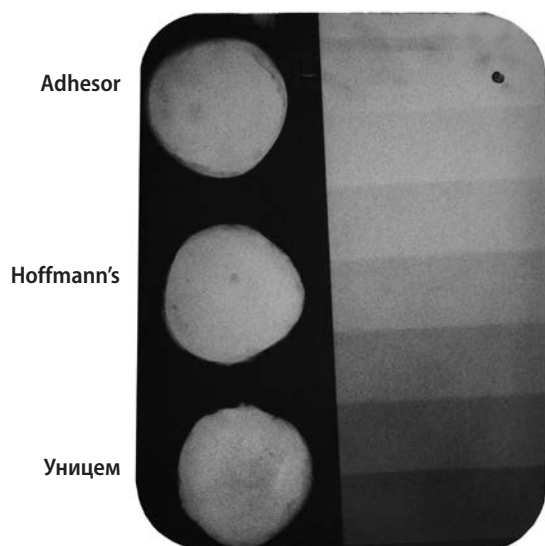


Рис. 8. Рентгеноконтрастность цинк-фосфатных цемента

Результаты рентгенофазового анализа, обработанные программой Crystallographica Search-Match, представлены на рис. 6 и 7. Показано, что все порошки в качестве основной фазы содержат ZnO. В порошке УницеМа есть Bi_2O_3 , что подтверждают данные химического анализа. Основными составляющими отвержденных цемента являются четырехводный ортофосфат-оксид цинка.

На рис. 8 видна высокая рентгеноконтрастность цемента, позволяющая легко найти, оценить качество и проводить динамическое наблюдение реставраций на снимках.

При использовании цинк-фосфатных цемента иногда могут возникать болевые ощущения от кислоты, раздражающей нерв в непосредственной близости от пульпы. Концентрацию кислоты определяли по pH водной вытяжки из образцов, выдержанных в условиях, имитирующих полость рта. Комплексная жидкость затворения цемента Adhesor оказалась самой «кислой», равно как и окружающая отвержденный цемент среда (табл. 6).

Таблица 6. pH на поверхности цинк-фосфатного цемента

	Adhesor	Hoffmann's	УницеМ
Жидкость затворения	1,93	2,68	2,32
10 минут	4,81	4,99	5,06
1 час	5,16	5,47	5,91
24 часа	5,70	5,98	6,03

ПРО УНИЦЕМ

Универсальный усовершенствованный цинк-фосфатный цемент, который предлагает «ВладМиВа», обладает высокими показателями механической прочности и химической устойчивости. УницеМ выпускается белый, светло-желтый, золотисто-желтый, а также бактерицидный, содержащий оптимальное количество серебра. Выпускается комплектами из 50 г порошка и 30 г жидкости или 100 г порошка и 60 г жидкости.

УницеМ может быть использован в качестве изолирующей подкладки при пломбировании зубов другими материалами, для постоянных пломб в случае покрытия зуба искусственной коронкой, для временных пломб с удлиненным сроком службы, а также для фиксации несъемных конструкций. Клиническая задача определяет требуемую консистенцию цементного теста, которая определяется соотношением порошок:жидкость.

При использовании УницеМа для пломбирования нормальная консистенция достигается при смешивании 4 дозировочных мерников (1 г) порошка с 5–6 каплями жидкости. Цементная масса густа и однородна и сохраняет пластичность на стекле 1–1,5 минуты, а в полости рта затвердевает в течение 6 минут. Важно отметить, что разжижать массу нельзя. Если для работы требуется более жидкая смесь, необходимо замешать ее заново.

Нормальная густота цементной массы для фиксации достигается смешением 1 дозировочного мерника (0,25–0,30 г) порошка с 4 каплями (0,18–0,20 г) жидкости. Замешанный таким образом материал имеет

сметанообразную консистенцию и сохраняет пластичность на стекле 2–2,5 минуты, а в полости рта затвердевает в течение 8 минут.

Практика показывает, что несоответствие материала вышеописанным требованиям чаще всего вызвано несоблюдением условий применения, установленных производителем. Так как ответственность за отличное от указанного в инструкции применение возлагается на пользователя, важно понимать влияние соотношения порошок:жидкость на рабочие свойства цемента.

Результаты исследования зависимости свойств Уницема от соотношения порошка и жидкости представлены в табл. 7. Видно, что неверная технология приготовления цемента ведет к снижению качества лечения.

При использовании по инструкции Уницем характеризуется высокими показателями по имеющим значение для клинического применения свойствам, что подтверждается данными, представленными в этой публикации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Цементы Уницем и Hoffmann по прочности на сжатие и удобству использования выказали преимущество

Таблица 7. Зависимость свойств цинк-фосфатного цемента Уницем от соотношения жидкость:порошок

Показатель	Соотношение жидкость:порошок			
	1:2,5	1:2	1:1,5	1:1
Толщина пленки, мкм	66	48	24	21
Прочность, МПа	96	110	90	46
Рабочее время, с	70	105	185	305
Время отверждения, с	240	330	450	900
Соответствие ГОСТу 31578-2012	Нет	Да	Да	Нет

перед цементом Adhesor. Отличие функциональных свойств исследованных цементов обусловлено их микроструктурой, химическим и гранулометрическим составом. Идентичность базового состава всех цинк-фосфатных цементов обеспечивает их достаточную рентгеноконтрастность. Состав порошка Уницема обеспечивает максимально быструю нейтрализацию ортофосфорной кислоты, что снижает вероятность появления болевых ощущений во время фиксации.

В следующей части мы изучим адгезию, химическую устойчивость и фторвыделение.

ЛИТЕРАТУРА:

1. **Полонейчик Н.М., Мышковец Н.А., Гетман Н.В.** Фиксирующие материалы для несъемных зубных протезов. — Минск, 2002. — С. 3–5.
2. **Поюровская И.Я.** Стоматологическое материаловедение: учебное пособие. — М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008. — 192 с.

3. **Трезубов В.Н., Штейнгарт М.З., Миншнев Л.М.** Ортопедическая стоматология. Прикладное материаловедение: учеб. для мед. вузов. — 2-е изд. — СПб.: СпецЛит, 2001. — С. 191–197.
4. **Костромская Н.Н., Глотова О.Н., Ронь Г.И. (ред.)** Лечебные и изолирующие прокладки в стоматологии. — М.: Медицинская книга, Н. Новгород: НГМА, 2001. — С. 40–48.