

Н.С. ЦАПКО, канд. техн. наук, доц., ХНЭУ им. С. Кузнеця, Харьков

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ РЕНТГЕНОКОНТРАСТНОГО КАЛЬЦИЙБАРИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОГО ЦЕМЕНТА

Статья посвящена проблеме разработки отечественного рентгеноконтрастного цемента для нужд стоматологии. Рассмотрена возможность получения такого цемента на основе алюмината кальция и дисиликата бария. Представлены основные этапы синтеза кальцийбарийалюмосиликатного цемента. Подобран рациональный режим помола стеклокристаллического клинкера, для чего было проведено измерение микротвердости по отпечатку алмазной пирамидки на образце – шлифе клинкера. Представлены основные физико-механические и технические свойства разработанного цемента, а также приведены данные специфических стоматологических испытаний. Установлено, что полученный кальцийбарийалюмосиликатный цемент полностью соответствует требованиям, предъявляемым к стоматологическим пломбирочным эндодонтическим материалам.

Ключевые слова: цемент, стоматология, пломбирочные материалы, клинкер, структура, свойства, рентгеноконтрастность.

Введение. До недавнего времени единственным материалом, который удовлетворял требованиям защитного покрытия пульпы, был цемент из гидроксида кальция, который впервые был использован для этой цели в 30-х годах. В начале 60-х годов был создан цемент гидроксида кальция, способный отверждаться до твердого состояния [1].

В настоящее время в клинической практике для заполнения корневых каналов используется большое количество материалов, включая:

- цинк-оксид-эвгенольные цементы (например, Tubliseal, Kerr);
- полимерные цементы (AH Plus, Dentsply; Diaket, ESPE);
- цементы, содержащие гидроксид кальция (Apexit, Ivoclar; Sealapex, Kerr);
- стеклоиономерные цементы (Ketac Endo, ESPE; Endion, Voco);
- полидиметилсилоксаны (RCA RoekoSeal, Roeko).

Существует много цементов на основе оксида цинка, используемых с эвгенолом, которые модифицируют различными добавками, чтобы придать свойства, необходимые для герметизации корневых каналов [2]. Существуют три основных причины для введения добавок в герметики или уплотнители для корневых каналов, а именно:

- усилить бактерицидные свойства;

- увеличить рентгеноконтрастность;
- улучшить адгезию к стенке канала.

Подобно цинк-оксид-эвгенольному цементу, используемому в качестве прокладок в пломбируемых полостях зубов и временных пломб, многие герметики состоят из порошка, который смешивают с жидкостью. Порошок, в основном, состоит из оксида цинка, к которому добавлено серебро для увеличения рентгеноконтрастности. Смола действует как пластификатор, а соединение йода (соль йодистоводородной кислоты) в качестве антисептика. Отрицательное качество этого состава состоит в том, что серебро способно вызывать окрашивание дентина, что приводит к изменению цвета коронки зуба. Поэтому к герметизирующему цементу или герметику вместо серебра целесообразно добавлять соединения бария или висмута [3].

Как видно из вышеизложенного, все материалы, используемые в качестве стоматологических цементов, имеют свои достоинства и недостатки. По всей видимости, нет универсального материала, одновременно отвечающего всем требованиям, предъявляемым к таким цементам. В связи с этим, целесообразным является создание отечественных материалов, обладающих комплексом наиболее важных свойств.

Основная часть. Подробное изучение сведений о системе $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$ и материалах на ее основе [4 – 5], позволило предположить, что актуальным направлением применения барийсодержащих материалов может служить стоматология. Одним из основных требований к материалу является ограничение содержания оксида бария не выше 30 масс. % и отсутствие растворимости в воде через 10 мин. после затворения.

Ограниченное содержание оксида бария сделало невозможным применение только лишь соединений системы $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$, т.к. вяжущими свойствами обладают соединения высокобариевой области, и при получении материала на их основе количество BaO будет значительно превышать допустимые границы.

В связи с вышесказанным было предложено часть оксида бария заменить на химически аналогичный оксид кальция. Такой заменой можно добиться требуемого ограничения содержания оксида бария не выше 30 масс. %, а также повысить водостойкость материала.

В рамках проведения исследовательской работы был определен рациональный состав специального рентгеноконтрастного цемента на основе алюмината кальция и дисиликата бария. Так как оптимальный состав содержит

большое количество алюмината кальция, то в процессе обжига при температуре 1300 – 1350 °С образец рационального состава полностью расплавляется. Поэтому специальный рентгеноконтрастный цемент подобно высокоглиноземистому решено было получать методом плавления.

В тиглях на основе высокоглиноземистого цемента марки «GORCAL-70» была произведена плавка экспериментальной партии цемента. Химический состав клинкера, масс. %: CaO – 24,84, BaO – 25,08, Al₂O₃ – 45,16, SiO₂ – 4,92.

Подготовленная сырьевая смесь помещалась в тигли для плавки. Обжиг проводили в электрической печи с карбидкремниевыми нагревателями при температуре 1350 °С с изотермической выдержкой при максимальной температуре в течение 1,5 часов, охлаждение не регулировалось и осуществлялось вместе с печью. Тигли после обжига не претерпели каких-либо видимых механических изменений, а фазовые превращения, произошедшие в обожженном материале, можно было отметить уже при визуальном осмотре: при плавлении материал изменил цвет и значительно уменьшился в объеме. Зеленоватый цвет косвенно свидетельствовал об образовании в материале силиката бария.

Полученный барийсодержащий клинкер был изучен с помощью растрового электронного микроскопа РЭММА-102.

Установлено, что структура материала представляет собой застывшую расплавленную массу без четко выделяющихся кристаллов отдельных минералов (рис. 1). Выделяются более крупные угловатые участки неправильной формы и более тонкозернистая связующая масса.

Исследования образцов полученного барийсодержащего клинкера с привлечением электронного микроскопа Axiovert 40 MAT показывают (рис. 2), что в результате обжига образуется большое количество стеклофазы.

Из стеклофазы выкристаллизовываются бесцветные призматические кристаллы моноалюмината кальция в виде сросшихся псевдогексагональных двойников и тройников. Зерна двухбариевого силиката неправильной формы неравномерно распределяются в объеме стеклофазы. В промежутках между крупными кристаллами моноалюмината кальция и двухбариевого силиката располагаются бесцветные бруски триклинного анортита.

Наличие большого количества стеклофазы упрочняет структуру барийсодержащего клинкера, что в свою очередь, затрудняет его помол. Для подбора рационального режима помола стеклокристаллического клинкера было

проведено измерение микротвердости по отпечатку алмазной пирамидки на образце – шлифе клинкера.

Результаты измерений приведены на рис. 3

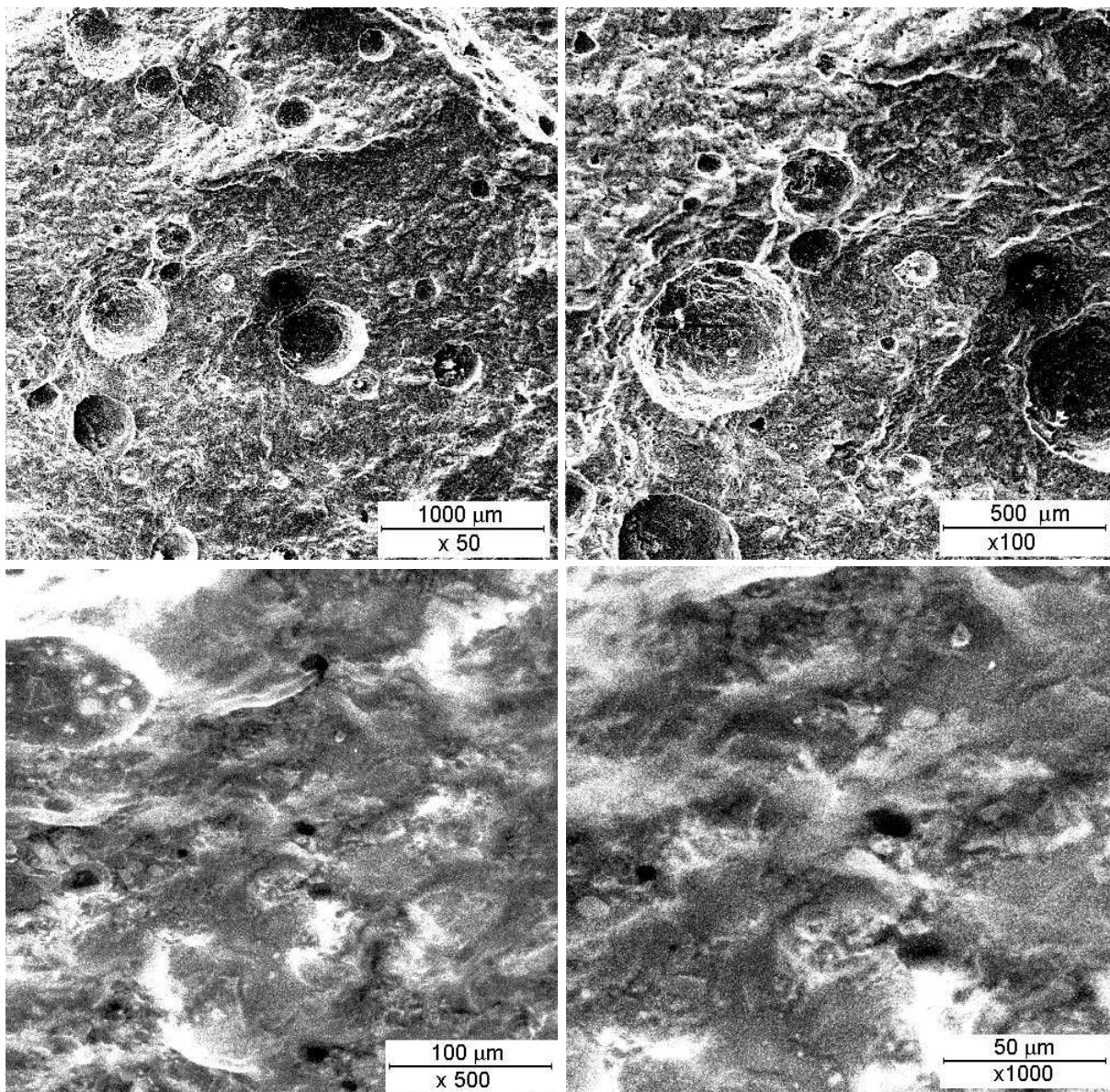


Рис. 1 – Микроструктура барийсодержащего клинкера при различном увеличении растрового микроскопа

В результате проведенных измерений установлено, что образец клинкера имеет достаточно высокое значение микротвердости: среднее значение по шкале Виккерса – 651, по шкале Роквелла – 57,8.

Этот факт обуславливает необходимость проведения более длительного помола (не менее 30 часов в лабораторной шаровой мельнице) для достижения требуемой тонины помола, характеризующейся остатком на сите № 008 до 1 %.

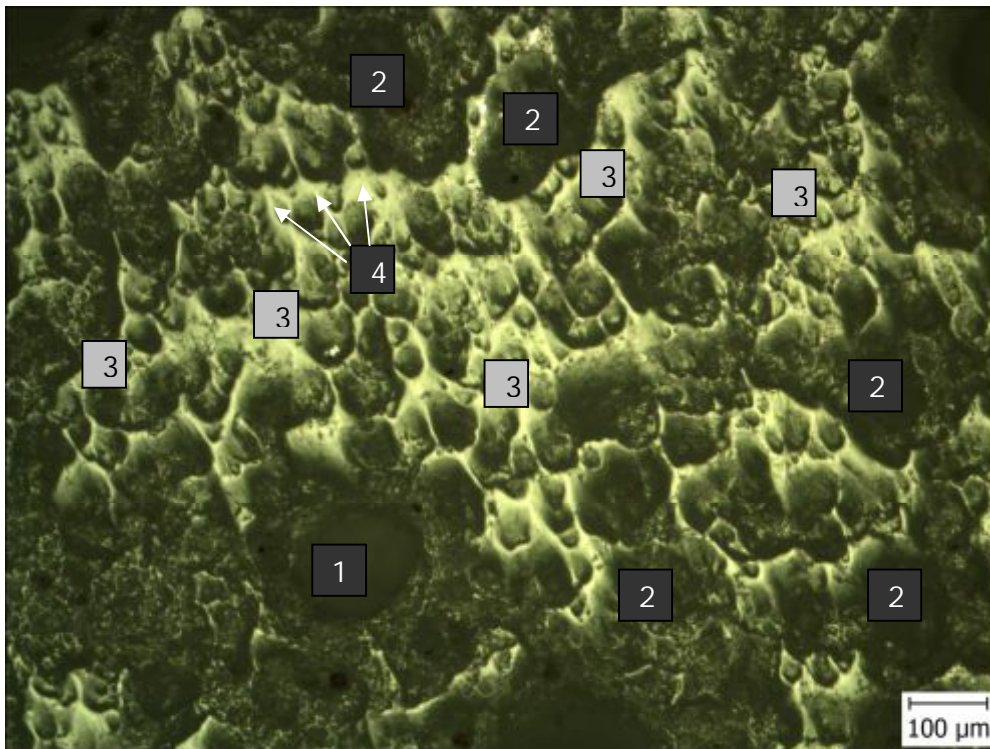


Рис. 2 – Электронная микрофотография исследуемого барийсодержащего клинкера:
 1 – поры; 2 – двухбариевый силикат; 3 – моноалюминат кальция; 4 – триклинный анортит.



Рис. 3 – Результаты измерения микротвердости по отпечатку алмазной пирамидки на образце представленного клинкера

Изготовленный цемент был испытан в соответствии с ГОСТ 310.1-96, 310.3-96, 310.4-96.

Основные физико-механические и технические свойства разработанного цемента:

- равномерность изменения объема – равномерное;
- тонкость помола – полный проход через сито № 008;
- водоцементное отношение – 0,34;
- сроки схватывания: начало – 25 мин., конец – 55 мин.;
- предел прочности при сжатии через:
 - 1 сутки – 44 МПа;
 - 3 суток – 48 МПа;
 - 7 суток – 59 МПа;
 - 28 суток – 54 МПа.

Образцы оптимального состава рентгеноконтрастного цемента были переданы в ООО «Лаборатория «Стома-технология»», где подвергались специфическим испытаниям с целью определения возможности применения барийсодержащих клинкеров в стоматологии, как полуфабриката для пломбировочных эндодантических материалов.

Проверяемыми показателями переданных образцов цементов были замешивание и пластичность массы, начало и конец схватывания, рентгеноконтрастность и рН водной вытяжки.

В результате проведенных исследований ООО «Лаборатория «Стома-технология»» было установлено, что представленные образцы имеет следующие характеристики – начало схватывания образцов 4,5 мин., конец схватывания – 30 мин.; рентгеноконтрастность образцов (по алюминиевой пластине) – 550 %; рН водной вытяжки образцов составляет не менее 12.

Выводы.

Проведенные исследования физико-механических и специфических стоматологических свойств рентгеноконтрастного кальцийбарийалюмосиликатного цемента позволили установить, что полученный материал является: высокопрочным – прочность на сжатие к 28 суткам твердения достигает 54 МПа, быстросхватывающимся – начало схватывания 25 мин., конец схватывания – 55 мин.; быстротвердеющим – прочность на сжатие через 3 суток твердения достигает 48 МПа; вяжущим воздушного твердения с водоцементным отношением 0,34; рентгеноконтрастность и рН водной вытяжки мате-

риала удовлетворительны и тонкомолотый барийсодержащий цемент полностью соответствует требованиям, предъявляемым к стоматологическим пломбировочным эндодонтическим материалам.

Список литературы: 1. Cox C.F. Biocomposition and reaction of pulp tissues to restorative treatments / C.F. Cox, A. A. Hafez // Dent Clin North Am. – 2001. – № 45. – P. 31 – 48. 2. Pitt-Ford T.R. A new root canal sealer based on calcium hydroxide / T.R Pitt-Ford, A.H.R. Rowe // Int. Endod. – 1989. – № J 15. – P. 286 – 289. 3. Spangberg L.S.W. Endodontic filling materials / [L.S.W. Spangberg, D.C. Smith, D.F. Williams et all.] // Biocompatibility of dental materials. – 1982. – Vol. III, Iss. 8. – P. 368 – 384. 4. Цанко Н.С. Фазовое равновесие высокобариевой области системы BaO – Al₂O₃ – SiO₂ / [Н.С. Цанко, Г.Н Шабанова, С.М Логвинков и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 4. – С. 218 – 221. 5. Цанко Н.С. Продукты гидратации кальцийбарийсиликатного цемента / Н.С. Цанко, А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 1. – С. 31 – 33.

Bibliography (transliterated): 1. Cox C.F. Biocomposition and reaction of pulp tissues to restorative treatments / C.F. Cox, A. A. Hafez // Dent Clin North Am. – 2001. – № 45. – P. 31 – 48. 2. Pitt-Ford T.R. A new root canal sealer based on calcium hydroxide / T.R Pitt-Ford, A.H.R. Rowe // Int. Endod. – 1989. – № J 15. – P. 286 – 289. 3. Spangberg L.S.W. Endodontic filling materials / [L.S.W. Spangberg, D.C. Smith, D.F. Williams et all.] // Biocompatibility of dental materials. – 1982. – Vol. III, Iss. 8. – P. 368 – 384. 4. Tsapko N.S. Fazovoe ravnovesie vysokobarievoj oblasti sistemy BaO – Al₂O₃ – SiO₂ (Phase equilibrium of high barium area of BaO – Al₂O₃ – SiO₂ system) / [N.S. Tsapko, G.N. Shabanova, S.M. Logvinkov et all.] // Voprosy khimii i khimicheskoy tehnolohii. – 2009. – № 4. – С. 218 – 221. (in Russian). 5. Tsapko N.S. Produkty gidratatsii kal'cijbarijsilikatnogo cementa (The products of hydration of calcium- barium-silica cement) / N.S. Tsapko, A.N. Korogodskaja, G.N. Shabanova // Voprosy khimii i khimicheskoy tehnolohii.. – 2007. – № 1. – С. 31 – 33 (in Russian).

Поступила (Received) 10.10.14