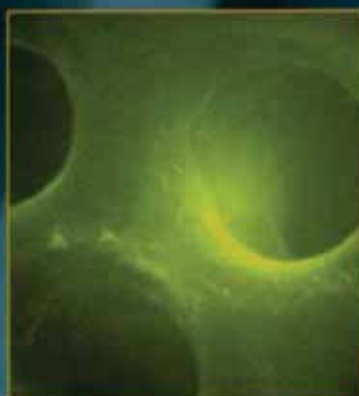
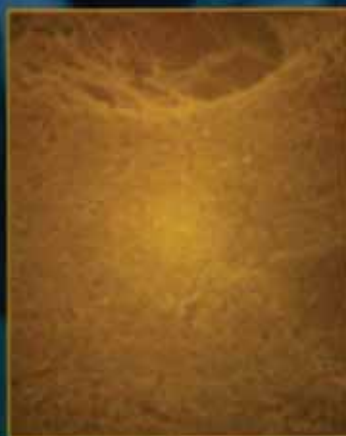


РУССКОЕ ИЗДАНИЕ

ОСНОВЫ СТОМАТОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Ричард ван Нурт



 Mosby

ОСНОВЫ СТОМАТОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

ВТОРОЕ ИЗДАНИЕ

Ричард ван Нурт

Профессор отдела Восстановительной стоматологии Шеффилдского Университета,
г. Шеффилд, Англия

Второе издание

M Mosby

EDINBURGH LONDON NEW YORK PHILADELPHIA ST LOUIS SYDNEY TORONTO 2002

УДК 616.314-77
ББК 56.68
Н90

MOSBY

© 1994 Times Mirror International Publishers Limited
© 2002 Elsevier Science Limited. Все права защищены.

Права Ричарда ван Нурта, являющегося автором данной работы,
декларированы им в соответствии с законом об Авторских правах,
Проектах и Патентов, 1988.

Никакая часть этого издания не может быть воспроизведена, храниться в системах поиска
или передаваться в любой форме или электронным, механическим, фотографическим,
записывающим способом без предварительного разрешения издателя (Permissions Manager,
Elsevier Science Limited, Robert Stevenson House, 1-3, Baxter's Place, Leich Walk, Edinburgh EH1 3AF)
или на основании лицензионного разрешения по ограничению копирования в Великобритании,
установленного Агентством по защите авторских прав, 90, Tottenham Court Road, London W1T 4LP.

Первое издание в 1994 году
Второе издание в 2002 году

ISBN 0 7234 3215 5 (англ.)

Зарегистрировано в Каталоге Британской Библиотеки в Разделе публикаций
Номер каталога этой книги можно получить в Британской библиотеке

Зарегистрировано в Каталоге Конгресса в Разделе Публикаций
Номер каталога этой книги можно получить в Библиотеке Конгресса

Примечание

Медицинские знания постоянно обновляются. По мере поступления новой информации
возникает необходимость изменения методов лечения, оборудования и использования
лекарственных средств. Авторы и издатели позаботились о том, чтобы информация,
представленная в этой книге, являлась достоверной и соответствовала бы современным данным.
Вместе с тем, читателям рекомендуется убедиться, что информация, и особенно относящаяся
к использованию медикаментов, соответствует современному законодательству
и стандартам клинической практики.

© 2004 Перевод и права в РФ Инкоралрус

Руководитель проекта
Пахомов Г.Н.

Научные редакторы
Добровольский П.В.
Гринева Т.В.
Поюровская И.Я.

ISBN 5-9900267-1-4 (русс.)
2004 Издательство КМК-Инвест

Издатель
придерживается
политики использования
**бумаги, производимой из дерева
при устойчивом сохранении леса**

Отпечатано в ГМП «Первая Образцовая типография». Тираж 2 000 экз. Заказ 564.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
Ричард ван Нурт	7
К читателям	8
 ЧАСТЬ ПЕРВАЯ	
<u>Основы стоматологического материаловедения</u>	<u>9</u>
1.1 Биоматериалы, биосовместимость и биомеханика	11
1.2 Исторический ракурс	14
1.3 Атомное строение вещества	19
1.4 Структура керамики	26
1.5 Структура металлов и сплавов	32
1.6 Структура полимеров	39
1.7 Механические свойства	49
1.8 Физические свойства	57
1.9 Химические свойства	68
1.10 Принципы адгезии	75
 ЧАСТЬ ВТОРАЯ	
<u>Стоматологические материалы для клиники</u>	<u>87</u>
2.1 Стоматологические амальгамы	89
2.2 Полимерные композиты и модифицированные поликислотами полимерные композиты	104
2.3 Стеклоиономерные цементы традиционные и стеклоиономерные цементы, модифицированные полимерами	132
2.4 Промежуточные пломбировочные материалы	149
2.5 Адгезивы для эмали и дентина	157
2.6 Эндодонтические материалы	174
2.7 Оттисные материалы	187

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

Основные конструкционные и вспомогательные материалы в ортопедической стоматологии	211
3.1 Гипс	213
3.2 Полимерные материалы для базисов съемных зубных протезов	219
3.3 Литейные сплавы для металлических зубных протезов	231
3.4 Стоматологическая керамика	242
3.5 Металлокерамика	261
3.6 Материалы для фиксации	273
3.7 Нержавеющая сталь	297

ПРЕДИСЛОВИЕ

Профессор Ричард ван Нурт

Профессор Ричард ван Нурт — руководитель Отдела Стоматологической помощи взрослому населению Шеффилдского Университета Клинической стоматологии (Англия).

Образование получил в Суссекском Университете (Англия), специалист в области материаловедения и биомедицинской инженерии. По окончании университета прошел полный курс постдипломного образования и с тех пор неизменно трудится в Шеффилдском Университете, пройдя путь от научного сотрудника до профессора и руководителя отдела.

Первые годы своей профессиональной научной карьеры он посвятил разработке материалов для изготовления сердечных клапанов из силикона и полиуретана, а также высвобождению лекарственных средств из силиконов и акриловых волокон.

Постепенно его научный интерес переключается на создание и использование стоматологических материалов, и с 1984 года этот предмет стал основным объектом его исследований по трем направлениям:

а) разработка индикаторов для клинической оценки свойств материалов, включая их дизайн, изучение свойств и клиническое поведение;

б) биосовместимость стоматологических материалов с акцентом на исследования механизмов взаимодействия керамических материалов и окружающей биологической среды. Многолетний труд о побочном влиянии стоматологических материалов в настоящее время представлен в Интернете (www.shef.ac.uk/project/atrp) и имеет большое практическое значение;

в) создание материалов с улучшенными адгезивными свойствами. Предметом исследований автора были связующие вещества, праймеры для металлов и другие бондинг системы, представляющие, как известно основу современного стоматологического материаловедения.

Профессор Нурт автор около 200 научных работ, большинство которых опубликовано в ведущих международных журналах, и монографий по материаловедению. Один из наиболее значимых его трудов — учеб-

ник «Основы стоматологического материаловедения», который издается во второй раз. Выбор для перевода этого издания на русский язык был не случайным. Детальное ознакомление с содержанием учебника убедило группу научных редакторов в том, что его автору удалось гармонично изложить обширные данные по материаловедению в сжатой, но доступной форме для понимания читателя, не являющегося специалистом в этой области. Фундаментальные положения учебника базируются на личном опыте автора, стремившегося увязать сложный состав, строение и функцию материала с клинической потребностью в нем и перспективами долгосрочного использования. Автор убедительно доказывает необходимость для студентов приобретения знаний по стоматологическому материаловедению. Он настаивает, что только врач-стоматолог (а не зубной техник) полностью ответственен за использование материалов при оказании любого вида стоматологической помощи и, поэтому, он должен владеть основами науки о стоматологических материалах и быть постоянно осведомлен о новых разработках, использование которых определяет успех лечения пациентов.

При научном редактировании этой книги возникали трудности терминологического порядка, которые характерны для перевода с английского на русский язык любого раздела стоматологии, в том числе и в секторе материаловедения. По мере возможности многие проблемы подобного рода были преодолены, однако некоторые из них находятся вне компетенции редакторской группы и требуют дальнейшего рассмотрения. В целом, мы полагаем, что настоящая книга явится надежным пособием для студентов и врачей-стоматологов в приобретении ими знаний, которые обеспечат им уверенность выбора и использования для лечения и протезирования наиболее подходящих материалов для конкретного пациента.

*Г.Н.Пахомов,
профессор,*

руководитель редакторской группы

К читателям

Материаловедение в стоматологии – наука, которой, к сожалению, в России уделяется недостаточно внимания. Зарубежный опыт подготовки стоматологов показывает, что этот предмет студенты начинают изучать уже на первых семестрах обучения в университете, с последующим изучением клинических аспектов материаловедения на старших курсах. Никто и никогда не сомневался, что стоматологическое материаловедение, как прикладная наука, изучающая строение, состав, химические свойства и физико-механические характеристики стоматологических материалов играет существенную роль в подготовке грамотного специалиста. Именно от знания свойств материалов, с которыми ежедневно работает врач-стоматолог, зависит во многом качество лечения. Актуальные аспекты материаловедения, так или иначе, рассматриваются и изучаются на всех профильных стоматологических кафедрах, однако наибольшее внимание там уделяется вполне конкретным вопросам той или иной специальности.

Созданная в 2000 году, первая в России кафедра материаловедения стоматологического факультета МГМСУ им. Н.А. Семашко, ставила перед собой задачи изложения проблем стоматологического материаловедения, а также вопросов системного порядка к изучению специальности, включая названия материалов, их классификацию и другие. Эту задачу впервые в стоматологическом ВУЗе удалось решить группе материаловедов практиков и научных работников, которые сумели организовать учебный процесс в университете. Первыми шагами в этой области были разработанные на кафедре учебные программы по курсу стоматологическое материаловедение.

Одной из проблем преподавания было отсутствие хорошего современного учебника или учебного пособия по специальности. Многие, в том числе современные издания по стоматологическому материаловедению, выпущенные в последнее время, посвящены в основном, клиническим аспектам материаловедения и не могут быть использованы как учебник или пособие по этому разделу специальности. Не спасает положения и большое количество переводных изданий, посвященных проблемам стоматологического материаловедения. Как бы хорошо переводчик не знал иностранный язык, он не может быть специалистом-стоматологом для того, чтобы правильно употреблять терминологию. Крайне важно при редактировании перевода книги постоянное соблюдение одних и тех же терминов и общепринятых в стоматологии названий и понятий.

Книга, которую вы держите в руках, — перевод иностранного учебника одного из самых известных специалистов материаловедов и особенностью этого издания является то, что редакторский коллектив представлен именно теми специалистами-материаловедами, которых очень мало в стоматологии России. Они смогли обеспечить аутентичность перевода, а также правильное использование терминов и названий. Надеюсь, что эта книга сможет стать хорошим помощником студентам-стоматологам в изучении материаловедения и стать учебным пособием по этому разделу специальности.

В.К. Леонтьев,
академик РАМН

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

О С Н О В Ы

СТОМАТОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

В этом разделе дается характеристика взаимосвязи микроструктуры и свойств материалов.

Для того чтобы понять, почему различные материалы обладают неодинаковыми свойствами, и каким образом эти свойства отражаются на использовании материалов, необходимо знать основы научного материаловедения.

Настоящая книга не содержит рекомендаций по выбору лучшего материала. Однако она поможет врачам-стоматологам овладеть основами материаловедения, а также дать представления о тех свойствах материалов, которые в большей мере относятся к их клиническому применению.

В данном разделе освещаются следующие вопросы:

- Каковы особенности микроструктуры материалов?
- Каким образом можно представить реакцию различных материалов при действии на них функциональных нагрузок?

Глава 1.1

БИОМАТЕРИАЛЫ, БИОСОВМЕСТИМОСТЬ И БИОМЕХАНИКА

БИОМАТЕРИАЛЫ

Стоматологические восстановительные материалы, о которых идет речь в этом учебнике, представляют специальную подгруппу так называемых биоматериалов. Когда материал вводится в организм человека или находится в контакте с ним, его обычно называют биоматериалом. Биоматериалом можно называть любой искусственный или неживой материал, созданный для взаимодействия с биологическими системами.

Существует три основные области применения биоматериалов:

- стоматологические восстановительные материалы, к которым относятся металлические и композитные пломбировочные материалы, а также керамика для несъемного протезирования и материалы для съемных зубных протезов;
- имплантаты, например внутричелюстные, имплантаты челюстно-лицевых суставов;
- сердечно-сосудистые имплантаты, такие как катетры, протезы клапанов сердца и сосудов, а также материалы для диализа и кислородонасыщающие мембраны.

В этой книге речь будет идти только о стоматологических восстановительных материалах. Большая часть книги посвящена двум важнейшим аспектам их применения: их составу и характерным свойствам. При этом будет также уделяться внимание вопросам биосовместимости и биомеханики материалов при их биологическом применении.

БИОСОВМЕСТИМОСТЬ

При контакте биоматериалов с тканями или жидкостями организма между ними всегда происходят различного рода взаимодействия. Эти формы взаимодействия и составляют предмет биосовместимости.

Биосовместимым называется материал, который не обладает отрицательным действием на биологические ткани. Важно помнить, что взаимодействие между материалами и биологической средой может проходить по двум направлениям. Одно из них — когда материал подвергается влиянию биологических тканей, а второе — когда на биологические ткани воздействует материал.

Биологическая реакция может развиваться в месте введения материала или в отдалении от него, т.е. иметь системный характер. Системное влияние материала имеет особое значение, поскольку не всегда может рассматриваться в качестве клинического симптома, связанного с его использованием, например, различного рода кожные или ревматоидные реакции организма. Такие реакции могут возникать как у пациентов, так и у стоматологического персонала.

Взаимодействие между стоматологическим восстановительным материалом и биологической средой может проявляться в виде:

- послеоперационной чувствительности;
- признаков проявления токсичности;
- коррозии материала;
- гиперчувствительности/аллергии.

Послеоперационная чувствительность — это местная реакция на восстановительное лечение. Она часто связана с применением некоторых пломбировочных материалов, которые могут вызвать неблагоприятную реакцию пульпы зуба, последовавшую после лечебных процедур. Одно время считалось, что причиной раздражения пульпы являются исключительно пломбировочные материалы. Однако в настоящее время достоверно известно, что проникновение инфекции в пространство между пломбой и тканями зуба может приводить к воспалению пульпы. В том случае, если врачу удастся обеспечить герметичное закрытие кариозной полости с помощью пломбировочного материала, раздражения пульпы, как правило, не происходит. Поэтому профилактика проникновения бактерий в обработанную кариозную полость рассматривается как один из важнейших факторов при использовании адгезивных пломбировочных материалов. Однако раздражение пульпы могут вызывать токсические вещества, содержащиеся в пломбировочных материалах.

Некоторые материалы обладают положительным воздействием на ткани пульпы, например, гидроксид кальция, стимулирующий образование пульпой вторичного дентина. Этим подчеркивается, что биоматериалы должны быть не только инертными по отношению к биологическим тканям, но и стимулировать их жизненные функции.

Коррозия рассматривается как нежелательная реакция между биологической средой и биоматериалами. Наиболее известной из таких реакций является коррозия амальгамовых пломб. Она вызывает изменение цвета тканей зуба и может быть причиной разрушения краевых участков пломбы. Композитные материалы нередко изменяют цвет под воздействием среды полости рта, что приводит к необходимости замены неэстетичных пломб. До настоящего времени остается проблемой коррозионное воздействие биологических тканей на литые конструкции съемных и несъемных протезов, изготавливаемых из различных сплавов. Материалы, подвергающиеся коррозии в полости рта, выделяют в большом количестве вредные вещества, которые могут вызывать у пациентов различные осложнения местного или системного характера.

У ряда пациентов могут возникать аллергические реакции или реакции гиперчувствительности, даже при воздействии небольших концентраций металлов, таких как ртуть, никель и кобальт, выделяющихся в результате коррозионных процессов. В этой связи, в клинической практике необходимо применять наиболее коррозионностойкие материалы.

Хорошо известно, что ртуть обладает высокой токсичностью при определенных концентрациях. По

этой причине в различных странах в последние годы слышны призывы к запрещению использования амальгамы.

Из выше сказанного можно заключить, что врачу-стоматологу необходимо иметь прочные знания о составе и химических свойствах материалов, которые они используют в клинике, и о возможных механизмах взаимодействия этих материалов с тканями полости рта.

Клиническое значение

В конечном итоге врачи-стоматологи несут полную ответственность за использование материалов при лечении своих пациентов. Они обязаны знать их состав и понимать какую реакцию может вызывать тот или иной биоматериал.

БИОМЕХАНИКА

Как известно, проблема биосовместимости материалов связана с различными аспектами безопасности их использования, что зависит от характера их взаимодействия с тканями организма. Однако существует громадное число других факторов, которые могут оказывать отрицательное влияние на эффективность использования восстановительных материалов. В этой связи, необходимо знать, насколько устойчивы окажутся материалы при воздействии сил, возникающих при акте жевания и окклюзии, при усадке материала в процессе полимеризации, или расширении и сжатии материала при термических воздействиях. В результате длительного воздействия биологической среды полости рта на некоторые материалы в них может возникнуть коррозия или произойдет значительная абсорбция (поглощение) ротовой жидкости.

В этой связи функциональные свойства пломб и зубных протезов зависят не только от свойств используемых для их изготовления материалов, но и от конструкции, выбранной для восстановительного лечения.

Поведение материалов в реальных конструкциях изучает механика. Инженеры руководствуются принципами механики при строительстве зданий, мостов и всех других сооружений. Например, зная свойства материала и конструкцию несущей балки, можно рассчитать, какую нагрузку она сможет выдерживать. Подобным способом рассчитывается прочность многопролетных подвесных мостов, которые не разрушились бы под влиянием интенсивного движения транспорта.

Механику применительно к биоматериалам называют *биомеханикой*. По своей сути биомеханика — это применение инженерных принципов к человеческому телу.

Стоматологическим примером необходимости использования принципов биомеханики является предупреждение разрушения пломб и различного вида зубных протезов. Это относится и к амальгамовым пломбам. Четкое определение недостатков восстановительного материала, и каким образом эти недостатки могут определять форму препарированной полости, во многих случаях поможет предупредить неблагоприятные исходы пломбирования зубов. Откол керамического участка металлокерамического протеза нередко связан с неправильным определением окклюзии, приводящим к перегрузке в месте появившегося дефекта протеза, и подобного рода осложнений можно избежать путем правильного конструирования протеза.

Другим примером может служить разрушение адгезионного соединения между пломбой и зубом, которое может возникнуть из-за таких свойств восстановительного материала, как усадка при его полимеризации, приводящая к возникновению повышенных напряжений на границе раздела пломба-зуб. Недолговечность фиксации полимерными цементами мостовидных протезов может возникнуть из-за неправильной конструкции протеза, не способной выдерживать функциональные нагрузки. В этом случае возникшую проблему не удастся устранить просто повторным цементированием протеза.

При соприкосновении двух поверхностей одна из них вызывает истирание материала другой поверхности. Этот процесс истирания, *износа*, представляет собой большую проблему для композитных материалов. Основное влияние на износ оказывает приложенная к этой паре материалов нагрузка. Важно знать, как эта нагрузка может разрушать материал. Конструкция восстановления в таком случае должна выбираться с таким расчетом, чтобы влияние нагрузки было минимизировано, а материал должен быть максимально износостойким.

Именно такие виды взаимодействия между свойствами материалами, конструкцией восстановлений и биологической средой являются предметом биомеханики.

Клиническое значение

Важно, чтобы практикующий врач-стоматолог умел определять причину неудачного восстановления зубов, вызвано ли оно недостатками материала или неправильной конструкцией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основной целью восстановительной стоматологии является правильное планирование, исключающее неблагоприятный исход лечения и протезирования зубов. Однако следует иметь в виду, что отрицательные результаты лечения могут проявляться широким спектром неудач. Ярким примером этого является неэстетичный вид пломбы, что наблюдается при изменении цвета композитного материала из-за его химической нестабильности в условиях биологической среды. Материал может нуждаться в замене из-за того, что он вызывает аллергические реакции или сильно корродирован. Эти факторы относятся к биосовместимости материалов. Восстановления зубов могут оказаться недостаточно механически прочными, что приведет к разрушению или сильному износу пломбы или протеза; это может быть связано с плохой конструкцией восстановления или неправильным выбором восстановительного материала, свойства которого не соответствуют условиям его клинического применения.

Таким образом, успех лечения и протезирования зубов зависит от следующих обстоятельств:

- правильного выбора материалов, основанного на знании их свойств;
- оптимальной конструкции зубного протеза;
- знании механизмов взаимодействия восстановительного материала с биологической средой.

Все эти аспекты биосовместимости и биомеханики будут освещены в соответствующих главах учебника.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Branski JB, Puleo DA, Nanci A (2000) Biomaterials and biomechanics of oral and maxillo-facial implants: current status and future developments. *Int J Oral Maxillofac Implants* 15: 15
- Esquivel-Upshaw JF, Anusavice KJ (2000) Ceramic design concepts based on stress distribution analysis. *Compend Contin Educ Dent* 21: 649
- Smith DC (1982) The biocompatibility of dental materials. In: Smith DC, Williams DF (eds) *Biocompatibility of dental materials*, vol 1, ch 1. CRC Press, Boca Raton
- Waters NE (1992) Dental biomechanics and the dental curriculum. *J Dent* 20: 195-198

Глава 1.2

ИСТОРИЧЕСКИЙ РАКУРС

ВВЕДЕНИЕ

Многие полагают, что плохое состояние полости рта это неизбежная проблема нашей современности, которая порождается многими, хотя и приятными, пороками. Питание человека ушедших столетий составляло сырое мясо и рыба, ржаной хлеб и орехи, и эта пища была намного полезнее для зубов, чем продукты питания современного человека, проходящие кулинарную обработку и, многие, из которых содержат большие количества сахара. Однако в прошлом продукты питания столь тщательно не мыли, как это делается сейчас и, следовательно, они содержали большое количество песка, мелких камешков, скорлупы, которые вызывали повышенную истираемость зубов. Защитный слой эмали зуба сравнительно тонкий, а дентин после его исчезновения быстро стачивался. В конечном итоге травмировалась пульпа зуба, в нее попадали бактерии, вызывая воспаление, приводящее в дальнейшем, к абсцессам, и этот процесс продолжался до тех пор, пока не удалялся причинный зуб. Это представляло для человечества огромную проблему, мы возвратимся к ней несколько позднее.

Таким образом, разрушение зубов не является новой проблемой, и она существовала со времен, сохранившихся в человеческой памяти.

ЭТРУСКИ (1000-600 до н.э.)

Наиболее ранние упоминания о лечении болезней зубов встречаются задолго до нашей эры. И хотя многое

со временем было утеряно, этруски оставили в наследство данные о высоком качестве стоматологии своего времени.

Народ этрусков пришел из Ближнего Востока и поселился на территории Италии. Этруски были предшественниками римлян, оказав на них большое влияние и заложив основы Римской империи. Этруски прославились своим высочайшим мастерством. Их умение нашло применение и в стоматологии. По форме зубов, изученных ими на трупах, они изготавливали искусственные зубы из золота для протезирования. Золото обладает хорошими эстетическими качествами, и, как один из наиболее ковких металлов, было доступным этрускам для изготовления различных изделий.

По всей видимости римляне унаследовали интерес к своим зубам, о чем свидетельствует один из их законов Двенадцати Таблиц, который гласил:

*«виновник потери зуба у свободного человека будет наказан штрафом в 300 асе *»*

И даже рабы империи были защищены этим законом, но штраф в этом случае составлял 100 асе. Однако вещественных доказательств об изготовлении искусственных зубов в Римской империи не сохранилось, а существуют лишь письменные упоминания об этом факте. Так Нотасе (65 лет до новой эры) писал: «колдуны бежали настолько быстро, что одна из них потеряла свои зубы». В более поздние времена существовали упоминания об искусственных зубах из дерева и слоновой кости.

* древнеримская медная монета.

СРЕДНИЕ ВЕКА

Мало известно, что происходило с зубопротезированием до XVI столетия, и по-видимому этот период следует считать «темным временем для стоматологии». Мы обязаны в этот период покровительнице болезней зубов Святой Аполонии. Ее заставляли говорить безбожные слова под угрозой вырвать передние зубы или быть сожженной на костре. Она избрала сожжение! Это представило определенную проблему для церкви, поскольку самоубийство было запрещено, но данный случай отнесли к воле божьей.

Имеются отдельные упоминания в этот период о том, что зубная боль была весьма распространенным страданием среди большого числа людей. Существуют данные о том, что королева Елизавета I прикрывала свое лицо платком, принимая знатных персон. Король Луиз XIV также часто и сильно страдал от зубной боли в момент принятия важных государственных решений, таких как отмена известного Указа (в 1642г). Возможно это влияло на его решения.

ПЕРВЫЕ ЗУБНЫЕ ПРОТЕЗЫ (XVIII СТОЛЕТИЕ)

В XVIII столетии стало возможным изготавливать модели челюстей из воска. Эти модели использовались в качестве шаблонов, по которым гравировались протезы необходимой формы из слоновой кости. В конце этого столетия многие мастера начали гравировать отдельные зубы из слоновой кости, но приобрести их могли лишь состоятельные лица.

Базис протезов нижней челюсти изготавливался из слоновой кости, в котором укреплялись зубы, взятые у трупов. Такие протезы хорошо функционировали особенно при утяжелении их небольшим количеством свинца. Большую трудность представляли протезы верхней челюсти, так как они были тяжелы и не соответствовали рельефу ее поверхности. Для преодоления этих трудностей использовались пружинки и крючки, соединяющие обе челюсти, для того чтобы верхняя челюсть всегда испытывала силу, прижимающую ее к небу. Однако, как можно себе представить, такая конструкция была слишком громоздкой и очень тяжелой.

Вполне очевидно, что использование трупных зубов было не гигиенично. Слоновая кость является пористым материалом и поэтому служила идеальным субстратом для скопления в ней бактерий. Имеются данные о том, что Джордж Вашингтон регулярно по-

мещал свои протезы в сосуд с водой, для устранения плохого привкуса и запаха протеза.

В 1728 году P.Fauchard предложил использовать фарфор для изготовления искусственных зубов вместо зубов трупов, мотивируя тем обстоятельством, что фарфор более эстетичен, с его помощью можно подбирать соответствующий цвет, и он более гигиеничен по сравнению с трупным материалом. Внедрение фарфора в Европе стало возможным благодаря тому, что секрет его изготовления был передан французским священником отцом d'Entrecolles, который провёл несколько лет в Китае. Однако мы должны были ждать 1744 года, когда другой француз по имени Duchaten добился предотвращения усадки фарфора при его обжиге и изготовил первый фарфоровый протез.

ВИКТОРИАНСКИЙ ВЕК

Викторианцы крайне неодобительно относились к ношению зубных протезов и, прежде всего потому, что они были совершенно не пригодны для пережевывания пищи. Тем не менее, богатыми людьми искусственные зубы использовались довольно часто. Однако тот, факт, что искусственные зубы были абсолютно непригодны для их основной функции, в сочетании со стыдливостью викторианцев, способствовал появлению у них привычки принимать пищу в спальне до того как идти на званый ужин, чтобы там за столом не случилось возможное несчастье.

XIX столетие ознаменовано целым рядом открытий, которые имели огромное значение для лечения заболеваний зубов. Первое из них было сделано в 1800 году дантистом по имени James Gardette из Филадельфии. Он выгравировал полные протезы для одной своей пациентки и принес их к ней на дом (в те времена было принято сдавать работы на дому), пообещав, что через некоторое время он изготовит и принесет ей пружинки, так как у него не было времени их сделать сразу. Придя к пациентке позже с готовыми пружинками, он попросил вернуть ему протезы для их фиксации. Однако был изумлен, увидев, что она пользуется его протезами и не нуждается в дополнительных приспособлениях. Пациентка сообщила ему, что поначалу она чувствовала дискомфорт, но постепенно привыкла к протезам.

При осмотре протезов он сразу заметил, что протезы плотно прилегали к слизистой оболочке челюстей за счет комбинации присасывающего эффекта в результате разницы между атмосферным давлением и образованной жидкостной пленки, а также благодаря силе поверхностного натяжения жидкости. Прочная фиксация протезов была достигнута благодаря точному соответствию их рельефа поверхности подлежащих

тканей полости рта. К сожалению, эта проблема существует и поныне, и мы к ней возвратимся несколько позже.

В те времена удаление зубов представляло собой огромную проблему, поскольку тогда еще не существовало обезболивающих средств. Ситуация в корне изменилась в 1844 году, когда сообразительный молодой дантист (Ногасе Wells) открыл анестезирующий эффект закиси азота, более широко известного под названием веселящего газа. Однажды на одной вечеринке он обнаружил на самом себе удивительное действие этого газа. Один из его друзей под влиянием веселящего газа стал очень агрессивен, с кем-то поссорившись, споткнулся и сильно ушиб ногу. Он не почувствовал никакой боли и даже не заметил сильного кровотечения из раны до тех пор, пока Wells не обратил его внимания на это. Wells сразу понял свое открытие и на следующий день сам себе удалил без боли зуб после воздействия веселящего газа. В результате этого много пациентов, страдавших от зубной боли избавились от ранее непреодолимого недуга, благодаря закиси азота.

К сожалению, сам Wells не смог увидеть плоды своего открытия. Через три года он покончил жизнь самоубийством, став жертвой привыкания к хлороформу. Но впоследствии, благодаря открытию Wells, удаление зубов многим людям было проведено безболезненно.

В тот же период времени очень немногие могли позволить себе иметь зубные протезы из железа или фарфора, которые изготавливали вырезанием или вытачиванием. Позднее были разработаны другие способы изготовления протезов, благодаря которым открылась возможность получать точные оттиски тканей полости рта; и тогда железо было заменено на золото, которое штамповали на модели, чтобы получить тонкую пластинку. Было очень трудно укрепить искусственные зубы на такой пластинке, процесс изготовления протеза становился весьма трудоемким и длительным, а сами протезы были чрезвычайно дороги.

Положение резко изменилось после изобретения Charles Goodyear (приблизительно в 1850 г.) процесса вулканизации каучука. Согласно этому изобретению каучук вулканизовался в присутствии серы и получался материал, названный вулканитом. Этот материал был не только дешев, но и очень легок в работе; его было несложно формовать, чтобы обеспечить хорошее прилегание к модели, а, следовательно, и к подлежащим тканям полости рта. Однако внедрение изобретения в стоматологическую практику оказалось не столь скорым, как этого можно было бы ожидать, так как компания Goodyear Rubber Company — держатель всех патентов на процесс вулканизации, обязывала всех стоматологов платить 100\$ в год за их использование, в то время как стоимость самого протеза не

превышала 2\$. Положение изменилось только тогда, когда истек срок действия патента в 1881 г., и дешевые протезы стали доступны для большинства людей, нуждавшихся в них.

В наше время вулканиит был заменен на акриловые пластмассы, которые появились с открытием синтетических полимеров, и впервые были созданы в период между двумя мировыми войнами. И воск также заменили многообразные оттисковые материалы, качество которых было намного выше, чем у воска. Все это позволило получить очень точное прилегание и хорошую фиксацию зубных протезов.

СОХРАНЕНИЕ ЗУБОВ

Если 19 век был временем, когда больные зубы удаляли, то 20 век следует рассматривать как время, когда стоматологи стремились сохранить зубы. Например, в 1938 г. 60% стоматологического лечения заключалось в обеспечении пациентов зубными протезами, но уже к 1976 г. этот вид помощи составлял только 7%, а все остальное составляли лечебные процедуры, направленные на сохранение зубов.

Конечно, сама идея сохранения, а не удаления, пораженного зуба не была новой. Уже в 11 веке Rhazes предлагал заполнять полости в зубе смесью квасцов, земляной мастики и меда. Ambrose Pare (1562г.) предложил применять гвоздичное масло, чтобы облегчать зубную боль, а Giovanni deVigo (1460-1520 гг.) предлагал с помощью листового золота пломбировать полости в зубах. Pierre Fauchard (1728 г.), который признается многими основоположником стоматологии, положил начало многим ее разделам, включая хирургические и ортопедические виды помощи, он предложил применять свинец, олово и золото в качестве материалов для пломбирования.

Однако оставался целый ряд серьезных пробелов в знании зубочелюстной системы, которые сдерживали развитие стоматологии. К ним относилось непонимание причин возникновения разрушения тканей зуба, которое, как думали тогда, возникает от «злого духа», овладевшего зубом. Некоторые полагали, что это результат действия особого рода червя и предлагали различные настойки, довольно отвратительного вкуса, с целью его уничтожения.

Первые серьезные методы лечения появились в стоматологии только во второй половине 19-го века. К тому времени появилась возможность проводить лечебные процедуры на зубах у пациентов, не вызывая сильной боли и дискомфорта, благодаря открытию анестетиков. Именно это открытие сделало возможным использование сверления зубов в стоматологии. Но такой вид обработки зуба стали применять, начиная только с 1870 г., что не слишком

удивительно, если иметь в виду, что сверление зубов без анестезии казалось в то время совершенно невозможным. Теперь, когда можно было проводить препарирование зубов, стали применяться более рискованные лечебные процедуры, заменившие массовое удаление больных зубов.

КОРОНКИ И МОСТОВИДНЫЕ ПРОТЕЗЫ

К началу следующего века наметился значительный прогресс в деле восстановления больших дефектов зубов фарфоровыми коронками. Такому виду протезирования зубов способствовало изобретение цинк-фосфатного цемента, который мог затвердевать в полости рта пациента. Цинк-фосфатный цемент широко применяют и в настоящее время. Чувство удовлетворенности от лечения можно проиллюстрировать письмом президента Рузвельта, в то время еще молодого человека, которое он написал своим родителям:

После ленча я пошел к дантисту, и теперь у меня нет переднего зуба. Он срезал этот зуб очень аккуратно и безболезненно, сделал оттиск не только самого корня, но и всего пространства вокруг, и провел обжиг фарфоровой коронки. Я надеюсь, что он мне поставит эту коронку в следующую пятницу, а пока я избегаю появляться в обществе, так как шепелявлю и выгляжу нелюдимым.

19 мая 1902 года

Через неделю Рузвельт пишет своим родителям:

Мой зуб уже больше не мечта, а свершившийся факт. Он был поставлен в пятницу, а его форма, цвет, блеск, рельеф поверхности просто идеальны. Я чувствую себя новым человеком и на меня уже обратили внимание три девушки!

Очевидно это был восхищенный пациент!

Нередко, при быстром внедрении новых методов мы сталкиваемся с появлением новых проблем. Английский врач-терапевт William Hunter привлек внимание общественности к одной из таких проблем. Hunter обвинил ту отрасль медицины, которая впоследствии была названа «Американской стоматологией», в нанесении вреда здоровью многих его пациентов. Он наблюдал ряд больных, которым он не мог поставить какой-либо диагноз до тех пор, пока не обратил внимание на их зубные протезы. Эти мостовидные протезы и коронки выглядели грязными и были окружены нездоровыми тканями, иногда в ужасаю-

Таблица 1.2.1 Исторические вехи развития стоматологических материалов

600 до н.э.	Этрусками изготовлен мостовидный протез из золота
1400	Первая подлинная запись о пломбировании зубов, сделанная Johannes Arculanus из Болоньи
1500-е	Из слоновой кости гравировались зубные протезы по восковым моделям
1728	Fauchard предлагает использовать фарфор
1744	Дюшан изготавливает первый протез из фарфора
1826	Taveau из Парижа предлагает использовать серебро и ртуть для изготовления пасты для пломбирования зубов
1839	Издан первый стоматологический журнал «Американский журнал по исследованиям в стоматологии» (American Journal of Dental Science)
1840-е	«Амальгамовая война»: использование серебряной амальгамы запрещается
1850	Изобретение Charles Goodyear вулканиза (резины, вулканизированной серой)
1879	Внедрен первый цемент, цинк-фосфатный цемент, затвердевающий в полости рта
1880-е	Разработан силикатный цемент
1895	G.V.Black публикует первое детальное исследование о свойствах амальгамы
1907	W.H.Taggart из Чикаго изобретает практический метод литья золотых вкладок
1950-е	Внедрение акриловой пластмассы для изготовления пломб и протезов
1955	Вуонасоге изобретает метод травления для адгезии полимеров к эмали
1970	Композиты начинают заменять силикатные цементы
1976	A.Wilson изобретает стеклоиономерный цемент
1978	На рынке появляются светоотверждаемые композиты
1983	Ногн изобретает керамические виниры, которые фиксируют полимерными адгезивами
1985	Разрабатываются адгезивы для дентина
1988	Внедряются модифицированные полимером стеклоиономерные цементы
1994	На рынке появляется первый компомер

шем состоянии, поскольку гигиенический уход за полостью рта фактически отсутствовал.

В то время никто не слышал о лечении корневых каналов, поэтому корни зубов были поражены разными патогенными микроорганизмами. Во многих случаях дантисты ставили коронки и мостовидные протезы на зубы, пораженные серьезными заболеваниями. William Hunter высказал предположение, что если снять коронки и мостовидные протезы, а затем удалить зубы, то состояние здоровья его пациентов обязательно улучшится, и сразу же столкнулся с упорными возражениями пациентов, заплативших большие деньги за стоматологическое лечение. Однако у большинства тех, кто согласился на удаление зубных протезов, сразу же после проведения этой процедуры общее состояние здоровья значительно улучшилось. Это заставило Hunter назвать Американскую Стоматологию «золотым мавзолеем над гниющей массой». Таким образом, Hunter предложил считать зубы причиной всех заболеваний, не поддающихся диагностике, и это привело к тому, что врачи-стоматологи во многих случаях стали необоснованно удалять здоровые зубы.

Фактически, лечение стало преобладать над удалением зубов только с 1913 года, когда появилось рентгеновское оборудование, изобретенное С. Edmund Kells. С тех пор, благодаря этому изобретению, у врачей-стоматологов появилась возможность определять, здоров или поражен корень зуба. Если зуб был признан здоровым, его сохраняли, при наличии патологических изменений зуб подлежал удалению.

ПЛОМБИРОВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В середине 19 века стоматология выделилась в самостоятельную науку. Стали появляться многочисленные стоматологические общества, и издаваться стоматологические журналы. Одним из первых мероприятий «Американского общества стоматологов» стал запрет для своих членов на использование амальгамы, что привело к развязыванию «амальгамовой войны».

Амальгама — это смесь серебра, олова и ртути, которая была одним из первых пломбировочных материалов, используемых стоматологами. Однако из-за недопонимания свойств амальгамы возникало много проблем, связанных с ее применением. Это продолжалось до тех пор, пока не появилась публикация G.V. Black, в которой он попытался упорядочить рассеянные и противоречивые сведения об амальгаме. В 1895 он публикует научную работу в двух томах, которая

становится мировым стандартом для восстановительной стоматологии. До того момента, пока Блэк не описал подробно не только свойства амальгам, но и то, как правильно с ними работать, у этих материалов была не очень хорошая репутация. Однако с тех пор и по настоящее время амальгама является одним из важнейших пломбировочных материалов, используемых в стоматологии. Следует отдать должное светлостиму интеллекту и блестящим способностям Блэка, поскольку некоторые из положений его учения могут быть оспорены только в настоящее время, особенно, если сравнить наши современные знания с теми, которыми стоматологи владели на рубеже 19 и 20 веков. Об этом мы должны помнить всякий раз, когда на рынке появляется новый стоматологический материал (*Таблица 1.2.1*).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Существует немало методов восстановления зубов, которыми должен владеть врач-стоматолог. К тому же, стоматологи пользуются множеством разных материалов, одни из которых являются твердыми и жесткими, а другие — мягкими и податливыми.

Необходимо, чтобы врач-стоматолог в полной мере оценил различные свойства стоматологических материалов, которые делают их пригодными для восстановления зубов. Важно также иметь представление о возможных ограничениях их применения. Только овладев этими знаниями, подготовленный специалист сможет выбрать наиболее подходящий материал конкретному пациенту.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Greener EH (1979) Amalgam: yesterday, today and tomorrow. Oper Dent 4: 24
- Jacobsen PH (1980) The influence of dental materials on conservative dentistry. Dent Update 7: 285-291
- Little DA (1982) The relevance of prosthodontics and the science of dental materials to the practice of dentistry. J Dent 10: 300-310
- Phillips RW (1976) Future role of biomaterials in dentistry and dental education. J Dent Educ 40: 752-756
- van Noort R (1985) In defence of dental materials. Br Dent J 158: 358-360
- Williams HA (1976) The challenge tomorrow in dental care delivery. J Dent Educ 40: 587
- Woodforde J (1971) The strange story of false teeth. Universal-Tandom, London

Глава 1.3

АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

ВВЕДЕНИЕ

Все материалы состоят из атомов и молекул, и неудивительно, что между атомным строением материала и его свойствами существует тесная взаимосвязь. Поэтому особую важность приобретает природа атомов и их расположение в молекуле. От сочетания атомов в молекуле зависит микроструктура твердого вещества, и, как следствие, его свойства. Следовательно, если мы хотим понять, от чего зависят свойства материала, мы должны представлять себе, как группируются атомы, образующие твердое вещество.

ВИДЫ СОЕДИНЕНИЙ АТОМОВ

Если поместить два атома рядом, они могут соединиться друг с другом и образовать молекулу. Любые связи, образованные этими двумя атомами, называются первичными связями. Напротив, они могут оттолкнуться друг от друга и остаться в несвязанном виде, сохранив присущие им свойства. В зависимости от степени взаимодействия между атомами может возникнуть одно из трех известных состояний вещества: газы, жидкости или твердые тела. Эти состояния иначе называют фазами материи (жидкая, твердая, газовая фазы), где фазу можно определить, как структурно однородную (гомогенную) часть системы. Каждая фаза имеет свою собственную, строго определенную, структуру и связанные с ней свойства. В газовой фазе относительное сопротивление движению атомов или молекул очень мало или отсутствует вовсе. В жидкой фазе такое сопротивление значительно выше, но молекулы все еще могут двигаться относительно друг друга достаточно легко. В твердом веществе движение атомов и молекул жестко ограничено локальными колебаниями, хотя и воз-

можно некоторое перемещение на атомном уровне за счет диффузии.

Фактор, который определяет образование связи, является энергия, и связь способна возникнуть только при условии, что суммарная энергия двух атомов будет уменьшаться при их соединении. Это означает, что полная энергия молекулы должна быть меньше суммы энергий двух отдельных атомов, независимо от того, какой тип связи образуется в результате их соединения. Наглядным подтверждением этому является диаграмма зависимости энергии от расстояния между атомами, которая демонстрирует, каким образом сближение атомов влияет на их полную (общую) энергию. Типичная кривая зависимости энергии от межатомного расстояния представлена на Рис. 1.3.1.

Когда два атома находятся друг от друга на отдаленном расстоянии, их полная энергия равна $2E_a$, где E_a — полная энергия одного атома. По мере приближения двух атомов к друг другу, их общая энергия уменьшается до тех пор, пока не достигнет своего минимума, E_t на расстоянии a^0 . После этого, поскольку атомы расположены очень близко по отношению друг к другу, их общая (полная) энергия начинает возрастать за счет отталкивания их электронных оболочек. При дальнейшем сближении атомов их ядра начнут отталкиваться друг от друга, однако при обычных условиях тесного сближения атомов не происходит. Таким образом, можно говорить о широких пределах притяжения атомов и очень узких — для их отталкивания.

Условия, при которых два атома будут связываться друг с другом, зависят от их электронного строения, которое, в свою очередь, определяет их химическую активность. Чем стабильнее электронное строение, тем инертнее атом. Примером веществ со стабильной электронной конфигурацией являются инертные газы — аргон, гелий, неон, у которых почти полностью отсутствует химическая активность. Их почти идеальная инертность обусловлена полным заполнением элект-

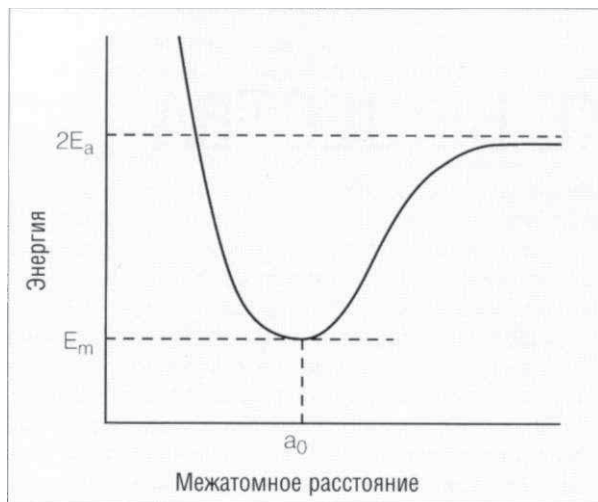


Рис. 1.3.1. Энергия отталкивания двух атомов друг от друга в зависимости от расстояния между ними. Энергия каждого — E_a

ронами наружных электронных орбит, что не позволяет атому «присоединять» дополнительных электронов, а также — «отдавать» или «терять» собственные электроны.

Все атомы стремятся к энергетическому состоянию с наименьшей энергией, и это равносильно абсолютному заполнению самой дальней от центра электронной орбиты, наподобие того, что наблюдается у инертных газов. Атомы некоторых элементов имеют пустоты на внешних электронных орбитах, в то время как другие атомы готовы отдать лишние электроны. При взаимодействии атомов двух разных типов может быть достигнуто такое состояние, при котором их наружные электронные орбиты будут полностью завершены. Следовательно, в образовании связи участвуют только те электроны, которые расположены на внешних электронных орбитах, т.е. *валентные электроны*.

ВИДЫ ПЕРВИЧНЫХ СВЯЗЕЙ

Существует три вида первичных связей: *ковалентная, ионная и металлическая*.

Ковалентная связь

Ковалентная связь является простейшей и, в то же время, самой прочной из трех видов связей. Она образуется в том случае, если электроны двух связанных атомов обобществляются таким образом, чтобы завершить строение электронной оболочки каждого из них до состояния оболочки инертного газа. Образование

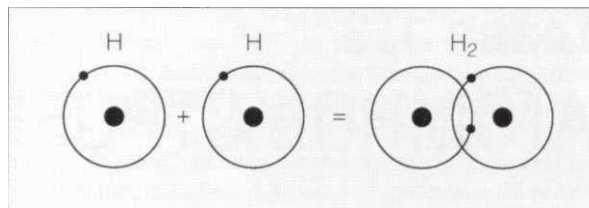


Рис. 1.3.2. Образование водородного газа путем соединения двух атомов водорода ковалентной связью

такой связи между двумя атомами водорода изображено на **Рис. 1.3.2**.

По мере сближения двух атомов и совмещения их электронных орбит, образуется общая молекулярная орбита, на которой два электрона принадлежат двум ядрам одновременно. Поскольку эти электроны большее время находятся в области совмещения или перекрытия орбит, связь между ними является высоко поляризованной.

Ионная связь

Такие атомы, как натрий, легко теряют свой единственный валентный электрон. Благодаря этому их электронное строение становится подобным строению неона. Однако такой атом не сможет отдать свой электрон до тех пор, пока рядом не окажется другой атом, который сможет с готовностью принять отдаваемый электрон.

Существуют и другие элементы, способные приобрести электронное строение инертного газа после принятия одного дополнительного электрона. Этими элементами являются фтор, хлор, бром и йод, известные под названием галогенов. Таким образом, если обеспечить взаимодействие атомов натрия и хлора, то произойдет полный переход валентного электрона от атома натрия к атому хлора. Оба этих атома приобретут структуру инертного газа, при этом натрий будет иметь положительный заряд, так как он отдал свой отрицательно заряженный электрон хлору, а хлор приобретет отрицательный заряд за счет принятия дополнительного электрона от натрия. Эти два иона будут притягиваться один к другому за счет взаимодействия противоположных электрических зарядов, при этом их полная энергия снизится. Рассмотренная модель связи представлена на **Рис. 1.3.3**. — такие связи между атомами называются ионными.

Важнейшее отличие ковалентной связи от ионной заключается в том, что ионная связь не является поляризованной. Отсутствие поляризации объясняется тем, что ионные связи возникают в результате взаимодействия электростатических полей, окружающих ионы, и эти поля находятся во взаимодействии с полями соседних ионов.

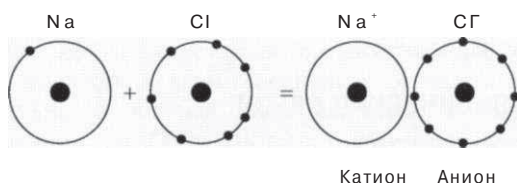


Рис. 1.3.3. Образование ионной связи между атомами натрия и хлора

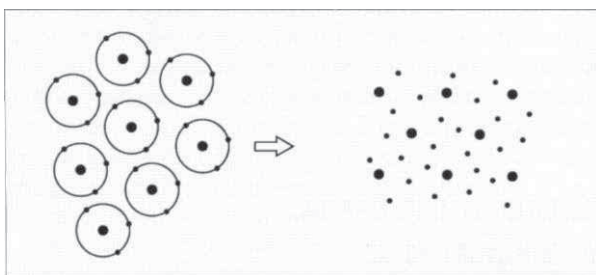


Рис. 1.3.4. Образование металлической связи с электронным облаком вокруг атомных ядер

Металлическая связь

Третьим видом первичной связи является металлическая связь. Она возникает при сильном сближении атомов, обычно в твердых телах, которые легко отдают электроны со своих валентных электронных оболочек. В таких случаях, электроны могут достаточно свободно перемещаться в структуре твердого тела. Электронные орбиты в металлической связи обладают более низкой энергией по сравнению с электронными орбитами отдельных атомов. Это объясняется тем, что электроны внешних электронных оболочек всегда находятся на более близком расстоянии от того или иного ядра, чем находились бы в случае изолированного атома. Атомы, представленные на **Рис. 1.3.4**, окружены облаком электронов. Подобно ионной, металлическая связь не поляризована.

Энергия связи

Важнейшей характеристикой связи является *энергия связи*. Энергия связи — это количество энергии, которое должно быть приложено для разделения двух атомов. Как показано на **Рис. 1.3.1**, энергия связи равна $2E_a - E_T$. В **Таблице 1.3.1** представлены типичные значения энергии связи для каждого из трех ее видов межатомных связей.

Общая особенность, которую нетрудно заметить при рассмотрении величин и энергии связи, состоит в том, что ковалентные связи являются самыми проч-

Таблица 1.3.1 Примеры значений энергии для трех типов связей

Связь атомов	Тип связи	Энергия связи
C-C	Ковалентная	6.3
C-F		5,6
H-H		4.5
H-O		4.4
C-Cl		4.0Ш
Na-Cl	Ионная	4.2
K-Br		3.9
Na-I		3.2
Au-Au	Металлическая	2.0
Cu-Cu		2.0
Ag-Ag		1.8
Pb-Pb		0.8
Hg-Hg		0.2

ными, за ними следуют ионные связи, и, наконец, металлические. Энергия металлической связи изменяется в широких пределах — в некоторых случаях ее величина близко подходит к значениям энергий ионной связи, а в других — является крайне низкой. Ртуть обладает очень низкой энергией связи до такой степени, что не способна удерживать атомы на месте даже при комнатной температуре, в результате чего она существует в этих условиях в жидком состоянии.

ОБРАЗОВАНИЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Ионные связи в твердом теле

Ионы окружены неполяризованными электростатическими полями. Вполне вероятно, что положительно и отрицательно заряженные ионы располагаются в пространстве так, как им это выгодно с точки зрения достижения минимальной энергии. Ионы могут обра-

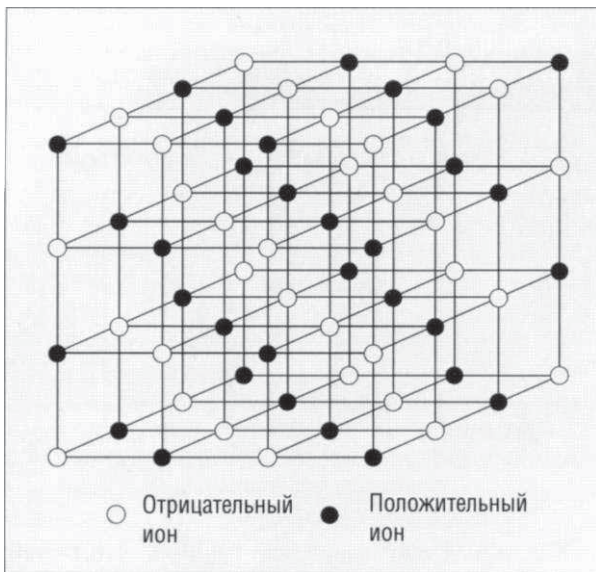


Рис. 1.3.5. Структура твердой соли, образованной ионными связями между ионами натрия (•) и хлора (○)

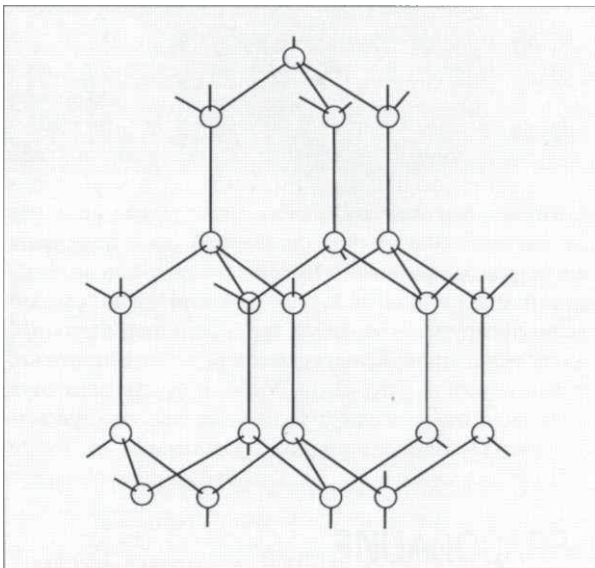


Рис. 1.3.6. Структура алмаза, образованная расположением углеродных связей в виде тетраэдра в трехмерном пространстве кристаллической решетки

зовывать упорядоченные трехмерные решетки. Решетка хлорида натрия представлена на Рис. 1.3.5.

Ионные вещества, такие, как хлориды, нитриды и оксиды металлов являются основными структурными компонентами в группе материалов, известных под названием *керамики*, а также в относящейся к керамике специфической группе материалов, называемой

стеклами (см. главу 1.4). Эти материалы отличаются повышенной стабильностью благодаря высокой прочности ионной связи.

Металлические связи в твердом теле

Расположение, подобное ионным решеткам, может существовать и при наличии металлической связи. В этом случае отдельные атомы удерживаются не за счет сил прочного электростатического притяжения, наблюдаемого между атомами в ионных твердых телах, а за счет обобщенного облака электронов. Это облако придает особые свойства металлам, которые будут рассмотрены в главе 1.5.

Ковалентные связи в твердом теле

Существует всего несколько твердых веществ с ковалентной связью — ими являются углерод, кремний и германий. Основным отличием ковалентной связи от двух других первичных связей является ее полярность. Полярность обуславливает серьезные ограничения на возможное пространственное расположение атомов.

Одним из примеров твердого материала с ковалентными связями является алмаз, который представляет собой одну из форм углерода. Электроны на внешней оболочке углерода расположены так, что для достижения конфигурации, подобной неону, требуются четыре дополнительных электрона. В случае алмаза это достигается за счет обобществления электронов соседних атомов углерода. Полярность этих связей такова, что они направлены в сторону четырех углов тетраэдра, в центре которого находится атомное ядро углерода. Объемное строение алмаза представлено на Рис. 1.3.6.

Твердые вещества с ковалентными связями, состоящие из одного элемента, встречаются крайне редко. Чаще ковалентные связи образуются между разными элементами. Поскольку для образования таких связей элементы вступают в химическую реакцию, образовавшаяся молекула становится крайне инертной по отношению к другим молекулам того же типа, поэтому вся совокупность молекул будет неспособной образовывать пространственную сетку.

Электронные орбиты перекрываются и электроны становятся общими, что приводит к полному завершению электронных орбит, которое делает связь между атомами очень стабильной. При таком строении отсутствуют незавершенные электронные орбиты, необходимые для дальнейшего соединения атомов по механизмам первичной связи. Таким образом, ковале-

отно связанные элементы образуют стабильные молекулы, и большинство элементов, соединенных с помощью ковалентных связей, представляют собой газ или жидкость. К этим соединениям относятся вода, кислород и водород. Вода переходит в твердое состояние при 0°C , и для того, чтобы это стало возможным, должны существовать какие-то дополнительные силы притяжения между молекулами воды, но эти силы не будут являться первичными связями.

Вторичные связи

Два или большее число атомных ядер могут обладать общими электронами непропорционально долгое время в одном определенном положении. Это приведет к тому, что на одном конце молекулы может появиться незначительный по величине положительный заряд, а на другом конце — слабо отрицательный. В результате возникнет электрический дисбаланс, называемый *электрическим диполем*. Электрические диполи приведут к взаимодействию молекул друг с другом с образованием слабых связей, известных под названием сил Ван дер Ваальса. Эти относительно слабые связи слагаются из трех основных факторов взаимодействия:

- взаимодействие между постоянными диполями;
- взаимодействие между индуцированными диполями;
- взаимодействие между мгновенными диполями.

Последнее взаимодействие известно под названием *дисперсионного эффекта Лондона*. Оно происходит в тех случаях, когда две молекулы, два иона или два атома, находятся в близком контакте. Эффект и является результатом взаимодействия между их хаотично движущимися электронами.

Особым видом взаимодействия между диполями (так называемое диполь-дипольное взаимодействие) является водородная связь. Атом водорода можно представить, как протон на конце ковалентной связи, но, в отличие от других атомов, положительный заряд

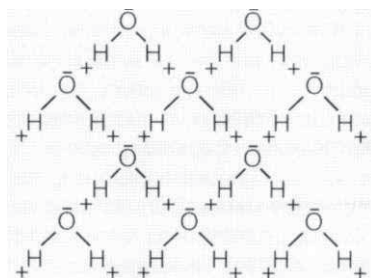


Рис. 1.3.7. Образование водородных связей в структуре льда

протона не экранируется окружающими электронами. Таким образом, протон на конце ковалентной связи несет положительный заряд, и он будет притягивать электроны атомов других молекул. Необходимым условием образования водородной связи является электроотрицательный атом, расположенный поблизости от атома водорода, который в свою очередь, сам связан с электроотрицательным атомом. Примером образования водородной связи является лед, где присутствует взаимодействие между атомом водорода, принадлежащим одной молекуле, и атомом кислорода, относящимся к другой (Рис. 1.3.7).

Прочность этой связи мала — она составляет всего 0,4 эВ (электрон вольт), поэтому при нагревании до температур выше 0°C эта связь разрывается. Большое значение водородной связи состоит в том, что она позволяет объяснить свойственную органическим молекулам, в том числе протеинам, способность к интенсивной адсорбции, и, следовательно, может рас-

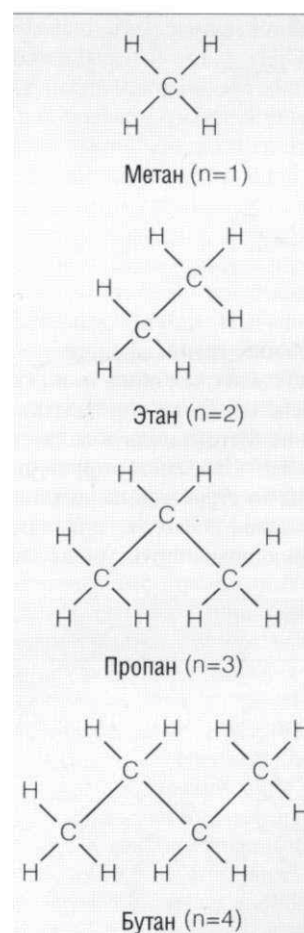


Рис. 1.3.8. Первые четыре члена алифатического ряда с основной углеводородной цепью, соответствующей формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$

смагиваться, как неотъемлемый фактор процессов жизнеобеспечения. Вторичные связи формируют основу молекулярного притяжения в твердых телах.

Твердые тела, образованные межмолекулярными связями

Существует возможность создания множества разных молекул, некоторые из которых могут образовывать при комнатной температуре твердые вещества. Если эти молекулы обладают достаточной длиной, они могут соединяться друг с другом за счет многочисленных диполь-дипольных взаимодействий. Низкая прочность связи означает, что такие молекулярные твердые вещества имеют очень низкую температуру плавления, верхним пределом которой является температура 100°C.

Для того, чтобы понять, как образуются твердые вещества, лучше всего представить себе группу молекул, известную под названием линейных алканов. Основной их строения является прямая цепь углеводородов, отвечающих формуле C_nH_{2n+2} , где n — любое положительное число. Простейшим соединением в этой группе является метан, строение которого отвечает формуле (CH_4) , где $n=1$. Если отнять по одному атому водорода от каждой молекулы метана и соединить эти молекулы друг с другом напрямую при помощи связи «углерод-углерод», то получится этан. Этот процесс может длиться до образования очень крупных молекул (Рис. 1.3.8).

Если материал будет состоять из очень большого количества групп $-CH_2-$, то в результате присоединения дополнительных групп, аналогичного строения, его свойства будут меняться лишь незначительно. Подобные материалы известны под названием *полиэтилены*. Это название состоит из двух частей: *поли* означает много, а *этилен* — основной структурный элемент цепи. Материалы со структурами подобного типа называются *полимерами*, поскольку они состоят из многократно повторяющихся структурных элементов, на-

зываемых *мерами*. Механизм образования полимерами множества твердых веществ с разнообразными структурами, будет подробно рассмотрен в главе 1.6.

СТРУКТУРНОЕ РАСПОЛОЖЕНИЕ АТОМОВ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

Несмотря на то, что силы притяжения удерживают атомы на близком расстоянии друг от друга, взаимное отталкивание ядер означает, что равновесное пространственное положение атомов достигается только при сбалансированных силах притяжения и отталкивания. На Рис. 1.3.1 представлено межатомное пространство a_0 . Для того, чтобы переместить атомы ближе друг к другу или отдалить их друг от друга, потребуется внешнее усилие. Данное межатомное расположение соответствует расположению атомов с минимальной энергией, и чтобы такое состояние было достигнуто, атомы стремятся выстроиться в виде упорядоченной плотно упакованной решетки. Если рассматривать атомы в виде сфер, то для того, чтобы представить себе плотно упакованную решетку, можно использовать аналогию в виде маленьких шариков, упакованных в коробку. Наиболее плотной упаковкой этих шариков будет такое состояние, когда они расположатся в симметричном порядке, как показано на Рис. 1.3.9. При таком упорядоченном расположении атомов материал называют *кристаллическим*.

Важной особенностью кристаллических структур является то, что какой бы атом мы не рассматривали в данной структуре, расположение соседних с ним атомов по отношению к нему всегда будет идентичным. Обычно металлические и ионные твердые тела при комнатной температуре находятся в кристаллическом состоянии. Любое твердое вещество, в котором атомы расположены несимметрично, называется аморфным.

Кристаллические структуры

Одним из простейших расположений атомов в пространстве является куб, в котором атомы занимают положения в восьми углах. Снова используя модель шаров или сфер для обозначения атомов, можно представить себе кубическое расположение атомов (Рис. 1.3.10а). Каждая сфера соприкасается со своим ближайшим соседом, таким образом, длина стороны куба равна диаметру атома. Если рассматривать простой куб, состоящий только из части атомов внутри этого куба (Рис. 1.3.10б), то можно узнать, что представляет собой *элементарная ячейка*. Устанавливая элементарные ячейки одна на другую, можно построить структуру трехмерного (объемного) твердого тела.

В пределах структурной единицы атомы не нахо-

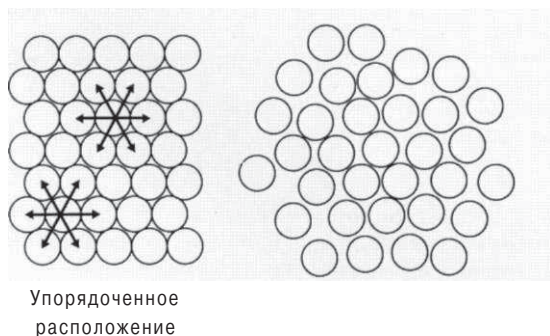


Рис. 1.3.9. Упорядоченное и неупорядоченное (хаотичное) расположение атомов

дятся в неподвижном состоянии — они совершают колебательные движения. Доля пространства, занимаемая атомами, называется *фактором упаковки*, и ее легко рассчитать.

Если предположить, что длина каждой стороны куба составляет $2a$, то объем элементарной ячейки составит $8a^3$. Соответственно, радиус каждой сферы должен быть равным a , а объем сферы — $4/3\pi a^3$. На самом деле, вклад каждой сферы в элементарную ячейку составляет всего $1/8$ часть от ее объема, но, поскольку эта ячейка составлена восемью такими же сегментами, полный объем, занимаемый сферами внутри ячейки, будет равен $4/3\pi a^3$. Таким образом, фактор упаковки для простой кубической решетки можно представить следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} \text{фактор упаковки} &= \frac{\text{объему атомов внутри элементарной ячейки}}{\text{деленному на объем куба.}} \\ \text{фактор упаковки} &= \frac{4/3\pi a^3 : (2a)^3}{=} \\ &= \pi/6 \\ &= 0,54 \end{aligned}$$

Фактор упаковки 0,54 указывает на то, что почти 50% пространства является незаполненным.

Так как оно пустое, существует возможность заполнения свободного пространства между крупными атомами, атомами малых размеров. Последние будут занимать свободное пространство, не вызывая серьезных нарушений кристаллической структуры. Мы вернемся к этому позже, когда будем рассматривать сплавы. Представив себе большое свободное пространство в этой простейшей структуре, возможно не вызовет удивления то, что существуют другие виды построения атомов, в которых величина фактора упаковки будет большей.

Два таких построения обычно встречаются у металлов, и называются кубической объемноцентрированной (КОЦ) и гранецентрированной (КГЦ) конфигурациями. Эти конфигурации представлены на **Рис. 1.3.11**. Для КОЦ фактор упаковки составляет 0,68, а для КГЦ — 0,74. Чем выше фактор упаковки, тем труднее малым атомам занять свободное пространство между крупными атомами без повреждения структуры элементарной ячейки.

Заключение

Существуют три основных группы твердых веществ, строение которых основано на трех типах первичной связи:

- керамика, строение которой основано на ионной связи; керамика может существовать в кристаллической и аморфной формах, керамические материалы в аморфной форме называются стеклами;
- металлы, строение которых основано на металлической связи
- твердые тела, основанные на ковалентной и вто-

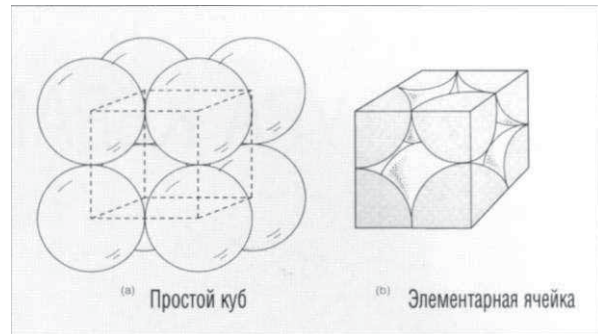


Рис. 1.3.10. Строение простой кубической структуры (а) и вид элементарной ячейки кристаллической решетки такого строения

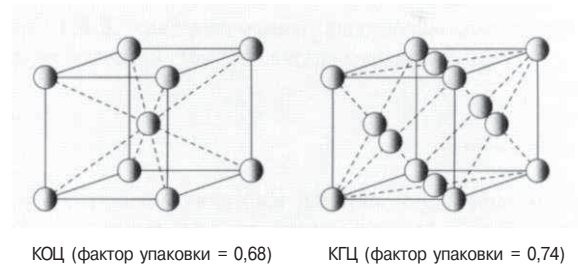


Рис. 1.3.11. Расположение атомов в элементарных ячейках кристаллической решетки кубического объемно центрированного (КОЦ) и кубического гранецентрированного (КГЦ) строения

ричной связях, включая важнейшие группы материалов, известных под названием полимеры.

Существует еще одна важная группа материалов, о которой еще не было упомянуто. Это — *композиты*, представляющие собой комбинацию двух или большего числа твердых тел. Существует много примеров композитных материалов, как натурального, так и синтетического происхождения. Примерами композитов натурального происхождения являются костные ткани и дентин, состоящие из коллагена (полимера) и апатита (керамического вещества). Примерами композитов синтетической природы могут быть полимеры, армированные стеклянными волокнами, и полимеры, в состав которых входят частицы керамического наполнителя. Применению композитных материалов в стоматологии для реставрации зубов будет посвящена глава 2.2. Другим примером использования структуры композитов являются керметы, которые применяются в качестве наполнителя для изготовления некоторых стеклоиономерных цементов (см. главу 2.3). Название *кермет* состоит из двух частей: *кер*, означающей керамику, и *мет*, которая означает металл.

Глава 1.4

СТРУКТУРА КЕРАМИКИ

ВВЕДЕНИЕ

Керамика представляет собой соединения металлических и неметаллических элементов, и состоит из таких веществ, как оксиды, нитриды и силикаты. Керамические материалы могут быть как кристаллическими, так и аморфными, последняя группа керамики известна под названием *стекол*.

В керамических материалах отрицательно заряженные ионы (*анионы*) значительно отличаются размерами от положительно заряженных ионов (*катионов*). В качестве примера можно привести уже рассмотренный ранее хлорид натрия, имеющий кубическую гранецентрированную структуру. Ионы хлора занимают положения в узлах гранецентрированной решетки, в то время как ионы натрия находятся между ионами хлора, и их место нахождения можно назвать *внутрипространственным расположением*. Ионы натрия способны занимать такое положение потому, что они значительно меньше по размеру, чем ионы хлора, и свободно помещаются в оставшемся пространстве элементарной ячейки. Структура хлорида натрия схематически представлена на **Рис. 1.4.1**. Другим примером структуры этого типа является оксид цинка, который широко используется в стоматологии. Существует много других видов применения неорганических керамических материалов в стоматологии: их используют в качестве наполнителей поли-

мерных композитов, для изготовления стеклоиономерных цемента, формовочных материалов и стоматологических фарфоров.

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИКИ

Оксид кремния (SiO_2) является основой многих керамических материалов. Хотя его химическая формула достаточно проста, этот материал очень изменчив и может существовать в самых разных формах. Как кристаллический материал, он может быть в виде кварца, кристобалита и тридимита, но он может быть также в виде стекла, представляющего собой затвердевший расплав оксида кремния. Способность соединений, подобных оксиду кремния, существовать в разных модификациях, существенно отличающихся друг от друга своими свойствами, известна под названием *полиморфизма*.

Оксид кремния используется в качестве основы для изготовления многих керамических материалов сложного состава. В частности, в сочетании с оксидом алюминия он образует алюмосиликатные стекла, используемые для изготовления стеклоиономерных цемента. Подобным образом, полевошпатные стекла используют для изготовления стоматологической керамики. Эти стекла представляют собой соединения,

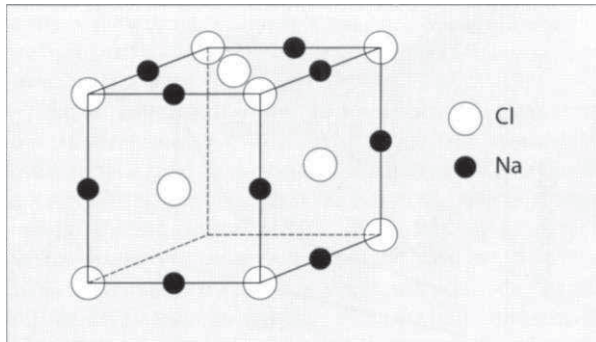


Рис. 1.4.1. Кубическая гранецентрированная структура хлорида натрия



Рис. 1.4.2. График перехода от твердого состояния к жидкому, где T_m - температура плавления

состоящие из оксидов кремния и алюминия в сочетании с калием, натрием или кальцием (примером такого соединения является натриевый полевой шпат - альбит, имеющий формулу $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$).

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И АМОРФНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Переходные состояния кристаллов

При нагревании твердое вещество может подвергаться ряду превращений, самым легко распознаваемым из которых является состояние расплава. Переход кристаллического вещества от твердого состояния к жид-

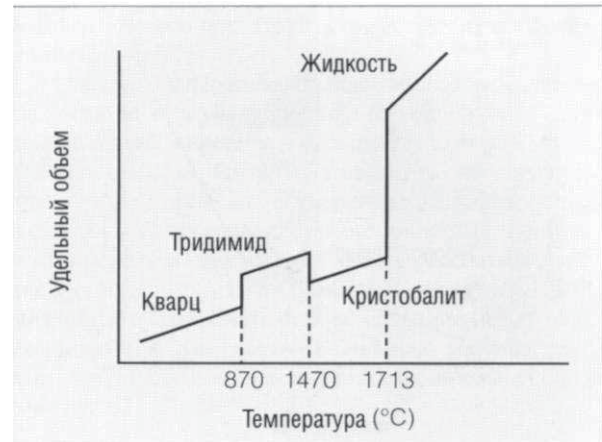


Рис. 1.4.3. Кристаллические (аллотропические) превращения в твердой структуре оксида кремния (SiO_2)

кому, сопровождающийся изменением объема материала, известен под названием *переход к кристаллическому расплаву*. Для того, чтобы обнаружить такое превращение твердого вещества, достаточно проконтролировать изменение его объема.

Простым способом, позволяющим наглядно представить это превращение, является построение графика зависимости изменения удельного объема материала (т.е. объема единицы массы материала) от температуры. Кривая на графике будет иметь вид, представленный на Рис. 1.4.2, и в точке плавления кристалла (т.е. при строго определенной температуре) дискретный скачок в ходе кривой, который до этого момента имел плавный характер, соответствующий постепенному изменению удельного объема.

Удельный объем является обратной величиной плотности. Характер зависимости удельного объема от температуры показывает, что единственным эффектом плавления кристалла является увеличение его объема. Это неудивительно, если подумать, что такой эффект заключается в переходе от упорядоченной кристаллической структуры твердого тела к хаотичной жидкости; плотность упаковки атомов у жидкости будет значительно меньшей, чем у кристаллического твердого тела.

На Рис. 1.4.3 представлена кривая зависимости удельного объема кристаллического оксида кремния (SiO_2) от температуры. В данном примере наблюдается целый ряд превращений в структуре твердого тела, а также рассмотренный нами ранее переход от твердого к жидкости. При комнатной температуре оксид кремния, SiO_2 существует в виде кварца; при повышении температуры до 870°C кварц превращается в тридимит. Дальнейшая трансформация кварца происходит уже



Рис. 1.4.4. Удельный объем при изменении температуры аморфного материала в твердом состоянии

при температуре 147ГС — тридимит превращается в кристобалит. И, наконец, при температуре 1713°C кристобалит начинает плавиться. Таким образом, по изменению удельного объема мы можем определить не только точку перехода кристаллического SiO_2 из твердого состояния в жидкое, но и из твердого — в твердое.

Переходные состояния стекла

При нагревании аморфных твердых веществ, подобных стеклу, столь резкого перехода от твердого состояния к жидкому, который наблюдается у кристаллических материалов, не происходит. Вместо этого, в точке перехода произойдет увеличение скорости изменения удельного объема вещества (см. Рис. 1.4.4). Температура, при которой произойдет изменение угла наклона кривой зависимости удельного объема от температуры, известна под названием *температуры стеклования*, T_g . Это понятие обычно — применяется и для высокомолекулярных твердых материалов (хотя и не всегда).

Следовательно, увеличение объема (и, разумеется, незанятого объема) не будет внезапным. Вместо этого объем будет увеличиваться постепенно, причем при температуре выше температуры стеклования скорость увеличения объема возрастет. И, наоборот, жидкость, которая охлаждается без образования кристаллической структуры, содержит большее количество незанятого объема. Твердые тела, образование которых проходит за счет переходов в стекле, а не превращением кристаллических расплавов, будут аморфными, их обычно называют *стеклами*. Стекла являются важнейшей группой материалов и заслуживают отдельного рассмотрения.



Рис. 1.4.5. Кривые охлаждения материала, который может переходить в твердое состояние с образованием (а) кристаллической структуры или (б) аморфной структуры стекла

ОБРАЗОВАНИЕ СТЕКЛА

Обладая правильной формой, атомы стремятся к образованию упорядоченных структур. С более крупными молекулами сложного строения, получить упорядоченное расположение будет намного сложнее. Таким образом, при твердении крупных беспорядочной неправильной формы молекул вероятность образования стекла будет высокой.

Для того чтобы началось образование кристаллов, должны присутствовать *центры или ядра кристаллизации*. Центрами кристаллизации обычно бывают примеси, например, частицы пыли, от которой в реальных условиях избавиться невозможно. Таким образом, если материал потенциально способен приобретать упорядоченную кристаллическую структуру, то этому будут способствовать частицы примесей.

Оксид кремния или кремнезем может образовывать как стекла, так и кристаллические вещества, на Рис. 1.4.5 представлены характерные для этого соединения кривые зависимости изменений удельного объема от температуры. Если при охлаждении произойдет кристаллизация вещества, то кривая уменьшения удельного объема (кривая а) будет иметь острый или дискретный характер. Такое резкое уменьшение объема объясняется «конфигурационным сжатием», поскольку при переходе вещества от состояния неупорядоченной жидкости к состоянию кристаллического твердого тела происходит заметное увеличение плотности упаковки. После того, как закончится этап рез-

кого конфигурационного сжатия, объем материала начнет постепенно уменьшаться за счет обычной термической усадки.

Если кристаллизация не произошла, изменение объема материала будет соответствовать кривой Б, объем жидкости продолжает сокращаться, частично за счет обычной термической усадки, а частично за счет конфигурационного сжатия. Жидкость приобретает менее открытую структуру, однако в этом случае отсутствует дискретный скачок удельного объема. Ниже температуры плавления (T) будет образовываться нестабильная *переохлажденная* жидкость. Сжатие будет продолжаться по мере падения температуры до достижения температуры стеклования T_g , после чего скорость сжатия существенно замедлится. При температуре стеклования конфигурационное сжатие приостановится, и будет иметь место только обычное термическое сжатие.

Что же происходит при температуре стеклования? Переохлажденная жидкость становится настолько вязкой, что конфигурационные изменения уже не могут продолжаться, и структура жидкости как бы замораживается. Это происходит не при одном четко определенном значении температуры, а в некотором диапазоне температур в пределах 50°C ,

который можно представить областью перегиба указанной кривой.

Поскольку переохлажденная жидкость была охлаждена до температуры ниже ее температуры стеклования, она перешла в состояние, которое можно назвать *стеклом*. Интересно отметить, что вязкость, при которой происходит твердение расплава, одинакова для всех стекол и составляет около 10^{12} пуаз, хотя температура стеклования может колебаться в широких пределах — от -89°C для глицерина до $> 1500^\circ\text{C}$ для чистого кварцевого стекла. Различие между переохлажденной жидкостью и стеклом заключается в том, что последнее имеет вязкость, превышающую 10^{12} пуаз.

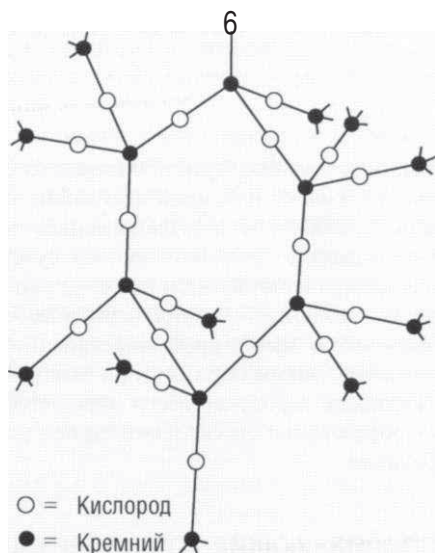


Рис. 1.4.6. Кристаллическая структура кристобалита

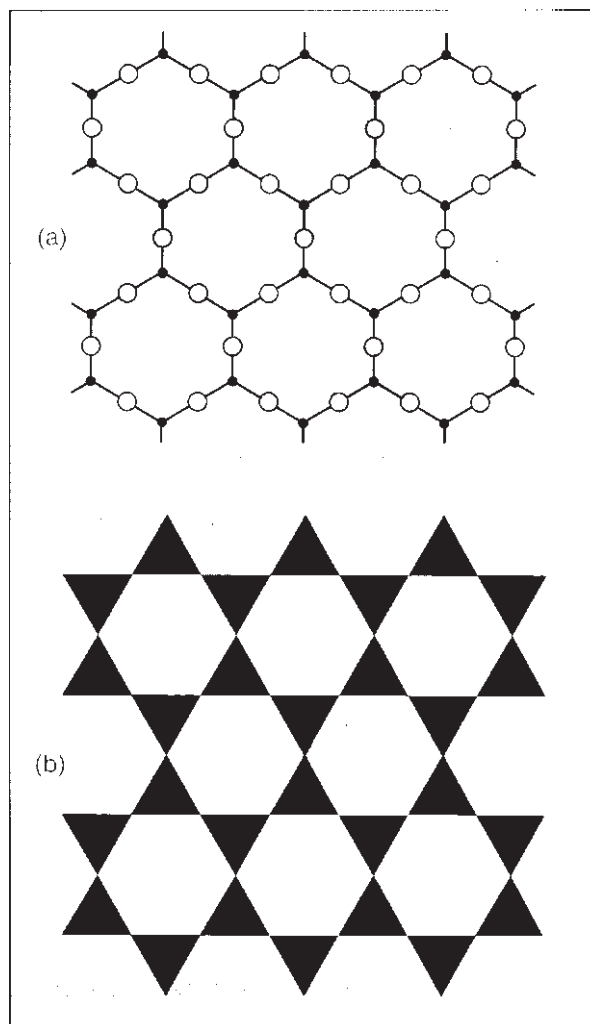


Рис. 1.4.7. Схематичное представление структуры оксида кремния в двухмерном пространстве: (a) расположение атомов, (b) расположение кислорода в виде треугольников

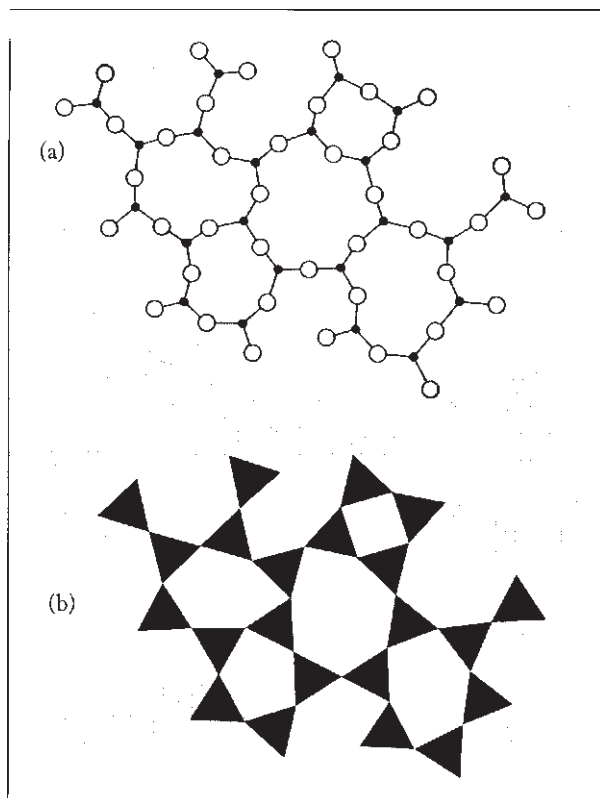


Рис. 1.4.8. Схематичное представление структуры чистого кремнеземного стекла в двухмерном пространстве: (a) расположение атомов, (b) расположение кислорода в виде треугольников

Термин *температура перехода* отчасти применяется неверно, поскольку на самом деле при этой температуре никакого превращения может не быть. Изменения конфигураций происходят и при температурах ниже T_g , только из-за высокой вязкости скорость этих изменений крайне мала, и они уже ни на что не могут повлиять. Температуру стеклования, то есть температуру, остывая до которой стекло перестает подвергаться существенным изменениям конфигураций, иногда называют *фиктивной температурой стеклования*. Ниже этой температуры стекло уже не сможет спонтанно стать более плотным.

Возникает вопрос: «Что же происходит при температуре плавления T_m , что определяет направление, по которому пойдет процесс твердения расплава, по пути образования стекла или по пути кристаллизации?»

При плавлении оксида кремния, образуется предельно вязкая жидкость, это означает, что молекулы могут перемещаться по отношению друг к другу очень медленно. Медленное перемещение молекул не спо-

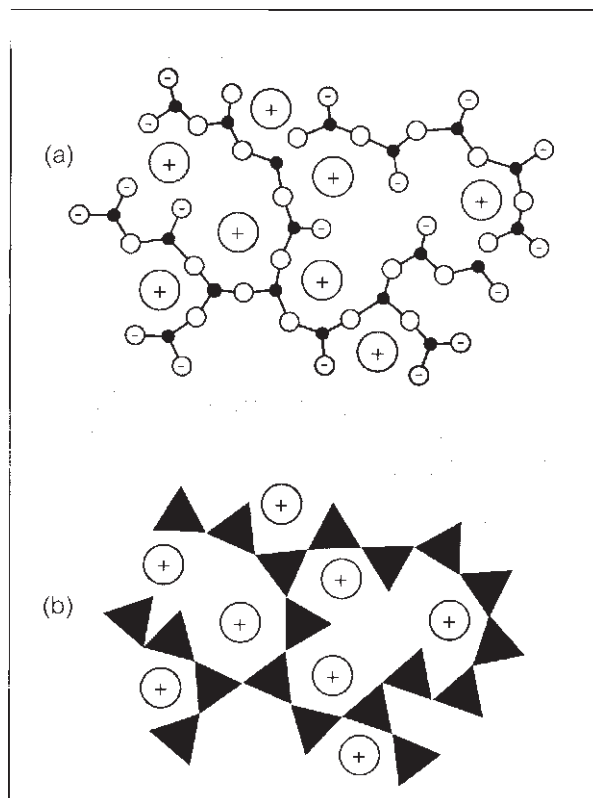


Рис. 1.4.9. Схематичное представление структуры стекла из смеси оксидов в двухмерном пространстве: (a) расположение атомов, (b) расположение кислорода в виде треугольников

собствует образованию кристаллического твердого вещества, поскольку для кристаллизации требуется значительное и быстрое пространственное перераспределение молекул. Следовательно, присутствие любого вида центра кристаллизации даст очень медленный рост, особенно таких сложных структур кристаллического оксида кремния, строение которых подобно алмазу. Таким образом, при быстром охлаждении жидкости вероятнее всего образуется стекло. Процесс образования стекла известен под названием *витрификация*.

Стеклообразующие компоненты

Основным компонентом, позволяющим образоваться стеклу, является оксид кремния, который может существовать как в форме стекла, так и в форме кристаллического твердого тела. Кристобалит, одна из кристаллических форм оксида кремния, имеет строе-

ние в форме тетраэдра, с атомом кислорода в каждом углу и атомом кремния в центре. Строение кристобалита представлено на **Рис. 1.4.6**. Его структура достаточно сложна, ее неудобно использовать для объяснения процесса образования стекла. Для наглядности можно использовать двухмерную модель строения кристобалита, где все связи расположены в одной плоскости, и у каждого атома кремния одна связь отсутствует (**Рис. 1.4.7**).

При плавлении оксида кремния и его быстром охлаждении, кристаллическая структура не способна образоваться за такое короткое время, поэтому оксид кремния превращается в стекло, которое называют плавленным кварцем (**Рис. 1.4.8**).

Высокая температура плавления этого материала, равная 1713°C , делает его весьма дорогостоящим для массового использования. Если оксид кремния смешать с некоторыми оксидами металлов, то это позволит существенно понизить температуру его плавления.

Например, если взять композицию, состоящую из трех четвертей оксида кремния и одной части оксида натрия, то температура ее плавления составит всего 1339°C . Такие стекла называются *смешанными оксидными стеклами*, а их структура представлена на **Рис. 1.4.9**. Атомы металла образуют положительно заряженные ионы, которые разрушают порядок строения кислородных тетраэдров, и в результате не все атомы кислорода будут делиться своими электронами с соседними атомами. В этой композиции оксид кремния будет играть роль *стеклообразующего компонента*, а оксид металла — роль *стекломодификатора*.

Оксиды титана, цинка, свинца и алюминия также могут принимать участие в образовании пространственной сетчатой структуры стекла, и образовывать жесткие сетки. Сода (Na_2O) и известь (CaO) обладают низкой вязкостью расплава, вследствие чего при температуре стеклования происходит интенсивное разрушение структуры. Это приводит к образованию стекла. Борный ангидрид (B_2O_3) также может играть роль стеклообразующего компонента в широко известных боратных стеклах.

Хотя стекла можно изготавливать из смесей кристаллического оксида кремния и металлических оксидов, такой подход к изготовлению стекла будет очень дорогостоящим. Намного дешевле обойдется использование природных минералов с требуемой стекловидной структурой, поскольку уже сама природа провела процесс *витрификации*.

Когда-то производители применяли только природные полевошпатные минералы, и затем добавляли в их состав оксиды других металлов для того, чтобы изготовить керамические наполнители и стоматологические фарфоры с заданными свойствами. В наше время многие стекла изготавливаются методом синтеза, что позволяет улучшить контроль за составом и свойствами материала.

Девитрификация

При производстве стекол в их составе может появляться незначительное число кристаллов, однако скорость их роста очень мала.

Когда стекло начинает кристаллизоваться, такой процесс называется *девитрификацией*. Девитрификация может начаться, если стекло выдерживают при повышенной температуре в течение длительного времени, что приводит к перестройке расположения молекул. Стекло становится полупрозрачным в результате рассеяния света поверхностями небольших кристаллов. Этот процесс является основой изготовления стеклокерамических материалов (см. главу 3.4).

Процесс нагревания материала, позволяющий молекулам или атомам перераспределяться в пространстве, называется *обжигом* и играет важную роль в технологиях изготовления многих материалов.

Клиническое значение

Керамика отличается высокой стабильностью в биологической среде, и, следовательно, ее можно отнести к материалам, обладающим наибольшей биосовместимостью по сравнению со всеми известными сегодня материалами.

Глава 1.5

СТРУКТУРА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

МИКРОСТРУКТУРА МЕТАЛЛОВ

Металлы состоят из совокупности атомов, упорядоченно расположенных в кристаллической структуре. Несмотря на то, что мы рассматривали процесс кристаллизации, как образование единичных кристаллов, металлы обычно не образуют единого кристалла при твердении (переходе из состояния, называемого *расплавом*), вместо этого они образуют структуру, состоящую из множества мелких кристаллов.

Это происходит потому, что внутри расплавленного металла рассеяно множество *ядер или центров кристаллизации*. Такие ядра могут образовываться при существенной потере тепловой энергии четырьмя атомами. Благодаря этому четыре атома способны образовать элементарную ячейку. Эти элементарные ячейки растут по мере того, как все большее количество атомов достигает низкого энергетического уровня и начинает присоединяться к ним, в результате чего и происходит образование кристалла. Этот процесс известен под названием *гомогенной кристаллизации*. Для того чтобы вырастить единый кристалл металла из всего имеющегося расплава, потребуется сложное специальное оборудование.

Чаше всего твердение инициируется присутствием примесей в расплаве металла. После того, как температура опустится ниже точки плавления, атомы металла станут осаждаться на этих примесях, и начнется образование кристаллов. Этот процесс известен под названием *гетерогенной кристаллизации*. Кристаллы (иначе называемые зернами) будут продолжать свой рост до тех пор, пока весь металл не затвердеет. Во время своего роста они начинают сталкиваться друг с другом, образуя границы между кристаллами, где атомы расположены беспорядочно. Эти границы, назы-

ваемые *границами зерен*, обычно и являются дефектной областью кристаллической структуры металла.

На **Рис. 1.5.1** схематически изображен процесс твердения металла. Малый размер зерен обуславливает положительные свойства металла, благодаря повышению его предела текучести, однако в данный момент мы не будем рассматривать причины, по которым это происходит. Одним из способов получения мелкозернистых структур является быстрое твердение расплава, которое используют при литье стоматологических золотых сплавов в литейные формы, разогретые до более низких температур по сравнению с температурой плавления сплава. Альтернативным способом получения мелкозернистых структур является обеспечение множества центров кристаллизации. Это можно получить добавкой иридия к стоматологическим литейным сплавам на основе золота. Иридий создает множество центров кристаллизации и, тем самым, позволяет ограничить рост зерен.

Детальное изучение структуры металлов, а именно, размеров кристаллов, их формы и состава, исключительно важно для выяснения их свойств и технологии получения. Некоторые представления о структуре металлов может дать изучение металлических поверхностей под электронным микроскопом в отраженном свете.

Свет отражается от полированной металлической поверхности, и характер отражения будет зависеть от наличия на ней неровностей, приводящих к его рассеянию.

Химическое воздействие на полированную поверхность металла (называемое *травлением*) также приведет к изменению характера отражения света. Соответствующие химические реактивы воздействуют на определенные области, находящиеся на поверхности металла в зоне повышенного механического напряжения, т.е. на границы зерен, в которых упаковка атомов не полностью упорядочена. Травление приводит к образованию канавок, рассеивающих свет, которые вы-

ладят более темными линиями. Этот эффект схематически изображен на **Рис. 1.5.2** для металла с выраженной однородной структурой зерен. Все зерна обладают приблизительно одинаковыми размерами и формой; такая структура зерен называется *равноосной*. Примером металла с такой структурой зерен служит доэвтектоидная гипозвектоидная нержавеющая сталь, поверхность которой после травления представлена на **Рис. 1.5.3**. Возможны и другие формы и размеры зерен, и очень часто они зависят от вида технологической обработки, используемого при твердении расплава. Например, если расплавленный металл заливать в форму с квадратным или круглым сечением, температура которой будет ниже, чем у расплава, структура затвердевшего металла будет выглядеть так, как показано на **Рис. 1.5.4**, т.е. кристаллы растут от стенок формы к центру.

Многие металлы легко деформируются, особенно, если они находятся в элементарном (т.е. чистом) состоянии. Это позволяет придавать им любую желаемую форму ударами молота, путем проката, прессования или протяжки. Крупные отливки, известные под названием слитков, могут быть превращены в изделия любой требуемой формы, например, в крыло автомобиля, остов лодки или проволоку.

Металл, форма которого была изменена путем деформации, называется *кованым*. Если бы стали изучать под оптическим микроскопом микроструктуру металлической проволоки, то она выглядела бы так, как показано на рисунке **Рис. 1.5.5**. Зерна вытянуты в направлении протяжки и образуют слоистую структуру. Таким образом, изучая микроскопическую структуру металла, можно получить о нем много информации.

СПЛАВЫ

Элементарные или чистые металлы используются редко из-за множества ограничений, связанных с их свойствами. Большинство широко используемых металлов представляют собой смесь двух или более металлических элементов, иногда с добавкой неметаллических компонентов. Обычно эти материалы получают сплавлением элементов при температурах, превышающих их температуру плавления. Такие смеси двух или более металлов называют *сплавами*. Сплавы, состоящие из двух элементов, называют *бинарными* сплавами, а смесь трех элементов — *тройными* (или *трехкомпонентными*) сплавами.

Чаще всего сплав состоит из нескольких отдельных, четко определенных, твердых фаз. Фазой называют *структурно однородную (гомогенную)* часть системы, которая отделена от других частей системы четко определенными физическими границами. Каждая фа-



Рис. 1.5.1. Процесс твердения металла

Полированная протравленная
поверхность

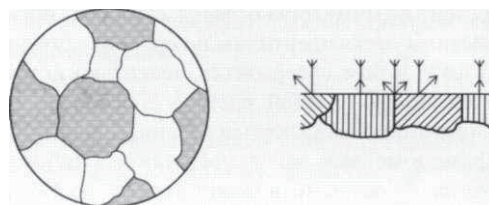


Рис. 1.5.2. Отражение падающего света от протравленной поверхности металла

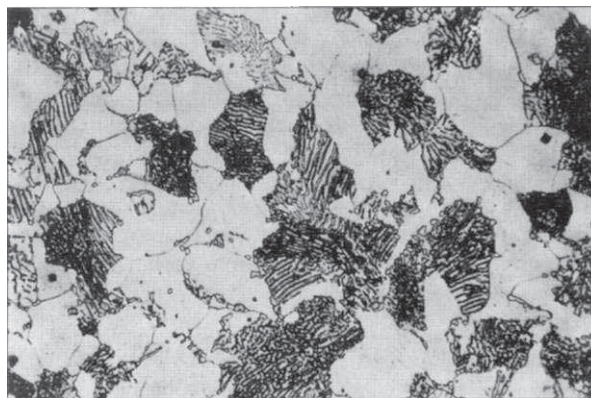
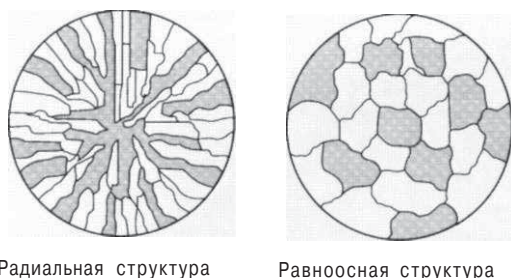


Рис. 1.5.3. Зернистая структура гипозвектоидной нержавеющей стали

за будет иметь свою собственную, отчетливо выраженную структуру, и связанные с ней свойства.

В обиходе, чаще всего упоминаются такие фазы, как газ, жидкость и твердое вещество, поскольку они заметно отличаются друг от друга. Вещество может состоять из нескольких фаз. Например, воду можно рассматривать как однофазную структуру, в то время, как в смесь воды и масла будут входить две фазы. Песок мож-



Радиальная структура

Равноосная структура

Рис. 1.5.4. Зернистая структура в зависимости от условий твердения сплава

но рассматривать как однофазную систему, даже если он состоит из множества отдельных частиц, поскольку все частицы песка идентичны по составу и структуре.

В фазе может содержаться несколько компонентов, например, солевой раствор состоит из воды и растворенного в ней хлорида натрия. Аналогично этому, фазы в металле могут представлять собой смеси металлов. В состав меди может входить до 40% цинка без разрушения ее кубической гранецентрированной (КГЦ) решетки. Такие структуры называют *твердыми растворами*, и эти структуры соответствуют ряду специальных условий (см. ниже).

ТВЕРДЫЕ ФАЗЫ

При смешивании двух разных металлических элементов, полученный материал может быть как однофазным, так и многофазным сплавом. Сплав, который из них образуется, зависит от растворимости одного элемента в другом, и это определяется кристаллической природой элементов, а также их относительными размерами.

В сплавах могут образовываться фазы трех разных видов: чистый металл (механическая смесь фаз чистых металлов, входящих в сплав), твердый раствор или интерметаллическое соединение. Последние два вида фаз (твердый раствор и интерметаллическое соединение) требуют более подробного описания.

Твердые растворы

Твердый раствор — это смесь элементов на атомном уровне, аналогичная смеси жидкостей, растворимых одна в другой. Существует два типа твердых растворов: твердые растворы замещения и твердые растворы внедрения.

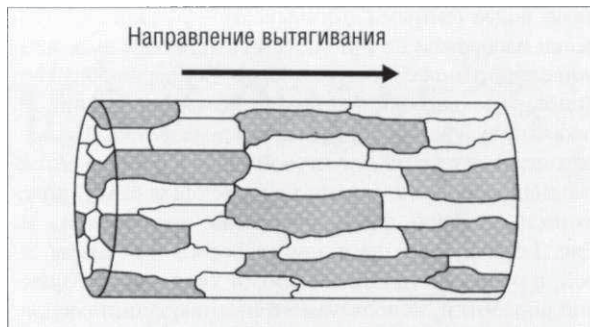


Рис. 1.5.5. Вытянутые кристаллические зерна в структуре металлической проволоки, полученные в результате протяжки

Твердые растворы замещения

Если атомы растворенного элемента могут непосредственно заместить атомы растворителя в соответствующей ему кристаллической решетке, то в таких случаях образуется твердый раствор этих двух элементов. Образование такого твердого раствора возможно при следующих условиях:

- атомы имеют одинаковую валентность;
- атомы образуют одинаковую кристаллическую структуру (например, КГЦ решетку);
- размеры атомов отличаются друг от друга не более чем на 15%.

Пример такой системы, используемой в стоматологии, является сплав золота и меди (**Рис. 1.5.6**).

Добавление любого количества меди в золото во всех случаях приведет к образованию твердого раствора. Таким образом, твердые растворы замещения можно получить во всем диапазоне от 100% золота до 100% меди. Такое возможно потому, что оба этих металла отвечают всем трем приведенным выше условиям (**Таблица 1.5.1**).

Другими металлами, способными образовывать с золотом твердые растворы замещения, являются платина (размер атомов = 2,775 Å), палладий (2,750 Å), и серебро (2,888 Å), имеющие КГЦ кристаллическую структуру.

Твердые растворы внедрения

Как уже понятно из названия, твердые растворы внедрения образуются в тех случаях, когда атомы растворимого вещества способны проникнуть в пространство между атомами растворителя. Для того чтобы это произошло, атомы растворимого элемента должны быть намного меньше атомов растворителя. Практически диаметр атома растворимого элемента должен составлять менее 60% диаметра

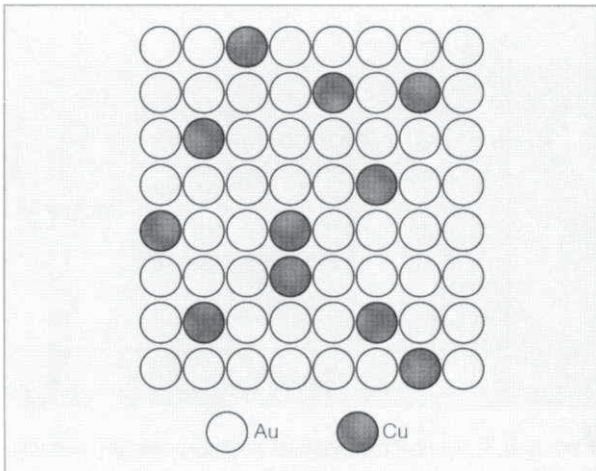


Рис. 1.5.6. Схематичное представление структуры твердого раствора замещения

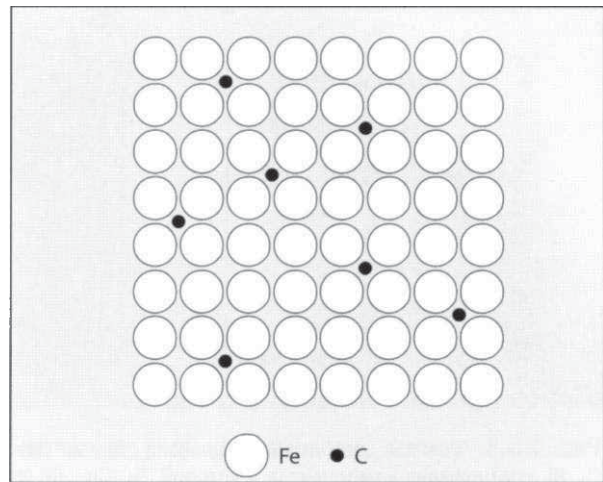


Рис. 1.5.7. Схематичное представление структуры твердого раствора внедрения

Таблица 1.5.1 Свойства золота и меди

Элемент	Диаметр атома (А)	Кристал- лическая структура	Валент- ность
Аи	2.882	КГЦ	1 или 3
Си	2.556	КГЦ	1 или 2

атома растворителя. Примером твердого раствора внедрения может служить сталь, содержащая небольшое количество углерода, проникшего в свободные пространства кристаллической решетки железа (Рис. 1.5.7).

Пространство для внедрения атомов другого элемента весьма ограничено, поэтому в результате включения в структуру дополнительных атомов может наблюдаться искажение (искривление) решетки. Другими элементами, способными легко образовывать твердые растворы внедрения, являются водород, азот и бор.

Интерметаллические соединения

Интерметаллическое соединение образуется в том случае, когда два или большее число металлов при смешивании образуют соединение в определенном или стехиометрическом соотношении. Примером металлов, способных образовывать стехиометрические соединения, являются некоторые фазы в сплавах, используемых для изготовления стоматологических

амальгам: в сплаве для амальгамы могут содержаться фазы $\text{Ag} - \text{Sn}$ (Ag_3Sn), а также, фазы $\text{Cu} - \text{Sn}$ (Cu_6Sn_5).

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ

Сплав может состоять из большого количества разных фаз, образование которых зависит от его состава и температуры плавления. Был разработан графический способ изображения процесса образования фаз, известный под названием «фазовая диаграмма состояния». На такой диаграмме отображены все фазы (включая жидкую), присутствующие при определенной температуре в сплаве данного состава.

Твердые растворы

Простейшими для нашего понимания фазовыми диаграммами являются бинарные диаграммы состояния. Примером такой фазовой диаграммы является простая система, представленная на Рис. 1.5.8. Эта фазовая диаграмма составлена для двух элементов — меди и никеля, по вертикальной оси отложена температура, а по горизонтальной — состав смеси. Медь и никель схожи по своим свойствам, поэтому они могут с легкостью замещать друг друга в кристаллической решетке, и образовывать типичные твердые растворы замещения. Таким образом, при постепенном переходе состава от чистой меди к чистому никелю, будет образовываться всего одна фаза.

Хотя некоторые полагают, что температура плавления такого сплава будет находиться где-то между темпе-

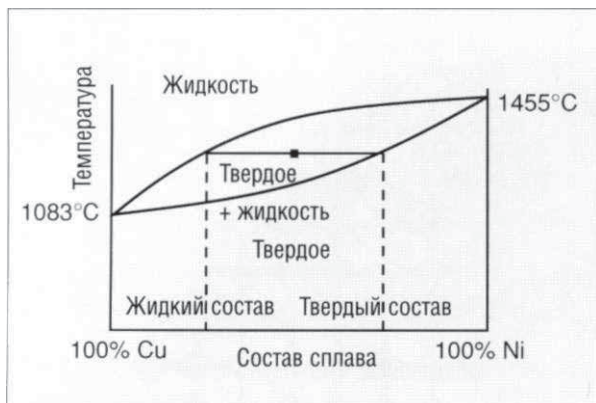


Рис. 1.5.8. Фазовая диаграмма равновесия для системы Cu-Ni, соотношение компонентов в которой 50 Cu : 50 Ni при 1300°C дает составы, обогащенные медью в жидком расплаве и обогащенные никелем — в твердом состоянии

ратурами плавления чистой меди и чистого никеля, на самом деле это не так. Сразу сложно понять, почему на диаграмме появляется область, в которой присутствуют одновременно жидкий расплав и твердая фаза. Линия, которая отделяет область только жидкой фазы от области, состоящей из жидкости и твердой фазы, называется *ликвидусом* или *линией ликвидуса*, а линия, отделяющая смесь жидкости и твердого от области, в которой присутствует только твердая фаза, известна под названием *солидуса* или *линией солидуса*.

При твердении чистого металла, переход от жидкого в твердое состояние происходит при вполне определенной температуре; такой температурой является характеризующая физические свойства данного металла температура плавления. Если для чистого металла построить кривую в координатах температура — время, она будет иметь вид, представленный на **Рис. 1.5.9**.

Протяженность плато на кривой соответствует периоду, в течение которого происходит твердение металла, а линии ликвидус и солидус совместились в одной точке. Причиной образования плато является высвобождение энергии (в форме тепла) при твердении материала, которая поддерживает постоянную температуру металла при его твердении. Эта энергия называется *скрытой теплотой плавления*.

При смешивании двух металлов для получения сплава, кривая охлаждения выглядит иначе (**Рис. 1.5.10**), поскольку твердение сплава происходит не при одной температуре, а в определенном температурном интервале. Ликвидус и солидус становятся отдельными точками на кривой охлаждения (**Рис. 1.5.10**).

Причина расширения интервала температур, в котором происходит переход от твердого состояния к жидкому в сплаве меди и никеля, заключается в том, что атомы этих металлов не являются идентичными.



Рис. 1.5.9. Кривая охлаждения расплава чистого металла



Рис. 1.5.10. Кривая охлаждения сплава

Следовательно, в области, находящейся между разными температурами плавления этих двух металлов, остается жидкий расплав, обогащенный медью, имеющий более низкую точку плавления, и появляется твердая фаза, обогащенная никелем с более высокой точкой плавления. В данной температурной области эти фазы представляют собой самые стабильные соединения.

Например, для состава, содержащего 50% меди и 50% никеля, при температуре 1300°C, в твердом никеле может содержаться не более 37 массовых процентов меди. Следовательно, любые лишние атомы меди, выходящие за пределы уровня 37%, переходят в жидкое состояние и смешиваются с оставшимся никелем. Такая смесь твердого и жидкости обладает более низкой свободной энергией, чем однофазное состояние.

Положение линий солидус и ликвидус связано с пределами растворимости, и на этом основано построение фазовых диаграмм. Вычерчивая для разных



Рис. 1.5.11. Построение фазовой диаграммы

композиций по эмпирическим данным серию кривых охлаждения, представленных на Рис. 1.5.11, можно построить фазовую диаграмму, схематически представленную на Рис. 1.5.8. По мере снижения температуры состава 50 : 50 (50% меди и 50% никеля), растворимость меди в никеле повышается, и это будет продолжаться до температуры $\sim 1220^\circ\text{C}$. При этой температуре вся имеющаяся медь растворится в никеле с образованием однофазного твердого раствора, обладающего наиболее стабильной структурой.

Частичная растворимость в твердом состоянии

Чаше бывает так, что компоненты материалов не обладают достаточной растворимостью для того, чтобы образовать абсолютные твердые растворы. Примерами таких компонентов являются медь и серебро, отличающиеся размерами атомов, и поэтому способные только к частичному растворению друг в друге.

Фазовая диаграмма для этой системы представлена на Рис. 1.5.12. Для большинства соотношений между медью и серебром, материал будет состоять из двух фаз, одной — обогащенной серебром, и другой — медью; для удобства назовем их α -фазой и β -фазой, соответственно, α -фаза состоит, главным образом, из серебра с небольшой добавкой растворенной в нем меди, в то время, как (β -фаза — из меди с небольшим количеством растворенного в ней серебра).

При низких концентрациях меди в композиции серебро-медь, вся присутствующая медь растворится в серебре, при этом образуется *только одна фаза*. Максимальная растворимость меди в серебре составляет 8,8 массовых процентов при температуре 780°C .



Рис. 1.5.12. Фазовая диаграмма равновесия для системы Ag-Cu

При понижении температуры растворимость меди в серебре также значительно понижается, и избыток меди как бы выпадает в осадок, образуя вторую, β -фазу.

Аналогично поведет себя серебро при его низкой концентрации в составе сплава серебро-медь. В этом случае ограниченная растворимость серебра в меди также приведет к образованию двухфазной структуры.

Интересной и важной частью фазовой диаграммы системы Ag — Cu является снижение температуры ликвидуса при получении композиции, состоящей из 72 частей серебра и 28 частей меди (72Ag:28Cu). При температуре 780°C сплав будет состоять из трех фаз: жидкой фазы, α -фазы и β -фазы. Эта точка называется точкой *эвтектики* или *эвтектической точкой*, а температура, при которой существуют все три фазы — температурой *эвтектики* или *эвтектической температурой*. Подобные композиции называются *эвтектическими составами*, или сплавом *эвтектического состава*.

При охлаждении жидкости эвтектического состава, она сразу же превращается в две твердые фазы, без образования промежуточной смеси *жидкости с твердым* — того, что наблюдается у сплавов неэвтектического состава. Это свойство некоторых систем сплавов можно использовать для образования материалов с низкой температурой плавления, например, припоев.

Аналогично тому, как при эвтектической температуре из одной жидкой фазы образуются две твердые фазы, такие же превращения (образование двух фаз из одной) могут наблюдаться и в твердом состоянии.

Примером такого превращения служит система Fe — C, фазовая диаграмма которой представлена на Рис. 1.5.13. Для композиции 0,8C : 99,2Fe, при температуре 723°C твердый раствор, γ -фаза, переходит в твердый раствор углерода в железе, α -фазу, и карбид железа, Fe_3C . Такой переход называется *эвтектической реакцией*.

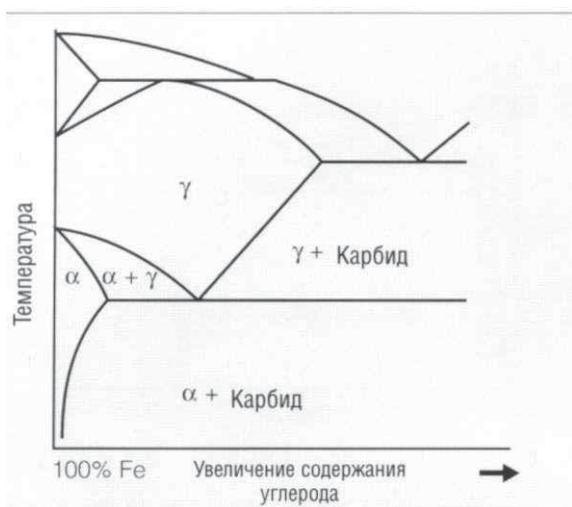


Рисунок 1.5.13 Фазовая диаграмма равновесия для системы Fe-C



Рисунок 1.5.14 Микрофотография под сканирующим электронным микроскопом дендритной структуры сплава Co-Cr

цией, и отличается от эвтектики тем, что все три фазы существуют в твердом виде.

Фазовые превращения или фазовые переходы, подобные описанному выше, играют важнейшую роль в образовании микроструктуры, которая, в свою очередь, определяет свойства сплава. Следует отметить, что существуют и другие виды фазовых переходов.

НЕРАВНОВЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ

Следует подчеркнуть то, что все описанные выше фазовые диаграммы представляют собой *диаграммы фазового равновесия*. Для того чтобы материал мог иметь фазовую структуру, представленную на приведенных

выше диаграммах, его необходимо выдержать при заданной температуре в течение длительного времени. На практике же скорости твердения и охлаждения сплава не позволяют образовываться равновесным фазовым структурам.

Как было отмечено выше, для состава, содержащего 50% меди и 50% никеля (50Cu:50Ni), при температуре 1300°C одновременно существуют две фазы — жидкая фаза, обогащенная медью, и твердая, состоящая из 63% никеля и 37% меди (63Ni:37Cu). При быстром охлаждении эти жидкая и твердая фаза не смогут быстро перестроить свой состав, поэтому останется какая-то часть твердой фазы, обогащенной никелем. По мере твердения материала, в первую очередь, будут выкристаллизовываться составы с большим содержанием никеля, а за ними начнет твердеть оставшаяся жидкость, и эта часть материала будет богата медью. Образовавшаяся твердая структура будет состоять из множества кристаллов различного состава в очень широком диапазоне, но все в той же фазе. Образование твердого сплава неоднородного состава называется *композиционной сегрегацией*.

В системах с несколькими фазами в первую очередь начнет твердеть та фаза, которая обладает самой высокой температурой плавления, а за ней — фазы с более низкими температурами плавления. По мере твердения самой первой фазы она будет стремиться образовать решетку с определенной структурой, известной под названием *дендритной* структуры. На Рис. 1.5.14 представлена снятая в растровом электронном микроскопе дендритная структура Co-Cr (кобальт-хромового) сплава.

От композиционной сегрегации можно избавиться, и, по крайней мере, ее снизить, путем повторного нагрева сплава до температуры чуть более низкой, чем температура солидуса, и выдержки сплава при этой температуре в течение определенного времени.

Процесс такой термической обработки сплава известен под названием *отжига*. Если мы захотим получить композицию однородного (гомогенного) состава, то отжиг, требуемый для его достижения, называют *гомогенным отжигом*.

Клиническое значение

В стоматологии должны использоваться не чистые металлы, а металлические сплавы, которым можно придавать наилучшие механические свойства.

Глава 1.6

СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ

ВВЕДЕНИЕ

Пластмассы и резина, как их называют в повседневном обиходе, объединены одним общим свойством — они являются *полимерами*. Полимеры — это молекулы с длинной цепью, состоящей из множества повторяющихся элементов, строение которых подробно описано в главе 1.3. Полимеры не изобретены в двадцатом веке — фактически, по возрасту, они старше человечества, и в той или иной форме являются основной составляющей любой живой материи, будь то растение или животное. Примерами полимеров натурального или природного происхождения являются агар, целлюлоза, ДНК, протеины, натуральный каучук, коллаген и шелк.

Однако, лишь недавно мы стали понимать строение полимеров и разработали методы их производства. Примерами синтетических полимеров, широко используемых в быту, являются поливинилхлорид, полиэтилен, нейлон и полистирол.

Сначала считалось, что синтетические полимеры станут искусственными заменителями таких натуральных полимеров, как шелк и каучук. В настоящее время может быть выпущено множество самых разных видов синтетических полимеров, которые смогут найти применение практически в любой сфере жизнедеятельности человека, и позволят удовлетворить такие потребности, о которых раньше невозможно было даже предположить. В качестве примера можно привести материалы медицинского назначения, такие как мембраны для диализа и оксигенации, стоматологические пломбировочные материалы.

Исходным материалом для получения полимера является *мономер*. Такие материалы, как полиэтилен, состоят из многократно повторяющихся групп CH_2 , соединенных вместе и образующих длинную цепь (**Рис. 1.6.1а**). Мономер, из которого получен данный полимер, называется этиленом (**Рис. 1.6.1б**).

Полимером, похожим по структуре на полиэтилен, является полипропилен. Он образуется при соединении молекул пропилена (**Рис. 1.6.2а**). Пропилен отличается от этилена наличием метильной группы (CH_3), замещающей один из атомов водорода, и при его полимеризации образуется полипропилен (**Рис. 1.6.2б**).

Строение полипропилена несколько сложнее по сравнению с полиэтиленом, при этом расположение метильных групп может быть разным, так как:

- все они могут находиться по одну сторону цепи (изотактические полимеры);
- они могут равномерно располагаться по разным сторонам цепи (синдиотактические полимеры);
- их расположение может быть хаотическим (атактические полимеры).

Ряд полимеров, основанных на мономерах группы винила, представлен в **Таблице 1.6.1**.

Следует отметить, что химические способы получения разных полимеров существенно отличаются друг от друга, и переход от одной формы вещества к другой не настолько прост, насколько это кажется на первый взгляд. У каждого полимера имеются свои собственные характеризующие его элементарные звенья, подобно отпечаткам пальцев, и эти звенья яв-

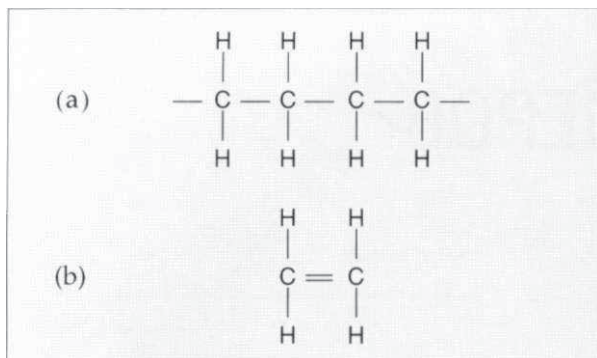


Рис. 1.6.1. Полиэтилен (а), полученный из этилена (б)

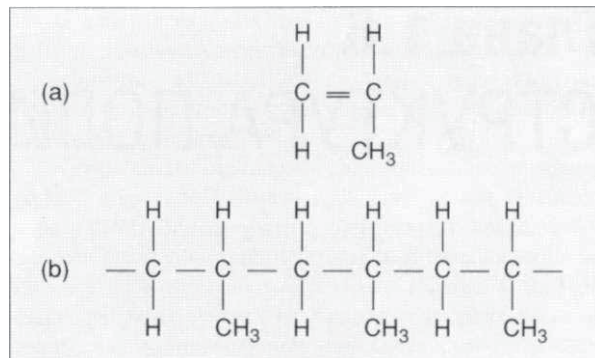


Рис. 1.6.2. Полимеризация пропилена (а) дает полипропилен (б)

Таблица 1.6.1 Примеры мономеров и полимеров на их основе

Наименование	Мономер	Полимер
Поливинилхлорид	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$	$\text{—CH}_2\text{—CHCl—CH}_2\text{—CHCl—CH}_2\text{—CHCl—CH}_2\text{—CHCl—}$
ПТФЭ (политетрафторэтилен или фторопласт)	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$	$\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—}$
Полиакриловая кислота	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	$\text{—CH}_2\text{—CH(CH}_3\text{)—CH}_2\text{—CH(CH}_3\text{)—CH}_2\text{—CH(CH}_3\text{)—CH}_2\text{—CH(CH}_3\text{)—}$
Полиакриловая кислота	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOH}$	$\text{—CH}_2\text{—CH(COOH)—CH}_2\text{—CH(COOH)—CH}_2\text{—CH(COOH)—CH}_2\text{—CH(COOH)—}$
Полиметилметакрилат	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOCH}_3$	$\text{—CH}_2\text{—CH(COOCH}_3\text{)—CH}_2\text{—CH(COOCH}_3\text{)—CH}_2\text{—CH(COOCH}_3\text{)—CH}_2\text{—CH(COOCH}_3\text{)—}$

ляются основой широкого разнообразия свойств полимеров.

Самыми распространенными полимерами являются те, которые состоят из органических соединений

углерода, но полимеры могут состоять и из неорганических соединений, основой которых является диоксид кремния (SiO_2).

Кремний, будучи четырехвалентным, как и угле-

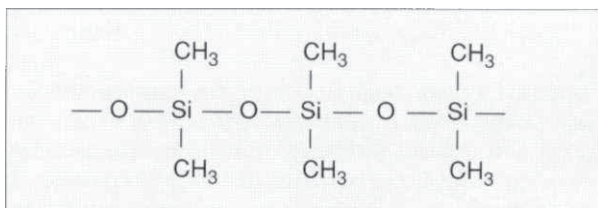


Рис. 1.6.3. Структурная формула полидиметилсилоксана

род, способен образовывать основную цепь полимерного соединения, в которую он входит вместе с кислородом. Примером кремнийорганического полимера является полидиметилсилоксан (Рис. 1.6.3). Если полимер образуется из мономеров одного вида, то его называют *гомополимером*, а если в состав полимера входят мономеров разного вида, то он называется *гетерополимером*.

МЕХАНИЗМЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Общим для всех мономеров, представленных в *Таблице 1.6.1*, является наличие двойной связи, которая раскрывается, позволяя мономеру соединиться с соседним мономером. Процесс получения полимеров из мономеров называется *полимеризацией*. Существует два возможных пути полимеризации: *аддитивный** и *конденсационный*.

Аддитивная полимеризация

Аддитивная полимеризация — это такое явление, когда в результате реакции между двумя молекулами образуется большая молекула без выделения побочного низкомолекулярного продукта (например, воды). Если реакция происходит между одинаковыми молекулами, то образуется *гомополимер*; если между разными — *гетерополимер*.

Такая реакция характерна для винильных соединений, которые являются реакционноспособными неорганическими соединениями, содержащими двойные связи углерод — углерод (*Таблица 1.6.1*). Процесс аддитивной полимеризации протекает в 4 этапа:

- активация;
 - иницирование;
 - рост цепи;
 - обрыв цепи.
- В отечественной литературе этот процесс называется *радикальной полимеризацией*

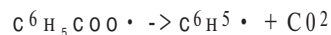
Активация

Полимеризация винильных соединений происходит в присутствии *свободных радикалов* (•). Эти, весьма реакционноспособные атомы или молекулы, имеющие неспаренный электрон. Процесс получения свободных радикалов называется *активацией*. Примером активации является разложение перекисного соединения (пероксида).

В стоматологии чаще всего используется пероксид бензоила. В определенных условиях молекула пероксида бензоила распадается на два свободных радикала:



Последнее соединение может разлагаться с образованием других свободных радикалов:



Такие химические соединения известны под названием *инициаторов* реакции полимеризации. Они способны иницировать полимеризацию винильных мономеров, которая будет описана ниже, и мы их обозначим, как R-.

Однако перед иницированием полимеризации пероксид бензоила необходимо активировать. Активация достигается путем разложения пероксида бензоила. Для разложения этого соединения используются *активаторы*, такие, как:

- *Тепло*. При нагревании выше 65°C происходит разложение пероксида бензоила по реакции, представленной выше. Этот метод используется при изготовлении акриловых полимерных базисов съемных зубных протезов (см. главу 3.2).
- *Химические соединения*. Пероксид бензоила можно активировать путем добавления к нему третичного амина, например, п,п-диметил-р-толуидина (Рис. 1.6.4). Этот метод применяют при холодном отверждении акриловых пластмасс, например, при ремонте базисов съемных зубных протезов, изготовлении временных реставраций, фиксации ортодонтических аппаратов, или изготовлении индивидуальных оттисковых ложек (см. главу 3.2). Этот же метод используют для химического отверждения композитных материалов для пломбирования или восстановления (реставрации) зубов (полимерных композитов). В набор полимерного композита входят основная паста, содержащая третичный амин в качестве активатора, и катализаторная паста, содержащая пероксид бензоила в качестве инициатора (См. главу 2.2).

Свет. Еще одним методом создания свободных радикалов является активация светом. Этот метод используется при изготовлении реставраций из

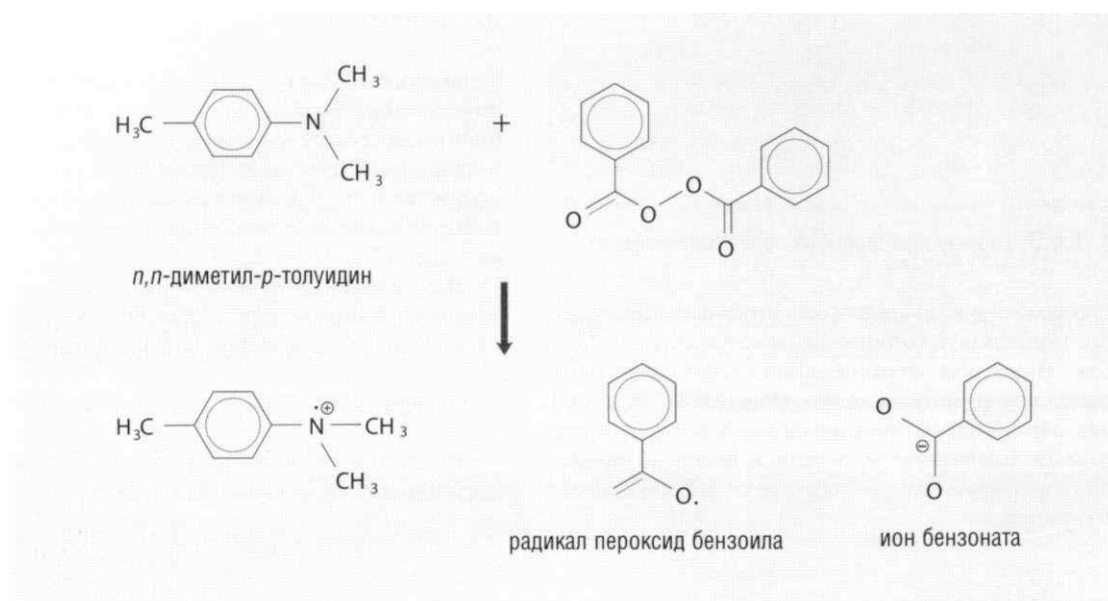


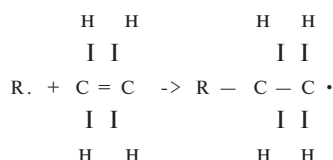
Рис. 1.6.4. Активация (разложение на свободные радикалы) пероксида бензоила третичным амином

светоотверждаемых композитов. Метод основан на использовании ультрафиолетового или видимого света в качестве активатора реакции полимеризации. В таких случаях для инициирования реакции полимеризации применяют другие инициаторы, а не пероксид бензоила.

Другими формами получения свободных радикалов являются: использование ультрафиолетового света в сочетании с метиловым эфиром бензойной кислоты, использование видимого света в сочетании с α-дикетоном и амином (см. главу 2.2).

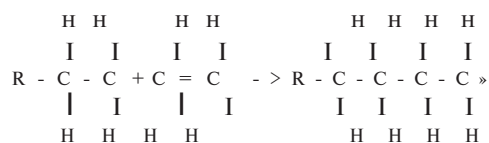
Инициирование

Свободные радикалы вступают в реакцию с мономером, например, с этиленом, и начинается полимеризация по реакции, представленной ниже:



Рост цепи

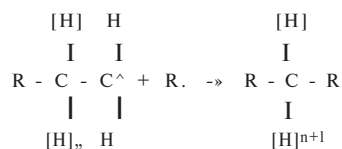
Свободным радикалом становится мономер, который в свою очередь, вступает в реакцию с другим мономером:



Повторение этого процесса снова и снова приводит к росту полимерной цепи. Этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока растущие цепи не столкнутся между собой или пока все свободные радикалы не вступят в химическую реакцию.

Обрыв цепи

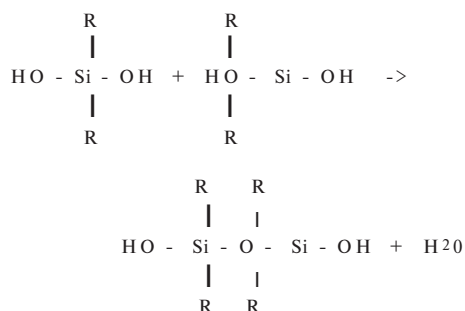
Свободные радикалы могут вступить в реакцию с образованием стабильной нейтральной молекулы:



Поскольку число p может меняться от одной цепи полимера к другой, в результате образуется широкий диапазон молекул с цепями разной длины. В большинстве случаев в смеси будет содержаться некоторое количество непрореагировавшего мономера и некоторое количество олигомеров, состоящих всего из нескольких повторяющихся звеньев.

Конденсационная полимеризация

Конденсационная полимеризация происходит в тех случаях, когда в результате реакции между двумя молекулами (обычно разнородными) образуется большая молекула с выделением побочного низкомолекулярного продукта (часто, но не всегда, последним бывают молекулы воды). В данном случае присутствие мономеров с двойной связью углерод — углерод не является обязательным. Ниже приведен пример кремнийорганического соединения, в котором неорганический полимер образовался по реакции конденсации силанолов:



В этом случае R является органическим радикалом, например, металльной группой CH_3 , а побочным продуктом реакции полимеризации — вода.

СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Молекулярная масса

Молекулярная масса полимера равна числу повторяющихся элементарных звеньев (т.е. *степени полимеризации*), умноженному на молекулярную массу элементарного звена. Как при аддитивной, так и при конденсационной полимеризации, длина цепи определяется чисто случайными факторами, поэтому не все цепи будут иметь одинаковую длину, то есть, в веществе будут присутствовать цепи с разными длинами. Таким образом, молекулярная масса может быть представлена только усредненным значением.

Существует ряд способов, с помощью которых можно определить молекулярную массу полимера. Два основных способа определения молекулярной массы полимера называются «*средняя числовая молекулярная масса*», $M^{\text{ч}}$, и «*средняя взвешенная молекулярная масса*», $M^{\text{в}}$.

Средняя числовая молекулярная масса, $M^{\text{ч}}$

Для определения средней числовой молекулярной массы $M^{\text{ч}}$ подсчитывают число молекул в образце из-



Рис. 1.6.5. Пример типичной кривой молекулярно-массового распределения полимера

вестной массы. Значение числовой средней молекулярной массы рассчитывают по формуле:

$$M = \sum Z_i \cdot M_i / \sum Z_i$$

Средняя взвешенная молекулярная масса, $M^{\text{в}}$

Для определения средней взвешенной молекулярной массы $M^{\text{в}}$ определяют массу каждой молекулы в образце общей массы. Значение средней взвешенной молекулярной массы рассчитывают по формуле:

Разница между определениями молекулярных масс при типичном их распределении в полимере представлена на Рис. 1.6.5. На определение молекулярной массы $M^{\text{в}}$ влияет присутствие полимеров с высокой молекулярной массой, в то время, как молекулярная масса $M^{\text{ч}}$ чувствительна к присутствию полимеров с низкой молекулярной массой. Например, если смешать в равных количествах два полимера А и В, с массами молекул $M^{\text{а}}=10000$ и $M^{\text{б}}=100000$, то $M^{\text{в}}$:

$$M^{\text{в}} = (w^{\text{а}} \times M^{\text{а}} + w^{\text{б}} \times M^{\text{б}}) / (w^{\text{а}} + w^{\text{б}}),$$

где $w^{\text{а}}$ и $w^{\text{б}}$ — это масса полимеров А и В.

В этом случае количество (общая масса) полимера А равна количеству (общей массе) полимера В, то есть $w^{\text{а}}$ и $w^{\text{б}}$ равны $1/2W$. Так как $M^{\text{а}}=10000$ и $M^{\text{б}}=100000$, то среднюю взвешенную молекулярную массу, $M^{\text{в}}$, рассчитывают следующим образом:

$$M^{\text{в}} = (1/2W \times 10000 + 1/2W \times 100000) / W = 55000$$



Рис. 1.6.6. Разветвленный полиэтилен

Среднюю числовую молекулярную массу, M_n , соответственно, рассчитывают таким образом:

$$M_n = (p^a \cdot M^a + p^b \cdot M^b) / (p^a + p^b),$$

где p^a и p^b — число молекул с молекулярной массой M^a и M^b . В данном случае, $p^a = 10$, а $p^b = 1$

Таким образом,

$$M_n = 10 \times 10000 + 1 \times 100000 / 11$$

$$= 18200$$

Молекулярная масса полимера представляет особую важность для объяснения различий между физическими свойствами разных полимеров. Например, прочность при растяжении и удлинение, требуемые для разрыва полимерного материала, резко возрастают для некоторых полимеров, молекулярная масса которых находится в пределах от 50000 до 200000. Однако, улучшение физических свойств материала за счет увеличения молекулярной массы сопровождается быстрым увеличением вязкости расплава, что ведет к повышению температуры стеклования, и затрудняет технологическую переработку полимеров.

Конфигурации цепи

Полимерные цепи удерживаются за счет вторичных связей (создаваемых силами Ван дер Ваальса), а при достаточной длине цепей — за счет переплетения. Чем выше молекулярная масса полимера, тем сильнее будут переплетены между собой полимерные цепи, тем

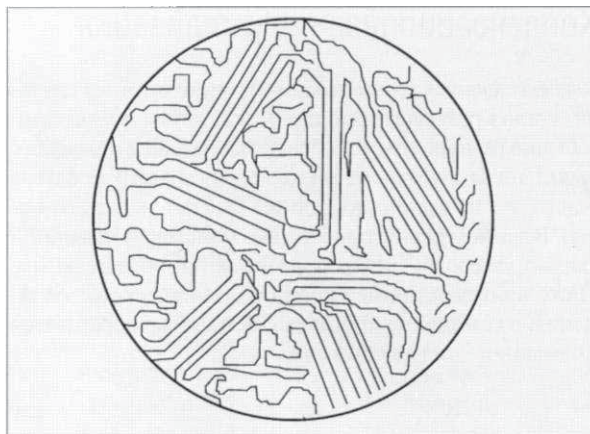


Рис. 1.6.7. Частично кристаллизованный полимер

выше будут жесткость и прочность полимерного материала.

У таких полимерных материалов, как полиэтилен, обладающих линейной конфигурацией цепи, слабая связь между цепями может быть легко разорвана при нагревании полимера. Как только начинают нагревать материал, цепи будут скользить относительно друг друга, полимер начнет размягчаться и легко деформироваться. При охлаждении связи восстанавливаются, и полимер снова становится твердым. При этом он сохраняет ту форму, которую приобрел при повышенной температуре.

Температура, при которой происходит пластическое размягчение материала за счет передвижения молекул, называется *температурой стеклования материала* (T_g). Такое поведение полимеров напоминает поведение неорганических стекол, однако у первых температура стеклования значительно ниже, чем у последних (см. главу 1.4).

Полимеры, которые могут размягчаться и которым при нагревании выше температуры стеклования можно придать нужную форму, называются *термопластичными полимерами*. Примерами термопластичных полимеров являются полистирол, полиметилметакрилат и полиэтилен.

У многих полимеров цепи макромолекул не имеют такого линейного строения, как у полиэтилена. К тому же и полиэтилен, цепи молекул которого фактически построены из метильных групп, на самом деле имеет нелинейное строение, поскольку в процессе полимеризации могут возникнуть разветвления цепи (Рис. 1.6.6). Эти разветвления делают структуру полимера объемной, что препятствует свободному перемещению цепей относительно друг друга даже при нагревании материала, следовательно, полиэтилен может сохранять свои свойства при достаточно высокой тем-

пературе, до тех пор, пока не произойдет химическое разрушение структуры полимера.

Полимеры, которые разрушаются при нагревании, не достигая состояния стеклования, называются *терморективными полимерами*.

Кристалличность полимеров

В полимерном материале макромолекулы обычно имеют различные пространственные конфигурации или конформации, они могут быть скручены спиралями и переплетены беспорядочным образом. Иногда, однако, существуют зоны, где молекулы способны располагаться более или менее параллельно друг другу (Рис. 1.6.7). В таких случаях полимер имеет кристаллические участки и проявляет в некоторой степени свойства кристалличности.

Относительное соотношение кристаллических и некристаллических областей в полимере зависит от его химического состава, конфигурации молекул и технологии изготовления материала. Такие полимеры не являются целиком кристаллическими материалами, однако они состоят из большого числа небольших кристаллических участков, близко расположенных по отношению друг к другу в аморфной матрице.

Полиэтилен способен к кристаллизации за счет регулярного и простого строения своей полимерной

цепи. По мере повышения сложности строения молекул полимера (либо в результате разветвления, либо за счет боковых групп крупного размера, которые ограничивают движение цепи), образование в нем кристаллических областей становится все более затруднительным.

Сшивание (образование сетчатой структуры)

Когда цепи полимера соединены с помощью химических связей, его называют *сшитым*. Как уже было отмечено выше, сшивание оказывает выраженное воздействие на свойства полимерного материала: оно позволяет сделать из термопластичного полимера терморективный. Еще более важным является то, что сшивание позволяет превратить жидкий полимер в твердый: этот процесс используют для отверждения многих отливочных материалов.

Температура стеклования силиконовых полимеров ниже комнатной температуры, следовательно, при температурах выше комнатной эти материалы ведут себя подобно жидкости. При сшивании этих полимеров, цепи становятся неспособными передвигаться относительно друг друга, что приводит к образованию твердого материала. Образование частых сшивающих молекулы связей в полиме-

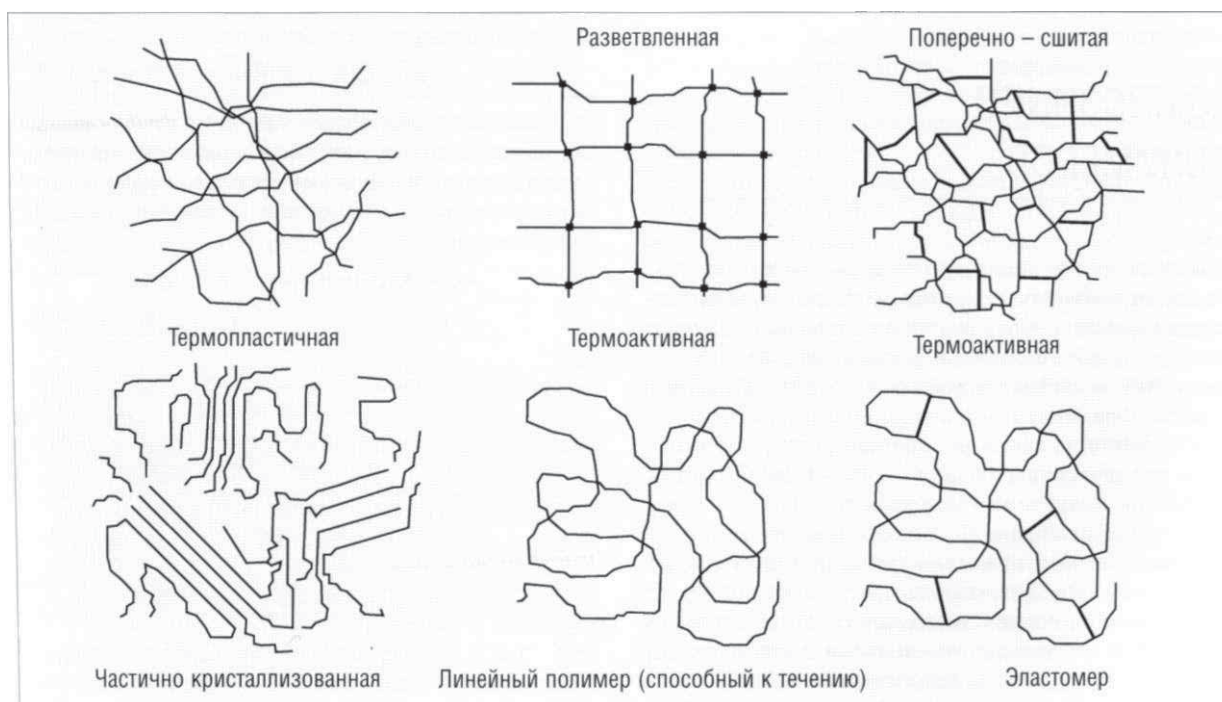


Рис. 1.6.8. Конфигурации полимерных цепей (надмолекулярная структура полимеров)

рах ведет к образованию твердых и хрупких материалов.

Если полимер состоит из особенно длинных и гибких молекулярных цепей, эти молекулы могут быть сшитыми в нескольких точках своей длины. Эти молекулы могут иметь конфигурацию в виде сильно скрученных спиралей, когда они находятся в свободном состоянии, и могут растягиваться на большую длину (за счет распрямления спирали) под действием определенной нагрузки. Когда нагрузку снимают, цепи снова принимают свою спиральную конфигурацию под воздействием сшивающих поперечных связей. Величина растяжения и нагрузка, требуемая для растягивания полимера, зависят от длины его цепей, степени сшивания, и прочности связей.

Материалы, способные растягиваться на значительную длину, иногда в несколько раз превышающую их начальную, называются *эластомерами*. Они обладают следующими отличительными особенностями:

- Этот материал мягкий и имеет низкий модуль упругости (эластичности).
- Проявляет очень высокие деформации при растяжении ($> 100\%$).
- Эти деформации обратимы.
- Материал используют в области температур, превышающих температуру его стеклования.

На Рис. 1.6.8 представлены разные конфигурации цепей (надмолекулярные структуры) полимеров.

КОМПОЗИЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Полимеры редко используются в чистом виде по тем же самым причинам, по которым чистые металлы редко используются по сравнению со сплавами. Вместо использования полимера в чистом виде, проводятся различные модификации их состава для улучшения свойств полимеров.

Об одной из таких модификаций уже упоминалось, когда рассматривалось сшивание полимерных цепей для получения термореактивных полимеров из термопластичных. Поскольку термореактивные полимеры не могут размягчаться и принимать нужную форму, она должна быть придана материалу до проведения сшивания, и это налагает серьезные ограничения на технологию изготовления изделия. Существуют другие технологические методы изготовления полимерных изделий, такие, как смешивание, сополимеризация и получение композитов.

Смешивание

Смешивание — это процесс, наиболее часто используемый для изготовления термопластичных полимеров. Он представляет собой смешивание двух или большего числа полимеров перед тем, как придать полимерному изделию заданную форму. Свойства смешанного полимера обычно находятся где-то посередине между свойствами составляющих его компонентов. Так как смешиваемые полимеры должны обладать *способностью к смешиванию* (то есть, свободно совмещаться друг с другом), их химические составы должны быть схожими. Это налагает ряд ограничений на изменение свойств, которое можно было бы получить путем проведения процесса смешивания.

Сополимеры

Альтернативой смешиванию является процесс, называемый сополимеризацией. *Сополимеризация* — соединение двух полимеров в процессе их совместной полимеризации. Например, если мономер А и мономер В смешать перед полимеризацией, то они будут сополимеризоваться с образованием полимерных цепей, состоящих как из элементарных звеньев А, так и из звеньев В. Последовательность соединения исходных мономеров, образующих полимер, может быть произвольной, и в этом случае будет образовываться *неупорядоченный (атактический) сополимер*, молекулярная цепь которого приведена ниже:



Если мономеры более склонны к самополимеризации, чем к совместной полимеризации, это приведет к образованию *блок-сополимера*, в макромолекулах которого соединены блоки каждого гомополимера:

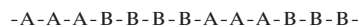


Рис. 1.6.9. Классификация композитных материалов (композитов). (Упрощенная схема по данным Callister WD (1994) Materials science and engineering an introduction. John Wiley&Sons, New York 1994)

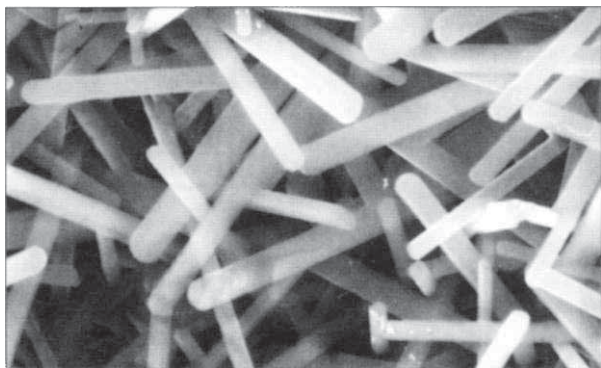


Рис. 1.6.10. Кристаллы фторканзита при большом увеличении

В таких системах можно получать полимеры со свойствами, существенно отличающимися от свойств гомополимеров в отдельности. Например, один исходный полимер может быть совершенно жестким, а другой — очень гибким. Получение блок-сополимера позволит регулировать степень жесткости конечного материала за счет регулирования длины блоков и относительного количества каждого полимера в композиции.

Примером блок-сополимера является АБС (акрилонитрилбутадиенстирол), полученный из смеси трех полимеров. Акрилонитрил и стирол сополимеризуются, образуя стекловидный блок-сополимер, и одновременно бутадиен образует сферические эластомерные глобулы, связанные с жесткой полимерной матрицей. Хотя этот материал имеет более низкую жесткость и сопротивление крепу, чем полистирол, он обладает значительно большей прочностью и упругостью, что позволяет его рассматривать в качестве конструкционного материала для производства корпусов автомобилей.

Пластификаторы

Если вещество с низким молекулярным весом добавить в полимер, то это приведет к снижению температуры стеклования и модуля упругости материала. Эти вещества, называемые пластификаторами, уменьшают силы притяжения между цепями полимеров, благодаря чему цепи становятся более гибкими, и могут скользить относительно друг друга при температурах более низких, чем температура их стеклования. Таким образом, введение пластификатора снижает температуры стеклования материала T_g .

При добавлении достаточного количества пластификатора, хрупкий полимер может превратиться в мягкий, гибкий и вязкий.

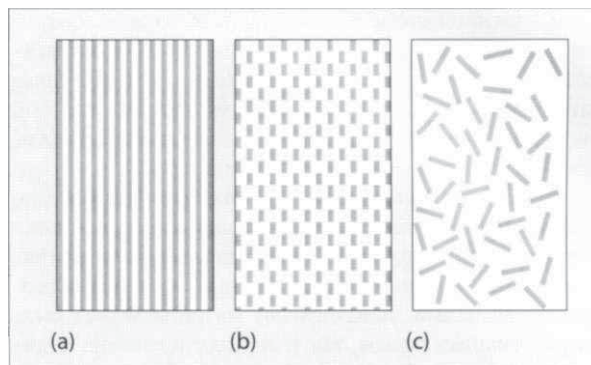


Рис. 1.6.11. Схематичное представления типов армирующих волокон: (а) непрерывные волокна; (б) короткие однонаправленные волокна; (с) беспорядочно расположенные короткие волокна

Обычно пластификаторы добавляют в полимеры для улучшения их текучести (и, следовательно, технологичности), а также для снижения хрупкости материала. В качестве примера можно привести поливинилхлорид, который в чистом виде является очень жестким полимером, однако добавка пластификатора позволяет превратить его в гибкий материал, пригодный для изготовления шлангов.

Основным требованием, которому должен отвечать пластификатор, является его совместимость с полимером, и постоянство действия. Совместимость означает, что пластификатор должен обладать способностью к смешиванию с полимером, и необходимым условием этого является одинаковый порядок сил межмолекулярного взаимодействия в полимере и пластификаторе.

Для того, чтобы пластификатор действовал постоянно и не мог с легкостью выделяться из материала, он должен иметь низкое давление паров и низкую скорость диффузии через полимер.

Примером использования пластификаторов в стоматологии является процесс изготовления мягких подкладок под съемные зубные протезы, при проведении которого дибутилфталат смешивают с полиметил- или полиэтилметакрилатом (См. главу 3.2).

Композиты

Композитом называется комбинация материалов, в которой каждый компонент сохраняет свои индивидуальные физические свойства. Или, что более важно, композит — это материал, состоящий из нескольких фаз, имеющих улучшенные свойства по сравнению со свойствами каждой из фаз в отдельности.

В композитах, состоящих из двух компонентов, выделяют две фазы — *матрицу* и *наполнитель*, при

этом, матрица является тем компонентом, который связывает между собой частицы наполнителя. Прекрасными примерами природных композитов являются эмаль и дентин: они состоят из органической матрицы (коллагена, протенинов, воды) и неорганического наполнителя (гидроксилапатита).

Можно создать великое множество разных по структуре композитов, простейшая классификация которых приведена на схеме, представленной на **Рис. 1.6.9**. У наполненных композитов (с порошкообразными частицами наполнителя) матрица может быть как термопластичным, так и термореактивным полимером. Частицы наполнителя могут быть введены в состав такого композита лишь для снижения его себестоимости, или выполнять какую-то особую роль, например, для придания окраски бесцветному полимеру. Однако чаще, их используют для повышения механической прочности полимерных материалов. Например, включение стекла в состав полимера увеличивает жесткость материала, а в некоторых случаях повышает его механическую прочность. Текучесть эластомерных оттисковых материалов можно регулировать путем введения определенных количеств наполнителя.

Форма и распределение частиц наполнителя играют немаловажную роль в модификации (изменении) свойств полимерных материалов. В полимер можно вводить не только частицы наполнителя, но и волокна или усы (монокристаллические образования). Введение волокон в полимерную матрицу может оказать серьезное влияние на свойства конечного композита. Продуманное армирование полимерной матрицы волокнами приводит к значительному увеличению прочности и жесткости материала, и, в то же самое время, позволяет сохранить его низкий вес. Усы — это очень тонкие кристаллы, обладающие предельно высоким соотношением между своей длиной и диаметром. Примером усов являются кристаллы фторканазита, изображенные на **Рис. 1.6.10**. Типичные значения пределов прочности на растяжение усов и волокон из разных материалов представлены в **Таблице 1.6.2**. Волокна могут быть короткими или длинными, их можно распределить в полимерной матрице самыми разными способами в зависимости от тех свойств, которые требуется получить (**Рис. 1.6.11**).

Примерами полимеров, армированных тканными или сетчатыми материалами, являются слоистые пластики, материалы, составленные из листов, уложенных один на другой, каждый из которых состоит из расположенных в определенном направлении волокон. Такие композиты, (точнее слоистые пластики,

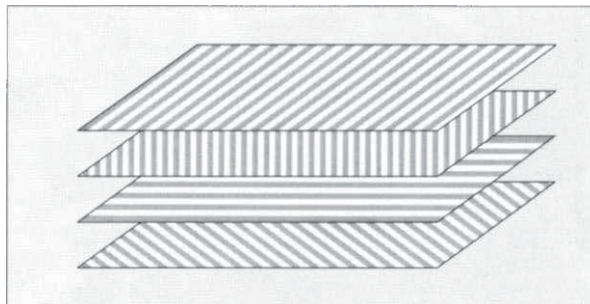


Рис. 1.6.12. Структура армированных слоистых пластиков; тонкие листы армирующих волокон с разным направлением, уложенные друг на друга

таблица 1.6.2 Прочность при растяжении волокон и усов

Материал	Тип	Прочность при растяжении (МПа)
Графит	Усы	20 000
Карбид кремния	Усы	20 000
Оксид алюминия	Усы	14 000 - 28 000
Е-стекло	Волокна	3 500
Углерод	Волокна	1 500 - 5 500
Арамид (Кевлар 49)	Волокна	3 500

например, текстолиты или стеклопластики), обладают высокой прочностью в разных направлениях (**Рис. 1.6.12**).

В стоматологии чаще всего применяются порошкообразные наполнители. Двумя самыми важными областями использования порошкообразных наполнителей являются оттисковые материалы и композиты на полимерной основе для пломбирования или реставрации зубов. Интерес к применению композитов растет, не только в качестве пломбировочных материалов (см. главу 2.2), но и для изготовления полимерных мостовидных протезов, армированных стекловолокном, а также, эндодонтических культевых вкладок (см. главу 2.7).

Клиническое значение

Полимеры - группа материалов многоцелевого назначения. При комнатной температуре они могут быть жидкими и твердыми, хрупкими или эластичными в зависимости от своего химического состава и строения.

Глава 1.7

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

ВВЕДЕНИЕ

При попытке с одинаковым усилием растянуть стальную проволоку или резиновую ленту, можно заметить, что реакция материалов на натяжение будет разной. Стальная проволока не удлинится, в то время как длина резиновой ленты может удвоиться. Следовательно, на приложение одинаковой нагрузки разные материалы реагируют по-разному.

Можно изготовить определенной формы предмет и определить его реакцию на приложение внешней нагрузки, однако собранные данные будут относиться только к этому предмету, и на их основании нельзя предсказать поведение других предметов, изготовленных из того же материала, но имеющих другую форму.

Как же оценить поведение материалов, используемых для разных целей? Очевидно, что здесь необходим объективный стандарт, который позволит сравнивать разные материалы, независимо от их размера и формы. При наличии такого стандарта представится возможность сравнивать свойства разных материалов, и предсказывать поведение изготовленных из них объектов.

Основой для таких объективных стандартов являются показатели, называемые *напряжением* и *деформацией*. С помощью этих двух показателей могут быть представлены механические свойства материалов, поэтому ниже им дается более подробное описание.

НАПРЯЖЕНИЕ И ДЕФОРМАЦИЯ

Для того, чтобы представить себе наглядно напряжение и деформацию, следует рассмотреть натяжение стержня, изготовленного из конкретного материала. Предположим, что на стержень будет действовать *сила растяжения*, или *растягивающая нагрузка*. Под воздействием этой нагрузки стержень растянется (**Рис. 1.7.1**).

Понятно, что если нагрузка будет слишком высокой, то стержень может разрушиться (то есть, разорваться или деформироваться). Нагрузка, при которой произойдет разрушение стержня, является мерой прочности стержня, однако не любого, а того, который имеет определенный размер и изготовлен из конкретного материала. Нагрузка, воздействие которой стержень может выдержать без разрушения, возрастет при увеличении диаметра стержня, и понизится при уменьшении его диаметра.

Длина, на которую вытянется стержень к моменту разрушения, зависит от начальной длины стержня: чем длиннее стержень до начала испытания, тем больше он вытянется. Таким образом, сила и удлинение не являются идеальными способами оценки механических свойств материала. Для того, чтобы преодолеть зависимость результата испытания от размеров испытываемого стержня, были введены такие характеристические параметры, как напряжение



Рис. 1.7.1. Образец материала в виде стержня растягивается в направлении продольной оси

σ , и деформация ϵ , и им даются следующие определения:

Напряжение — это сила, действующая на единицу площади поперечного сечения материала.

Деформация — это изменение размера единицы длины, вызванное приложением силы.

Таким образом, если мы будем растягивать стержень, то есть, приложим к нему силу F вдоль его длины, то напряжение σ может быть описано формулой:

$$\sigma = F/A,$$

где A — площадь поперечного сечения стержня. Единицами измерения напряжения являются ньютоны на кв. метр = Н/м^2 = Паскаль = Па.

В то же самое время, при воздействии на стержень силы F , длина стержня изменится от исходной длины до длины растянутого стержня. Возникшую в результате этого деформацию (относительную) можно описать формулой:

$$\epsilon = (L - L_0)/L_0$$

Этот параметр будет безразмерным, поскольку при его подсчете длину делят на длину.

Существует возможность практически для любого материала измерить растяжение стержня под действием сил разной величины, и построить кривую зависимости относительной деформации от напряжения. Имея такую информацию, можно предсказать величину растяжения в зависимости от приложенной силы (нагрузки) для стержней любой длины и с любой площадью поперечного сечения. Более того, можно сравнить реакцию разных материалов на приложение одинаковых по величине растягивающих нагрузок.

Напряжение и деформация не являются свойствами материала, но они позволяют определить ряд механических свойств, которые без этих характеристических параметров невозможно было бы оценить. На выше приведенном примере напряжение возникло под воздействием продольной нагрузки (то есть, наг-

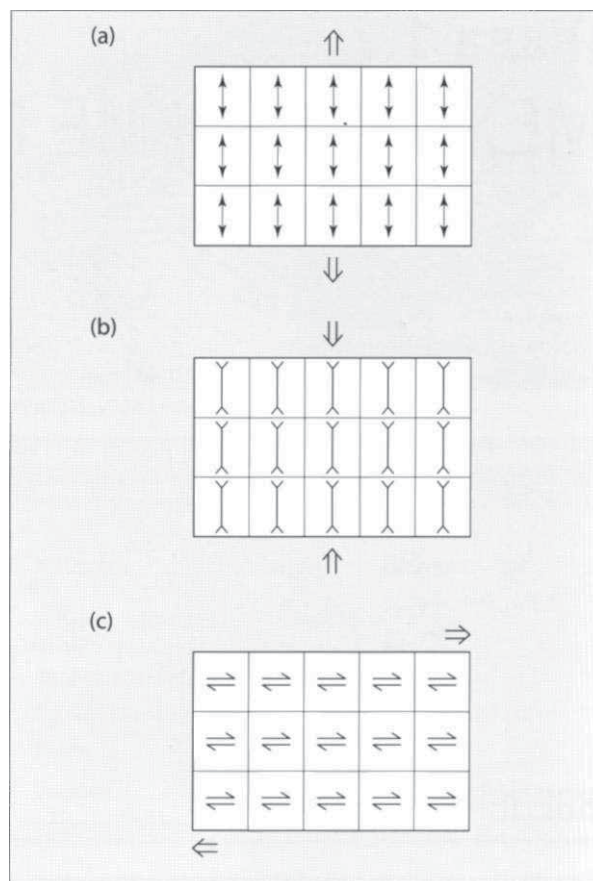


Рис. 1.7.2. Три основных вида напряжений: (а) растяжения; (б) сжатия; (с) сдвига

рузки, действующей вдоль длины стержня), однако на практике направление действия нагрузки может быть любым, и в большинстве случаев на объект будет действовать не одна, а несколько разных по величине нагрузок. Эти нагрузки вызывают возникновение сложных напряжений в образце.

Существует три принципиально разных типа напряжений: напряжения растяжения, сжатия и сдвига. Эти типы напряжений схематически изображены на Рис. 1.7.2.

Клиническое значение

Нагрузка на восстановленный зуб передается через пломбу, что приводит к появлению в восстановительном материале напряжений и деформаций. Если величины этих напряжений и деформаций превышают предельные значения, которые может выдержать данный материал, то в результате может произойти его разрушение.



Рис. 1.7.3. Кривая напряжение-деформация для пластичного (ковкого) металла (σ — предел прочности при растяжении; σ_r — прочность при разрушении; σ_t — предел текучести; $\sigma_{проп}$ — предел пропорциональности)

Определения некоторых механических свойств

Типичная кривая *напряжение — деформация* для металла, подобного латуни (сплав меди с цинком), представлена на Рис. 1.7.3. Эта кривая может быть использована для оценки некоторых свойств материала.

Предел упругости и пластическая деформация

Важнейшей особенностью механического поведения материалов является соотношение между напряжением и деформацией. Из Рис. 1.7.3 следует, что у латуни прямолинейная зависимость между напряжением и деформацией не сохраняется на протяжении всей кривой.

Участок кривой, где зависимость между напряжением и деформацией является линейной, известна под названием *области линейной упругости*. В этой области наблюдается *упругая деформация*. При снятии напряжения в этой области, материал возвращается к своей первоначальной форме.

Место, где кривая начала отклоняться от линейной, является точкой, в которой материал перешел через свой *предел упругости*, и при снятии напряжения останется деформированным, то есть не сохранит свою исходную форму. Это явление называется *пластической деформацией*, а область на графике — *областью пластической деформации*.

Модуль упругости (модуль Юнга)

Если материал находится под действием напряжения, то сначала это напряжение пропорционально деформации, т.е. соотношение *напряжение — деформация* остается постоянным. Иными словами, материал деформируется линейно и упруго. Этот процесс может быть представлен уравнением:

$$\sigma/\epsilon = E$$

Данное уравнение позволяет дать определение другому свойству материала, обозначенному буквой E , а именно, *модулю Юнга*. Модуль Юнга — это постоянная величина, показывающая соотношение между напряжением и деформацией в линейной упругой области. Модуль Юнга является мерой жесткости материала.

Отметим, что жесткость стержня зависит от его формы и размеров, а также от модуля Юнга материала, из которого этот стержень изготовлен.

Так как модуль Юнга получают делением напряжения на деформацию, а относительная деформация является величиной безразмерной, то модуль Юнга имеет ту же размерность, что и напряжение (т.е. может быть выражен в Н/м^2). Значения модуля Юнга часто бывают очень высокими для реально существующих материалов. Для упрощения расчетов, обычно пользуются гигапаскалями (ГПа). Один паскаль равен 1 Н/м^2 , а один гигапаскаль — 10^9 Н/м^2 .

Модуль Юнга часто называют просто *модулем упругости*.

Прочность при разрушении

А теперь можно дать определение *прочности при разрушении* материала, σ_R *прочность при разрушении* — это напряжение, требуемое для разрушения материала.

Предел текучести и условный предел текучести

Напряжение, при котором начинается пластическая деформация, называется *пределом текучести*, σ_t . Практически, эту точку трудно найти, поскольку в данном случае наблюдается скорее постепенный переход, чем быстрое изменение наклона кривой *напряжение — деформация*.

В качестве меры наступления состояния пластической деформации используют понятие *условный предел текучести*. Условным пределом текучести называется напряжение, которому соответствует остаточная деформация, равная 0,2%.

Клиническое значение

Если в какой-либо точке металлической реставрации (например, мостовидного зубного протеза из трех единиц), напряжение растяжения превысит предел текучести, то произойдет необратимая деформация зубного протеза.

Предел прочности на растяжение

Реакция материала на растяжение представлена на Рис. 1.7.3, где показано максимальное напряжение, которое способен выдержать образец. Это напряжение принято называть *пределом прочности материала на растяжение*, $\sigma_{\text{пр}}$, и нередко оно отличается от прочности при разрушении, которая, как уже было отмечено выше, соответствует напряжению в момент разрушения материала.

Пластичность

Величина пластической деформации образца при его разрушении, называется *пластичностью* материала.

Пластичность определяют путем проведения от точки разрушения линии, параллельной прямолинейному участку диаграммы растяжение-деформация. Значение по оси деформации от нулевой точки до точки, в которой эта линия пересечет ось деформации, и будет мерой вязкости материала. Часто ее используют для обозначения *процентного удлинения* материала.

Упругость и жесткость материала

Если согнуть упругую проволоку, а затем отпустить, то она вернется в исходное состояние, при условии, что приложенное напряжение не превышает предел упругости. Возврат проволоки в исходное состояние происходит за счет поглощенной энергии, которая высвобождается при отпуске проволоки. Количество энергии, которое может быть поглощено и затем высвобождено, является показателем способности материала к проявлению пружинистых свойств.

Упругость — это количество энергии, которое может поглотить материал без перехода в состояние постоянной (необратимой) деформации. Эта энергия может быть определена по кривой *напряжение — деформация*, как область, находящаяся под линией пропорционального (линейного) изменения упругости, и рассчитана по формуле:

$$R = P^2/2E,$$

где R — модуль упругости второго рода, P — предел пропорциональности (иначе называемый пределом текучести), E — модуль Юнга.

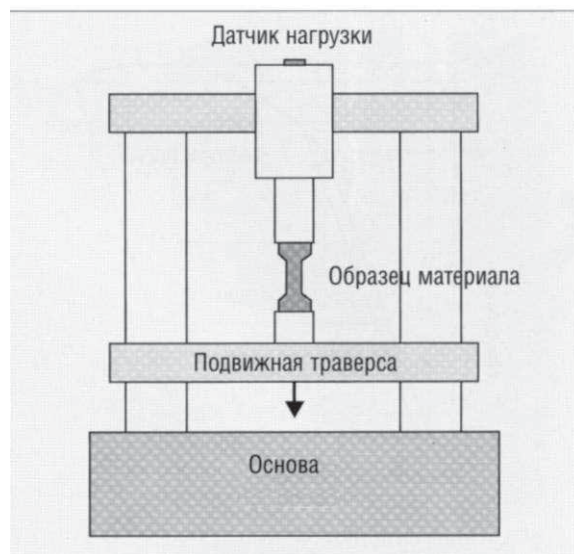


Рис. 1.7.4. Схема испытания образца для определения прочности на растяжение

Единицами измерения этого показателя являются единицы энергии, деленные на единицы объема, Дж/м^3 ($1 \text{ Джoule} = 1 \text{ Н/м}$).

Общее количество энергии, которое может быть поглощено материалом до того, как он разрушится, называется *жесткостью* материала. Жесткость представлена на графике площадью всей области, расположенной под кривой *напряжение — деформация*. Она также выражается в Дж/м^3 .

МЕХАНИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ

Испытание на растяжение

Испытание на растяжение — это относительно простой для понимания и объяснения метод испытания материала, и, возможно, его используют чаще остальных. При проведении этого испытания, образец материала растягивают вдоль продольной оси с помощью растягивающего приспособления испытательной машины (Рис. 1.7.4). Испытание проводят с постоянной скоростью, (т.е. с постоянной скоростью растяжения образца), а нагрузку измеряют с помощью датчика нагрузки. Одновременно с этим измеряют удлинение, соответствующее прикладываемой нагрузке. Удлинение можно измерить несколькими способами, в том числе, по пути движения подвижной траверсы, или путем прикрепления к материалу тензодатчика при очень низких величинах деформации. Напряжение и



Рис. 1.7.5. Вид кривых напряжение-деформация для материалов различного типа. Кривые представлены не в масштабе

соответствующая ему деформация могут быть рассчитаны по приведенным выше формулам. По этим данным можно построить кривую *напряжение — деформация*, а по этой кривой можно определить ряд свойств. Типичные примеры кривых напряжения-деформации для некоторых материалов представлены на Рис. 1.7.5.

Примером пластичного или ковкого материала является мягкая сталь, на графике напряжение-деформация для которой показаны: область линейной упругости, четко определяемая точка предела текучести и высокая степень пластичности материала. И, напротив, на графике такого твердого материала, как гипс, видна только линейная область упругости, а затем происходит разрушение без каких-либо признаков пластической деформации.

Многие пластмассы, такие, как полиметилметакрилат, также являются жесткими материалами, однако они обладают меньшей хрупкостью, чем гипс. Поведение эластомера, примером которого является силиконовый оттисковый материал, очень необычно по сравнению с другими материалами. Оказывается на графике *напряжение-деформация* у него отсутствует область линейной упругости, а область упругого восстановления у эластомера очень обширна. Относительное удлинение у него значительно выше, чем, например, у стали или гипса. Эластомер эластичен по своей природе, и, подобно резине, он восстанавливает свои исходные размеры сразу же после снятия напряжения. Кроме того, резина обладает крайне низкой прочностью при растяжении.

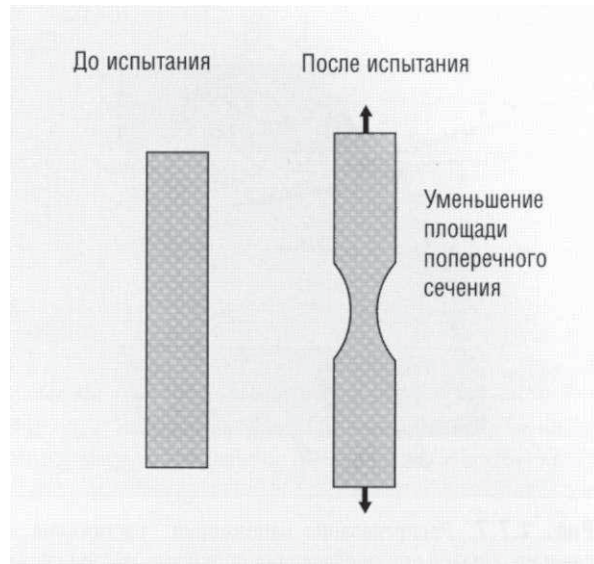


Рис. 1.7.6. Образование «шейки» при растяжении пластичного материала

Образование шейки при испытании на растяжение

При упругой деформации наблюдается небольшое увеличение объема материала за счет того, что расстояние между атомами, из которых состоит твердое тело, удлиняется при растяжении. Однако при пластической деформации таких изменений объема не наблюдается. При такой деформации увеличение длины материала может привести к уменьшению площади его поперечного сечения. Это в свою очередь приведет к возникновению локализованной области материала, которая представлена на Рис. 1.7.6. Эта область уменьшения поперечного сечения образца называется *шейкой*. Часто такое явление наблюдается при растяжении материалов с повышенной вязкостью (пластичных материалов).

Результаты испытаний на растяжение могут быть очень полезными при создании новых конструкций, поскольку для того, чтобы предсказать поведение конструкции, находящейся под нагрузкой, необходимо знание параметров упругой деформации материала.

Максимальное напряжение, которое может безопасно выдержать материал, определяется пределом текучести. Следовательно, от предела текучести зависит максимальная нагрузка, которой этот материал способен противостоять, хотя благоразумнее было бы включить в расчеты некоторый коэффициент запаса прочности. Жесткость материала можно рассчитать

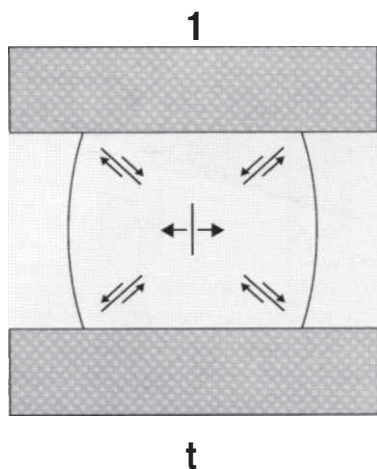


Рис. 1.7.7. Распределение напряжений растяжения и сдвига в образце при определении прочности материала на сжатие

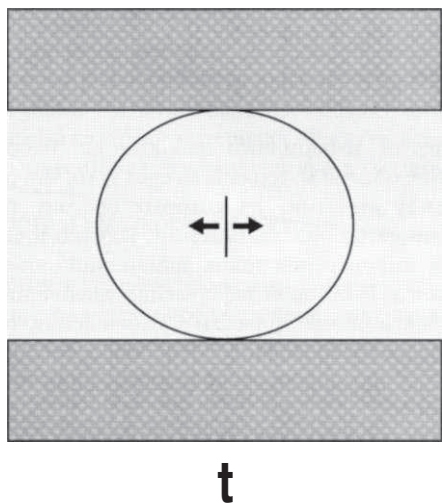


Рис. 1.7.8. Схема испытания образца для определения прочности материала на диаметральный разрыв

по модулю упругости. Например, сочетание этих двух свойств (предела текучести и жесткости) позволит легко определить упругость или пружинистость металлической проволоки.

Если в технологический процесс изготовления продукции включены такие операции, как прокатка, протяжка проволоки или прессование, необходимо знать величину пластической деформации, которую материал сможет выдержать без разрушения. Если ма-

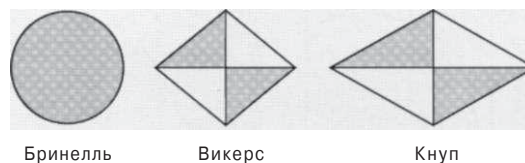


Рис. 1.7.9 Вид отпечатка индентера на поверхности образца для различных видов твердомеров

териал обладает высокой пластичностью, то ему можно придавать нужную форму, однако если пластичность материала невысока, то создание формы путем воздействия нагрузки будет невозможным.

Испытание на сжатие

Испытания на растяжение проводить сложно, особенно, если материал хрупкий — в таких случаях наблюдается большой разброс результатов. Альтернативным методом оценки прочности материала является испытание на сжатие, которое легче провести, если материал хрупкий, так как в этом случае разброс результатов будет меньшим. Другой причиной, по которой хрупкие образцы следует испытывать на сжатие, является тот факт, что эти материалы используются в условиях, где действуют сжимающие нагрузки.

На **Рис. 1.7.7** схематически представлено проведение испытания на сжатие. Поскольку образец удерживается за счет трения в точках контакта с опорными пластинами испытательного прибора, здесь наблюдается увеличение площади поперечного сечения в середине образца, и одновременно с этим материал приобретает форму бочонка. Этот эффект «приобретения формы бочонка» приводит к возникновению очень сложной модели распределения напряжений в материале (также представленной на **Рис. 1.7.7**). Анализировать такую модель очень сложно. Это затрудняет интерпретацию результатов испытаний на сжатие.

Компромиссным испытанием является измерение так называемой *диаметральной прочности*, в который изготовленный из испытываемого материала диск подвергают воздействию сжимающей нагрузки. В результате приложения этой нагрузки к диску, в направлении, перпендикулярном направлению приложения сжимающей нагрузки, возникают напряжения растяжения, что схематически представлено на **Рис. 1.7.8**. Растягивающее напряжение, а, рассчитывают по формуле:

$$\sigma = 2P/(\pi T D),$$

где P — нагрузка, D — диаметр диска, T — толщина диска. Обычно этот метод используют для испытаний

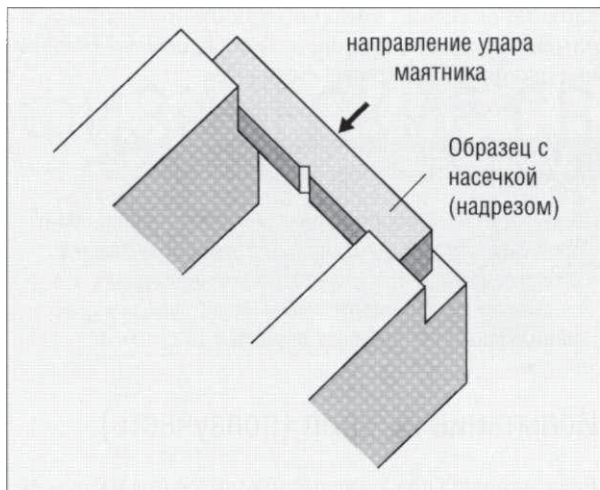


Рис. 1.7.10. Расположение образца при определении прочности на удар по Шарли. Маятник с ударником, который падает с определенной высоты

хрупких стоматологических материалов, поскольку он прост и позволяет получать более воспроизводимые результаты, чем в случае испытаний на растяжение.

Испытание твердости

Испытание твердости — это измерение сопротивления поверхности материала воздействию инструмента, внедряемого или вдавливаемого в поверхность (индентеров), или режущего инструмента. *Испытание твердости* проводят для определения сопротивления материала царапанию или стиранию. Кроме того, существует приближенная зависимость между твердостью материала и пределом прочности на растяжение.

Для испытаний используют индентер в форме шарика (при испытании твердости по Бринелю), пирамидки (при испытании твердости по Виккерсу или по Кнуппу) или конуса (при испытании твердости по Роквеллу). Разумеется, твердость самого индентера должна быть выше твердости испытываемого материала. Образец вдавливают в поверхность материала в течение определенного периода времени, и на поверхности материала остается отпечаток шарика, пирамидки или конуса (**Рис. 1.7.9**).

Размер полученного отпечатка будет зависеть от твердости испытуемого материала. Размеры отпечатка можно измерить и подсчитать из них эмпирическое значение числа твердости. Выбор метода испытания твердости до некоторой степени зависит от природы материала, который будет подвергнут испытанию.

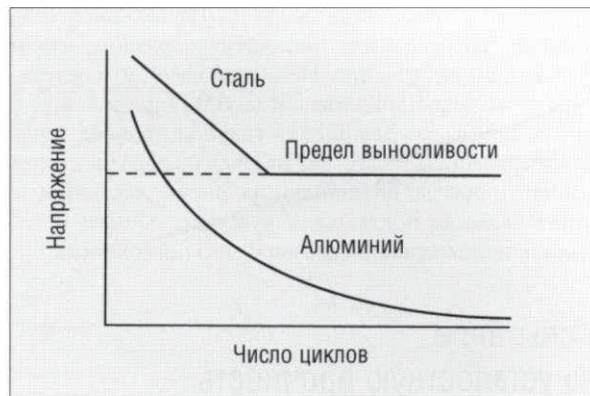


Рис. 1.7.11. Кривые зависимости напряжения от числа циклов нагружения (кривые Н-Ч) для стали и алюминия

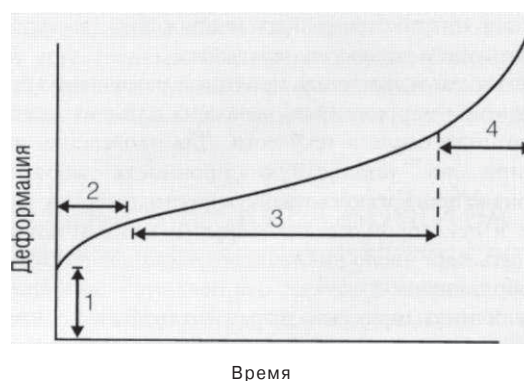


Рис. 1.7.12. Кривая крипа, на которой можно выделить четыре стадии ползучести в условиях долговременных испытаний при высокой температуре

Испытание на ударную прочность

Испытание на ударную прочность — это оценка сопротивления материала мгновенному приложению нагрузки. Стандартный образец в виде балки с насечками подвергают воздействию импульсной нагрузки, создаваемой маятниковым копром. Схематическое изображение испытания на ударную прочность представлено на **Рис. 1.7.10**.

Маятниковый копер отпускают с определенной высоты, он ударяет и разрушает образец, который установлен на параллельных опорах. Часть энергии маятника используется для разбивания образца. Если будут известны начальная высота, на которой находился маятник, и высота, на которую он поднялся после разрушения образца, то нетрудно будет рассчитать разни-

цу энергий. Эта разница является мерой количества энергии, которая была поглощена образцом, что и вызвало его разрушение. Несмотря на то, что результаты этого испытания являются эмпирическими, его можно применять для оценки ударной прочности ряда материалов. Присутствие насечек на образце делает условия проведения испытания очень жесткими, а также является показателем чувствительности материала к присутствию надрезов на его поверхности.

Испытание на усталостную прочность

Во многих практических ситуациях материалы подвергаются воздействию переменных нагрузок чаще, чем статических, о которых говорилось выше. Постепенное накопление незначительных количеств пластической деформации, возникающих в результате воздействия цикла переменных напряжений, известно под названием *усталости материала*.

Усталость может стать причиной разрушения материала при напряжениях, величина которых значительно ниже предела текучести. Для проведения испытания на усталостную прочность образцы материала подвергают воздействию циклических нагрузок в некотором их диапазоне. В каждом случае подсчитывают число циклов, требуемых для разрушения образцов.

Величину напряжения выражают графически в виде логарифмической зависимости от соответствующего числа циклов напряжений, которое требуется для разрушения образца. Кривая зависимости напряжения от числа циклов (кривая Н — Ч) представлена на **Рис. 1.7.11**.

Существуют две формы поведения материалов. Для некоторых материалов по мере увеличения числа циклов нагрузки происходит снижение напряжений, которые способен выдержать материал. Однако для других материалов существует уровень напряжений, называемый *пределом выносливости*, ниже которого материал можно подвергать неопределенному числу циклов нагрузки, не вызывая его разрушения.

Усталостная прочность в значительной степени определяется характеристиками поверхности материала. Улучшение качества обработки поверхности или создание на поверхности напряжений сжатия механическими, термическими или химическими методами, приводит к повышению усталостной кривой Н — Ч.

Кроме того, на характер кривой Н — Ч выраженное

влияние оказывает среда, в которой проходит эксперимент. Например, в коррозионных средах усталостная прочность материала снижается.

Клиническое значение

В некоторых случаях материал может быть достаточно прочным, чтобы выдерживать нагрузки в начале его использования в полости рта, но это не означает, что он сможет противостоять таким же нагрузкам в отдаленные сроки клинической службы.

Испытание на крип (ползучесть)

Если материал долгое время находится под нагрузкой, то под воздействием постоянного напряжения он может непрерывно деформироваться, даже несмотря на то, что величины действующих на него напряжений значительно ниже предела упругости. Эта деформация материала, зависящая от времени его нахождения под нагрузкой, называется *крипом*, который, в конечном итоге, ведет к разрушению материала. В частности, понимание этого явления важно, если материал используют при температурах, превышающих половину значения температуры плавления или температуры размягчения, что, например, характерно для некоторых амальгамных фаз или многих пластических материалов. При температурах на 40 — 50% меньше абсолютной точки плавления материала, крип ничтожно мал.

На **Рис. 1.7.12** представлена типичная кривая крипа. На ней можно выделить 4 стадии деформации:

- начальное удлинение, возникшее в результате приложения нагрузки;
- переходный или первичный крип, который стремится к непрерывному увеличению;
- устойчивое состояние (вторичный крип);
- третичный крип.

В этой главе механизмы возникновения крипа рассматриваться не будут.

Клиническое значение

Механические свойства материалов можно определять в широких пределах. Это позволяет сравнивать между собой разные стоматологические материалы, хотя значение результатов таких испытаний для клиники остается предметом многочисленных дебатов.

Глава 1.8

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

ВВЕДЕНИЕ

Каждый пациент индивидуален и требует специального подхода, и материалы, которые используются в восстановительной стоматологии, не относятся к категории товаров массового потребления. Следовательно, большинство материалов, которыми пользуются врачи-стоматологи и зубные техники, требуют соответствующей технологической переработки перед тем, как тот или иной материал затвердеет.

Часто в процесс изготовления различного рода реставраций входит этап смешивания материалов друг с другом для получения густой пасты или жидкости, которую затем можно внести в полость зуба или из которой моделировать зубной протез, чтобы придать массе форму, которая потребуется для конкретного пациента. Следовательно, успешное использование стоматологических материалов требует определенного понимания механизма поведения материалов при их смешивании, литье или моделировании анатомической формы. Одним из важнейших свойств материала является его текучесть, изучением которой занимается *реология*.

Когда пациент пьет чай или ест мороженое, возникает разница температур в пределах одного зуба. Если температура вещества, действующего на зуб, резко отличается от нормальной (37°C), то это может вызвать болезненную реакцию со стороны пульпы зуба, незащищенной от температурного воздействия. При постановке пломб, коронок, мостовидных или съемных протезов, необходимо уделять максимальное внимание защите пульпы от перепадов температуры. Следовательно, врач должен иметь представление о термических *свойствах* стоматологических материалов.

В настоящее время при восстановлении функции отдельных зубов и окклюзии наметилась четкая тен-

денция уделять все большее внимание эстетике реставраций. Большинство пациентов сегодня требуют от врача, чтобы восстановленные зубы не отличались от естественных. Следовательно, все более важным становится изучение *оптических свойств материалов*, выбранных и используемых врачом-стоматологом.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Реология — это учение о текучести материалов. Текучесть жидкости измеряется *вязкостью*, текучесть твердых веществ — ползучестью (крипом) и *вязкоэластичностью*. Крип уже был описан в главе 1.7, поэтому в данной главе будут рассмотрены только вязкость и вязкоэластичность.

Вязкость

Когда вещество течет под воздействием прилагаемой к нему нагрузки (например, сил гравитации), молекулы или атомы начинают контактировать с соседними атомами или молекулами. Таким образом, имеющиеся связи могут распадаться и образовываться снова, оказывая сопротивление течению. Это сопротивление течению и называется *вязкостью*.

Для таких жидкостей, как вода, силы связи между молекулами очень малы и легко преодолеваются, поэтому вода легко течет под воздействием сил, прилагаемых извне, и вязкость ее невысока. У некоторых других жидкостей силы межмолекулярного взаимодействия будут намного выше. Обычно такие силы ассоциируются с крупными молекулами, например, молекулами такого известного вещества, как патока. Молекулы в подобных веществах могут переплетаться друг с другом, что делает жидкость очень вязкой.

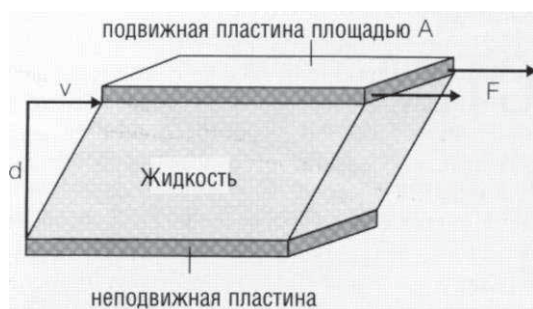


Рис. 1.8.1. Сдвиг слоя жидкости толщиной d , расположенного между двумя твердыми пластинами. Для движения верхней подвижной пластины относительно неподвижной нижней со скоростью V необходимо приложить силу F для преодоления сопротивления данного слоя жидкости

Эти явления наблюдаются у полимеров с высокой молекулярной массой.

Когда мы перемешиваем жидкость, мы прикладываем усилия, которые создают в жидкости напряжения сдвига, чем энергичнее перемешивается жидкость, тем выше скорость сдвига. Эта ситуация графически показана на **Рис. 1.8.1**. Напряжение и скорость сдвига определяются соотношениями:

$$\text{Напряжение сдвига} = \tau = F/A$$

$$\text{Скорость сдвига} = \dot{\epsilon} = V/d$$

Существует ряд методов измерения напряжения сдвига путем оценки ряда скоростей сдвига для данной жидкости. По значениям скоростей сдвига, полученным экспериментальным путем, строят график в координатах *напряжение сдвига — скорость сдвига*. Зависимость между напряжением и скоростью сдвига для многих жидкостей является линейной. На **Рис. 1.8.2** представлена типичная кривая для такой жидкости. Угол наклона кривой равен вязкости, η , определяемой по формуле:

$$\eta = \tau / \dot{\epsilon} = \text{напряжение сдвига} / \text{скорость сдвига}.$$

Единицами измерения вязкости являются Паскаль секунды (Па·с).

Вещества, для которых соотношение между напряжением и скоростью при сдвиге носит линейный характер, имеют один показатель вязкости для всего диапазона скоростей сдвига, и проявляют «ньютоновские» свойства текучести. Однако линейное соотношение наблюдается далеко не у всех материалов, некоторые имеют другие отличные характеристики, представленные на **Рис. 1.8.3**.

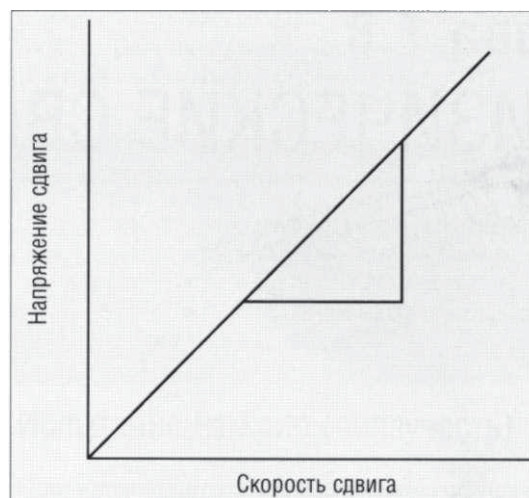


Рис. 1.8.2. Зависимость напряжения сдвига от скорости для ньютоновской жидкости



Рис. 1.8.3. Графическое представление реологических свойств ряда жидкостей

Жидкости с *пластической* характеристикой не будут течь, пока приложенное начальное напряжение сдвига не достигнет определенной величины. После этого течение жидкости будет соответствовать ньютоновскому поведению.

У *дилатантных (расширяющихся)* жидкостей при повышении скорости сдвига будет увеличиваться вязкость. Это означает, что чем быстрее мы будем перемешивать жидкость, тем труднее будет проводить этот процесс. Текучесть таких жидкостей невозможно характеризовать одним единственным показателем вязкости.

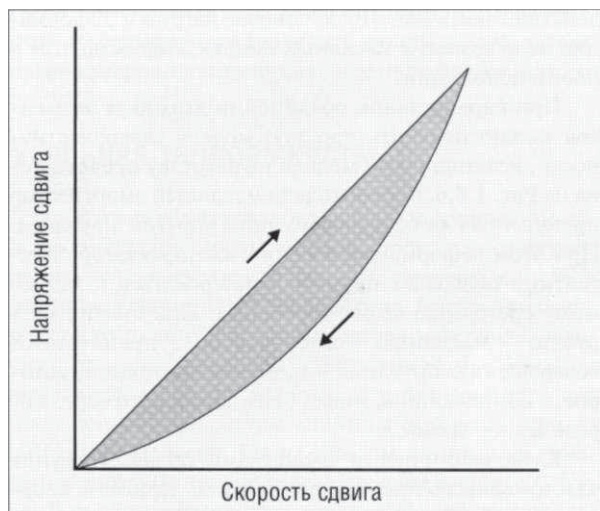


Рис. 1.8.4. Характеристика тиксотропного поведения жидкостей

Для некоторых жидкостей увеличение скорости сдвига не приводит к соответствующему повышению напряжения сдвига. Это означает, что увеличение скорости сдвига облегчает перемешивание таких веществ, что отличает их от «ньютоновских» или дилатантных жидкостей. Подобное поведение жидкости называют *псевдопластическим*, оно приводит к распространенному явлению, называемому «разжижением вещества». Примером псевдопластического вещества стоматологического назначения является силиконовый оттисковый материал, который за счет *разжижения* при увеличении скорости сдвига будет значительно легче вытекать из шприца, чем вещество, не обладающее псевдопластичностью.

Тиксотропия

До настоящего момента полагали, что если известны значения напряжения и скорости сдвига в данный момент времени, то можно определить вязкость. Для некоторых веществ при определенной скорости сдвига вязкость будет меняться, и если построить график в системе координат «напряжение сдвига — скорость сдвига», то можно увидеть картину, представленную на Рис. 1.8.4.

В этом случае, вязкость, наблюдаемая при повышении скорости сдвига, отличается от таковой, при снижении этой скорости. Подобное явление называется *гистерезисом*. В таких случаях вязкость жидкости зависит от предшествующих деформаций, которым эта жидкость ранее подвергалась.

Этот тип поведения жидкости наблюдается в тех

случаях, когда в результате перемешивания в ней произошло перераспределение молекул, и при этом молекулам не хватило времени снова вернуться к своему нормальному положению, имевшему место до перемешивания. Таким образом, чем дольше перемешивать жидкость с заданной скоростью сдвига, тем ниже будет напряжение сдвига, тем меньше будет вязкость этой жидкости. Однако если жидкость после перемешивания оставить на какое-то время, молекулы вернуться к своему нормальному распределению, и тогда весь процесс можно будет проводить снова. Такой тип поведения жидкости называется *тиксотропным*. Примером тиксотропной жидкости являются красители, не стекающие с кисти художника.

Клиническое значение

Реологические свойства материалов имеют большое значение потому, что они существенным образом определяют технологические характеристики материала.

Вязкоэластичность

Многие материалы по физическим свойствам находятся где-то посередине между вязкой жидкостью и упругим твердым телом. Считается, что у упругого твердого материала соотношение между напряжением и деформацией не зависит от каких бы то ни было динамических факторов, таких, как скорость приложения нагрузки или скорость деформации. Однако если материал нагружен в течение достаточного времени, в некоторых твердых веществах под воздействием нагрузок происходит перераспределение молекул, что приводит к изменению величины деформации материала. После снятия нагрузки, материал не способен сразу же вернуться в исходное состояние. Это означает, что поведение материала зависит от таких факторов, как «длительность нагрузки» и «величина прилагаемой нагрузки».

Простым и эффективным способом наглядного представления этих свойств является использование модели, основанной на комбинации пружины и масляного амортизатора, представляющей собой устройство для поглощения энергии удара. Пружина играет роль упругого элемента, а масляный амортизатор — вязкого. Изменение деформации этой модели со временем представлено на Рис. 1.8.5. Для пружины приложение нагрузки приведет к моментальной деформации, которая будет сохраняться в течение всего времени действия нагрузки. Сразу же после снятия нагрузки пружина вернется в исходное состояние за счет сил упругости. Для масляного амортизатора, напротив, приложение нагрузки приведет к постепенному нарастанию деформации в течение всего времени

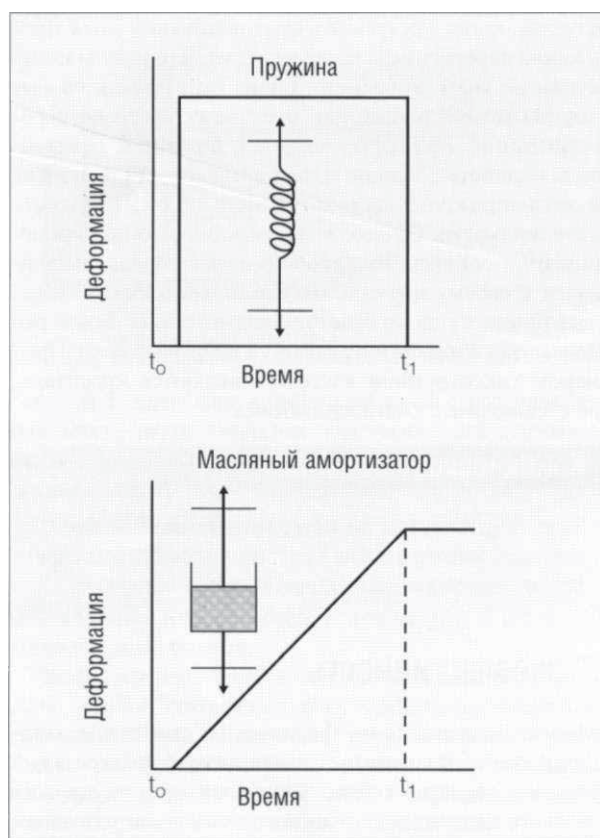


Рис. 1.8.5. Графическая характеристика упругого поведения пружины и вязкого масляного амортизатора

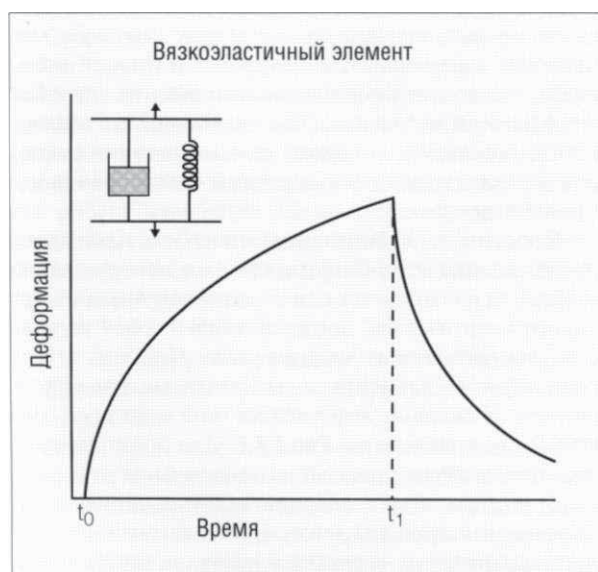


Рис. 1.8.6. Вязкоэластичное поведение пружины и амортизатора, соединенных параллельно

действия нагрузки. После снятия нагрузки деформация не исчезнет, и масляный амортизатор останется в новом положении.

При параллельном соединении этих двух элементов можно получить простую модель вязкоэластичности. Реакция такой модели на нагрузку представлена на Рис. 1.8.6. В этой модели масляный амортизатор препятствует резкой деформации упругой пружины. При этом деформация масляного амортизатора постепенно позволяет пружине приближаться к желаемому состоянию деформирования. При снятии нагрузки, масляный амортизатор препятствует возвращению пружины в исходное состояние, которое, в конце концов, может быть достигнуто через определенное время.

Вязкоэластичными свойствами обладает группа эластомерных оттискных материалов. Кривая в координатах «деформация-время» для эластомеров и отвечающая ей модель, основанная на упругом, вязком и вязкоэластичном элементах, представлена на Рис. 1.8.7.

Для того, чтобы избежать избыточной постоянной деформации этих материалов, их не следует нагружать дольше положенного времени. По этой причине эластомерный оттискный материал удаляют из полости рта коротким резким рывком. Чем быстрее будет приложена и снята нагрузка, тем более упругой будет реакция материала.

Клиническое значение

Некоторые материалы по своим свойствам занимают промежуточное положение между жидкостью и твердым телом, что обуславливает их склонность к деформации.

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

При соприкосновении с материалом мы можем почувствовать холод или тепло. Это — реакция материала на источник тепла (в данном случае от кончиков наших пальцев) зависит от того насколько легко тепло проходит сквозь материал. Материал, который легко проводит тепло, называется *проводником тепла*; материал, который препятствует прохождению тепла — *тепловым изолятором*.

Теплопроводность

Одним из факторов, определяющих легкость, с которой тепло проходит сквозь материал, является теплопроводность этого материала. Теплопроводность

(K) — это скорость теплового потока при выравнивании температурного градиента в один градус; единицами измерения теплопроводности являются $\text{кал}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{с}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Удельная теплоемкость

Для некоторых материалов начальное «ощущение холода» может быстро исчезнуть, поскольку материал начнет нагреваться сразу же после получения им тепловой энергии от источника нагрева. Насколько быстро начнет подниматься температура материала, зависит от его удельной теплоемкости. *Удельная теплоемкость* — это энергия, которая требуется для повышения температуры единицы объема материала на 1 градус Цельсия. Таким образом, единицами измерения удельной теплоемкости являются $\text{кал}\cdot\text{г}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Для обозначения удельной теплоемкости используют символ C_p .

Температуропроводность

Передача тепла от горячего источника к холодному зависит как от теплопроводности материала, так и от его удельной теплоемкости. От первого показателя зависит скорость поступления тепла в материал и его выхода из материала, от второго — скорость подъема температуры материала после поступления в него тепла. Эти зависимости могут быть объединены таким показателем, как температуропроводность, h , который рассчитывают по формуле:

$$h = K/C_p\rho,$$

где ρ — плотность материала, K — теплопроводность, C_p — удельная теплоемкость. Температуропроводность отражает скорость подъема температуры в одной точке при нагреве в другой точке. Температуропроводность можно рассматривать, как один из самых важных физических показателей, имеющих значение для стоматологии.

Некоторые типичные значения вышеупомянутых свойств некоторых материалов представлены в *Таблице 1.8.1*. Интересно отметить, что одним из веществ с низкой температуропроводностью является вода, что делает ее превосходным теплоизолятором. По этой причине эскимосы при жестоких морозах не замерзают в своих «иглу» — жилищах из ледяных плит.

Термическое расширение

При нагревании материал поглощает дополнительную энергию, благодаря которой повышается амплитуда колебаний атомов и молекул. Следовательно, материал расширяется. Наиболее распространенным спосо-

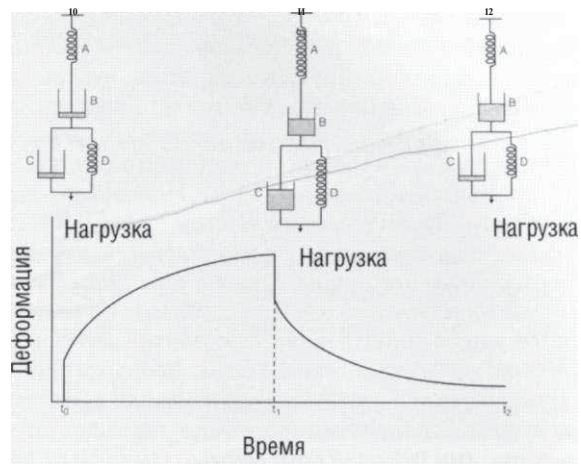


Рис. 1.8.7. Вязкоэластичная модель реологического поведения полностью отвержденного эластомерного оттискового материала. Нагрузка, приложенная в момент t_0 приводит к мгновенному растяжению пружины A, а деформация пружины D запаздывает из-за противодействия амортизатора C. Через некоторое время амортизаторы C и B срабатывают и приводят к дальнейшей деформации. В момент t_1 нагрузка снимается, пружина A мгновенно возвращается в исходное состояние. Амортизатор C препятствует возвращению пружины D в исходное состояние. Постепенно к моменту t_2 пружина возвращается к своей первоначальной длине. Некоторая величина остаточной деформации сохраняется, так как поршень масляного амортизатора B не вернулся в свое исходное положение

бом измерения расширения материала является определение начальной длины образца с последующим его нагреванием до заданной температуры и замером его конечной длины. Изменение единицы длины при нагревании материала на ΔT называют коэффициентом линейного расширения α . Иначе этот показатель называется коэффициентом термического расширения (КТР). Изменение длины материала является настолько незначительным, что обычно его измеряют в миллионных долях на градус Цельсия ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$). Некоторые значения α для известных материалов представлены в *Таблице 1.8.2*.

Наилучший материал для реставрации зубов имеет коэффициент термического расширения одинаковый (или максимально приближенный) с этим показателем для твердых тканей зуба. Несовпадение коэффициентов может привести к температурному несоответствию, которое, в свою очередь, ведет к образованию краевых зазоров и разрушению адгезионной связи.

Таблица 1.8.1 Физические свойства стоматологических материалов

	ρ (г/см ³)	Ср (кал. г ⁻¹ . °С ⁻¹)	К (кал. см ⁻¹ .с ⁻¹ . Т ⁻¹)	А (смг ² .с
Эмаль	2.9	0.18	0.0022	0.0042
Дентин	2.1	0.28	0.0015	0.0026
Серебро	10.5	0.056	0.98	1.67
Оксид кремния	2.5	0.20	0.003	0.006
Вода	1.0	1.0	0.0014	0.0014

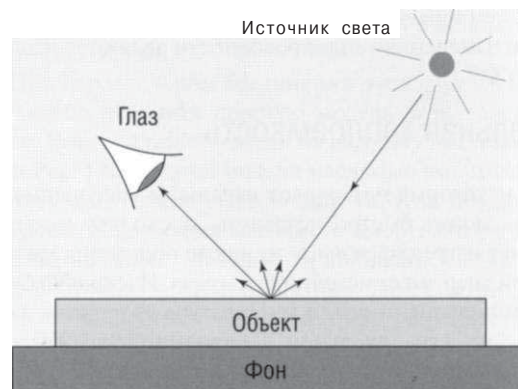
Таблица 1.8.2 Коэффициенты термического расширения

	φО-°гс)
Эмаль	12
Дентин	14
Полимерный композит	20-55
Герметик для фиссур	80
Фарфор	12
Стеклоиономерный цемент	8

Возникновение краевого зазора может зависеть не только от коэффициента термического расширения, но и от температуропроводности материала.

Для повышения температуры некоторых материалов, таких, как серебро, требуется небольшое количество тепловой энергии, и они быстро расширяются при нагревании или сжимаются при охлаждении. Композитные восстановительные материалы напротив, обладают низкой температуропроводностью. Это обеспечивает определенную защиту от раздражения теплом, поскольку для подъема температуры материала и его последующего расширения требуется большее количество тепловой энергии. Однако если будет поступать достаточное количество тепла, это может привести к несоответствию степени расширения-сжатия материала по сравнению с твердыми тканями зуба.

При термическом несоответствии огнеупорного формовочного материала литейному сплаву может произойти разрыв отливки при охлаждении. Точность прилегания коронок или мостовидных протезов определяется величиной усадки сплавов при охлаждении. Подобно этому, прочность связи между металлом и керамикой основана на близком совпадении их коэффициентов термического расширения.

**Рис. 1.8.8.** Восприятие внешнего вида объекта зависит от источника света, оптических свойств самого объекта и от способности глаза отображать свет в видимой части спектра на сетчатке

Клиническое значение

Термические свойства стоматологических материалов могут влиять на чувствительность зуба к холодной или горячей пище. Разное расширение или сжатие стоматологических материалов может привести к механическому разрушению реставрации.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В реальном мире каждый объект, который мы видим, является результатом отражения света от этого объекта. Отражение воспринимается сверхчувствительным (в пределах определенных длин волн) фотодетектором, а именно человеческим глазом (Рис. 1.8.8). Таким образом, у нас есть три составляющие: источник света, объект и наблюдатель. Каждая из этих составляющих оказывает влияние на то, что мы видим. Если поместить яблоко перед тремя разными людьми и попросить их описать его цвет, то можно получить три разных ответа. Одному из них оно покажется просто красным, другому — темно-красным, третьему — ярко-красным. Ответы будут разными потому, что каждый из них обладает разной цветовой чувствительностью и разным пониманием цвета.

Существуют три характеристики объекта, определяющие природу отраженного света:

Цвет. Цвет объекта, воспринимаемый нашим глазом является функцией (1) спектра цветов источника

света, попадающего на поверхность объекта, и (2) преобразования этого спектра поверхностью объекта.

Прозрачность. Количество и спектр света, отражаемого объектом и воспринимаемого нашим глазом, зависит от способности света проходить сквозь материал, где его параметры будут меняться. Эти изменения зависят от таких оптических свойств материала, как светопоглощение и светорассеяние, а также от цвета фона, расположенного за объектом.

Текстура поверхности объекта. Свет может отражаться от таких поверхностей, как зеркало, или рассеиваться во всех направлениях. В первом случае поверхность объекта окажется идеально отполированной, а во втором — шероховатой (матовой).

Цвет

Восприятие цвета глубоко субъективно, поскольку представляет собой физиологическую реакцию на физический раздражитель. Например, если несколько человек попытаются выбрать цвет пломбировочного материала, соответствующий окраске натурального зуба, то их мнение может быть различным. Это происходит потому, что глаз недостаточно точно воспринимает свет, а за восприятием следует интерпретация в головном мозге отраженного или рассеянного материала света. Этот процесс различен у разных людей. Проблемы с определением цвета испытывают люди, страдающие нарушениями цветового зрения, что указывает на нарушение у них способности определения цвета. Следовательно, *восприятие* не позволяет провести количественную оценку цвета, а может установить лишь его наличие.

Свет — это электромагнитное излучение, которое может быть воспринято человеческим глазом. Ньютон (1666) воспроизвел спектр разных цветов, направив луч света на стеклянную призму, которая превратила его в многоцветную полосу. Эти цвета оказались идентичными цветам радуги. Ньютон показал, что белый цвет фактически представляет собой комбинацию широкого спектра цветных лучей. На Рис. 1.8.9 представлен весь спектр электромагнитного излучения, от ультрафиолетового до инфракрасного. Из рисунка видно, что видимый свет составляет только небольшую часть полного спектра электромагнитного излучения. Длина волн видимого света расположена в диапазоне от 380 до 780 нанометров (1 нанометр [нм] = 10^{-9} м). Спектр видимого света проходит через ультрафиолетовую область (от 380 до 450 нм), голубую (от 450 до 490 нм), затем зеленую (от 490 до 560 нм), желтую (от 560 до 590 нм), оранжевую (от 590 до 630 нм), и, наконец, красную (от 630 до 780 нм).

Свет фокусируется сетчатой оболочкой (сетчаткой) глаза, и импульсы от зрительного нерва поступают в головной мозг. В сетчатке глаза находятся два вида рецепторных клеток: колбочки, отвечающие за восприятие разных цветов света, и палочки, чувствительные только к яркости (т.е. количеству) света, попадающего на сетчатку. Реакция сетчатки на свет представлена на Рис. 1.8.10. Из рисунка видно, что лучше всего человеческий глаз воспринимает видимый свет в зелено-желтой области спектра, и хуже — в приграничных участках спектра, то есть в красной и синей областях.

Колбочки сетчатки глаза обладают порогом интенсивности. Воздействие на них интенсивного света с

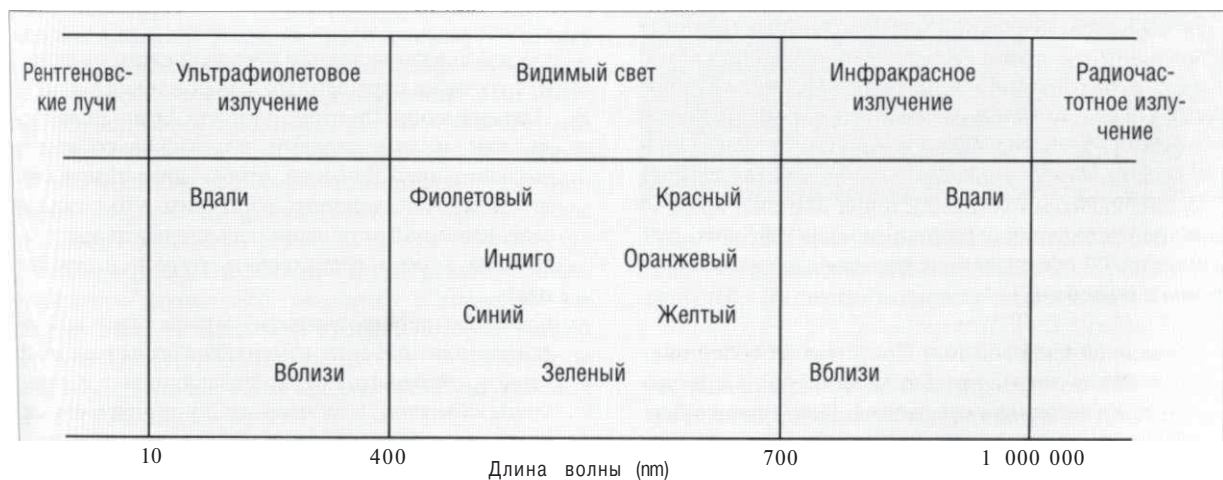


Рис. 1.8.9. Спектр электромагнитного излучения

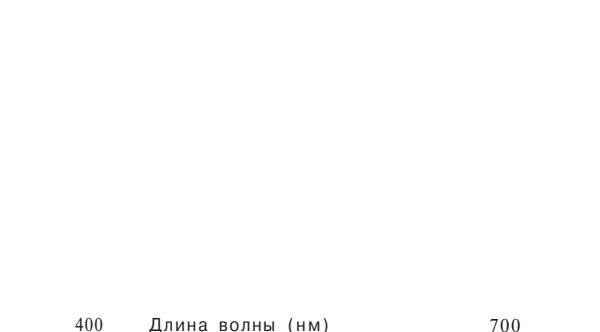


Рис. 1.8.10. Относительная реакция сетчатки глаза на видимую область электромагнитного излучения

определенной длиной волны может привести к отключению этих рецепторных клеток, что, в свою очередь, приведет к уставанию глаза и совершенно иному восприятию цвета.

Тот свет, который мы видим, не является светом с одной длиной волны, а представляет собой сочетание разных длин волн, в результате которого образуется один определенный цвет. Длина волн и интенсивность спектра видимого нами света зависит от источника освещения. Спектры дневного света и лампы накаливания с вольфрамовой нитью существенно отличаются друг от друга (**Рис. 1.8.11**). Это означает, что цвет объекта будет восприниматься по-разному при его оценке при свете от разных источников освещения.

Для того, чтобы сообщить о цвете объекта в зуботехническую лабораторию, где пациенту изготавливают коронку или винир, необходимо иметь определенный механизм описания цветовых характеристик зубов пациента, чтобы будущая реставрация не отличалась от них по цвету. Многие исследователи пытались разработать метод количественной оценки цвета и выражения его в числовых величинах для того, чтобы сделать передачу цвета простой и точной. В 1905 году американский художник Генри Манселл предложил метод описания цветов с помощью трех цветовых параметров — *основного цветового тона, насыщенности цвета и светлоты*.

- **Основной цветовой тон.** Представляет собой цвет (т.е. длину волн), преобладающий(ую) в спектре света от источника освещения. Примерами могут быть фиолетовый, синий, голубой, зеленый, желтый, оранжевый и красный. Три первичных цвета, из которых можно составить остальные цвета — это красный, зеленый и синий. Фактически эти три цвета используются в телевизионных установ-



Рис. 1.8.11. Спектры излучения от ламп накаливания и дневного света

ках для создания полной цветовой картины из всего трех четко окрашенных наборов точек.

- **Насыщенность (плотность) цвета.** Это — сила цвета, или, иными словами, то, насколько живым выглядит цвет. Для того, чтобы представить себе этот цветовой параметр, вспомним, что у каждой телевизионной установки насыщенность цветового тона можно регулировать ручкой настройки цвета.
- **Светлота (степень светлоты).** Это светлость или затемненность объекта, изменяющаяся в пределах от черного до белого для рассеивающих или отражающих объектов, и от черного до прозрачного для просвечивающих (светопропускающих) объектов.

В то время, как основной цветовой тон и насыщенность цвета являются свойствами самого объекта, светлота зависит от случайного попадания света, релье-

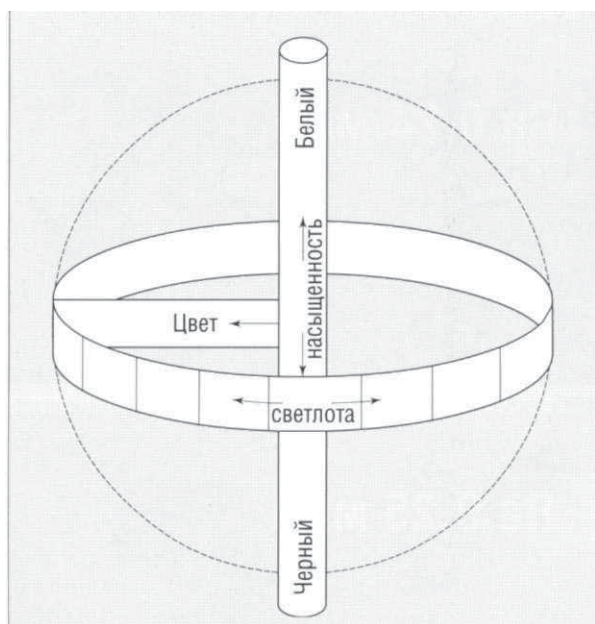
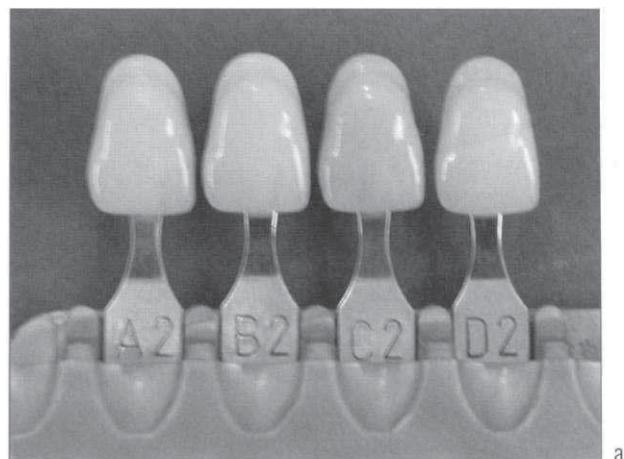


Рис. 1.8.12. Цветовая система Манселла в трехмерном пространстве с координатами цвета, насыщенности и светлоты

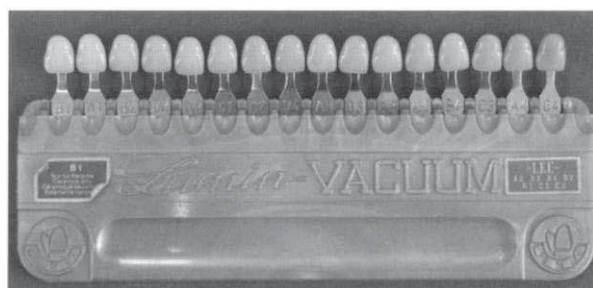
ефа поверхности объекта, а если материал пропускает свет, то и от окраски фона. Следовательно, важно проводить оценку цвета под разными источниками освещения, причем слишком яркий дневной свет лучше не использовать.

На Рис. 1.8.12. представлена основа системы Манселла. Такое трехкоординатное представление цвета не слишком практично. Поначалу, в этот метод описания цвета входило большое число цветных бумажных этикеток, позже он был превращен в цифровую систему. В цифровой системе любой выбранный цвет, визуально оцениваемый по атласу цветов Манселла, может быть выражен комбинацией буквы и цифры. Однако и эта система имеет свои ограничения, поскольку из-за цветовой нестабильности красок, атлас приходится заменять 1 раз в 5 лет, и при этом его следует рассматривать только при стандартных условиях освещения. Кроме того, хотя атлас и подходит для оценки цвета одежды или краски, которые можно близко поднести к диаграмме цветов, он является не самым удобным методом оценки цвета натуральных зубов пациента.

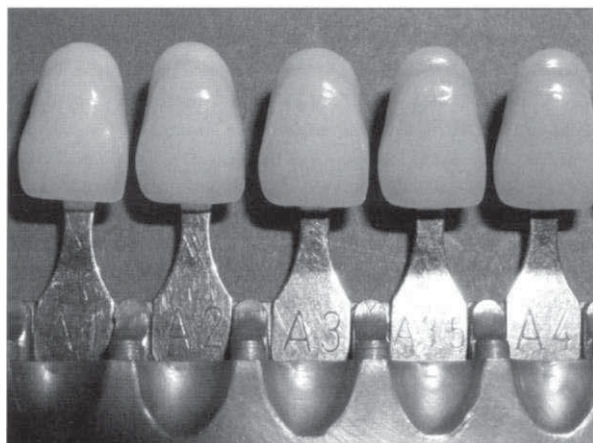
Было показано, что диапазон цветов зубов человека ограничен всего 2% цветового пространства Манселла. Специально для стоматологии была разработана более простая система, основанная на использовании шкалы расцветок. Наибольшее рас-



a



b



c

Рис. 1.8.13. Расцветка Вита, разделяющая эталоны цвета на: (а) четыре цветовых оттенка-А2, В2, С2, D2; (б) степень светлоты; и (с) степень насыщенности для цвета А

пространение получила шкала расцветок ВИТА (Рис. 1.8.13). Она создана на базе трех цветовых параметров: основного цветового тона, цветовой насыщенности и степени светлоты цвета. В ней представлены 4 основных цветовых тона: группа А (красновато-коричневые цвета), группа В (красновато-желтые), группа С (серые) и группа D (красновато-серые). Параметр свет-

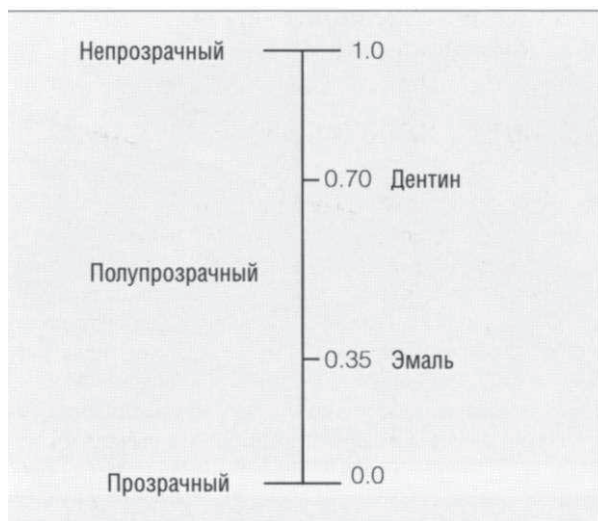


Рис. 1.8.14. Простая шкала показателя непрозрачности

лоты представлен серой шкалой, и образцы расцветок располагаются в ней в последовательности, зависящей от того, насколько светлым (белым) или темным (черным) будет зуб. Третьим элементом шкалы расцветок Вита является цветовая насыщенность, отражающая глубину основного цветового тона и указанная номерами, расположенными возле обозначения группы: A1-A4, B1-B4, C1-C4 и D1-D4. Важно, чтобы выбранная шкала расцветок соответствовала цветам материала, который предполагается использовать для реставрации зубов. В идеале образцы шкалы расцветок должны быть изготовлены из того же материала, что и реставрация.

Свойство изменения цвета объекта при попадании на него света от разных источников называют *метамеризмом*. Метамеризм можно наблюдать в тех случаях, когда цвета двух объектов с разными световотражательными свойствами (с разными коэффициентами отражения) выглядят одинаково при определенном освещении и определенных условиях наблюдения, и начинают выглядеть по-разному, если поменять источник освещения или условия наблюдения. Многие покупатели знают, что если они захотят подобрать себе две вещи, совпадающие по цвету, то лучше это делать при дневном освещении, чем под светом флюоресцентных ламп в магазине.

Другой важной особенностью света является то, что некоторые объекты способны поглощать свет с длинами волн, находящимися вблизи от ультрафиолетовой области спектра (300 — 400 нм), а затем высвобождают свет с большими длинами волн (400 — 450 нм). Эта особенность называется *флюоресценцией*, и

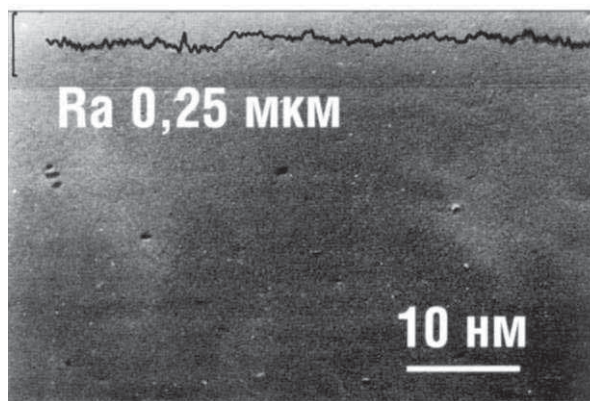
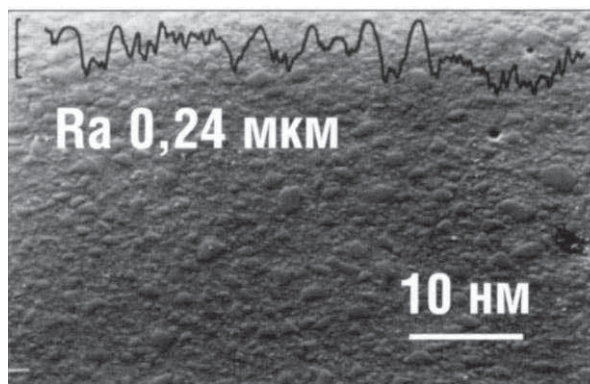


Рис. 1.8.15. Профили поверхности, полученные на профилометре, снабженном сканирующим электронным микроскопом, для (а) полимерного гибридного композита с большим размером частиц (Occlusin, ICI) и (б) полимерного композита с малым размером частиц (Herculite XRV, Kerr UK Ltd)

она наблюдается у эмали натуральных зубов. Ею можно объяснить то, почему зубы выглядят такими белыми при флюоресцентном освещении, и почему коронки, мостовидные протезы или пломбы иногда становятся слишком заметными при попадании на них света от флюоресцентных ламп, хотя при дневном свете цвет этих реставраций совпадает с цветом натуральных зубов. Если материал, используемый для изготовления реставрации не обладает свойством флюоресценции, то рядом с флюоренцирующим натуральным зубом реставрация будет выглядеть более темной.

Клиническое значение

Цвет объекта - это человеческое восприятие, которое является функцией трех переменных: источника освещения, свойств объекта и индивидуальных особенностей наблюдателя.

Светопроницаемость

Свет проходит сквозь *прозрачные* материалы, такие, как оконное стекло, почти без искажений, что означает, что вид объекта через стекло будет достаточно четким. В некоторых случаях может происходить выборочное поглощение лучей с определенными длинами волн: на основе этого явления были разработаны оптические фильтры.

Светопроницаемый материал, пропуская сквозь себя свет, поглощает его некоторое количество, и отражает часть лучей от своей внешней поверхности или внутренних границ в неоднородной структуре. Объект, рассматриваемый через светопроницаемый (полупрозрачный) материал, будет выглядеть искаженным.

Непрозрачный материал — это такой материал, который не пропускает свет, но поглощает, рассеивает или отражает его от своей поверхности. Цвет объекта зависит от поглощаемых и отражаемых длин световых волн. Например, красное стекло будет выглядеть красным потому, что оно пропускает сквозь себя красные световые волны, но поглощает свет с любыми другими длинами волн. Следовательно, красное стекло может выглядеть *непрозрачным*, если в спектре источника освещения отсутствует красные световые волны, поскольку световые лучи с любыми другими длинами волн будут поглощаться этим стеклом.

На **Рис. 1.8.14** представлена простейшая шкала, позволяющая оценить степень непрозрачности материала. В этой системе непрозрачность (опаковость, заглушенность) представляет собой соотношение между степенью отражения дневного света от образца стандартной толщины (обычно, 1 мм) на черном стандартном фоне и кажущейся степенью отражения дневного света от того же образца на белом стандартном фоне. Коэффициент отражения белого стандартного фона составляет 70% относительно оксида магния (SrO^{70}). Восстановительный материал сравнивают по этой шкале с эмалью и дентином, что позволяет

легко оценить относительную степень непрозрачности интересующего материала.

Текстура (строение) поверхности

Глянцевый или матовый вид материала зависит от степени гладкости его поверхности. Эмаль имеет блестящую поверхность, поскольку она обладает гладкой текстурой и отражает большую часть света, падающего на ее поверхность. По мере увеличения шероховатости поверхности материала, рассеяние света усиливается и поверхность становится матовой. Это явление должно быть учтено при работе со стоматологическими материалами, поскольку реставрация будет выглядеть неэстетичной из-за матовой поверхности, которая образуется при ее шлифовании. Наличие матовой поверхности приведет к тому, что реставрация станет заметно отличаться от остальных сохранившихся тканей зуба. Простейшим способом оценки текстуры поверхности является визуальный осмотр материала, однако рельеф поверхности образца можно оценить и количественно, с помощью прибора, называемого *профилометром*. Профилометр имеет иглу, прикрепленную к коромыслу с длинным плечом. Игла проходит по поверхности материала, и во время ее движения производится автоматическая регистрация всех перемещений острия штифта вверх и вниз. На **Рис. 1.8.15** представлены примеры движения иглы профилометра по поверхностям полимерных композитов. Данные, полученные с помощью профилометра, позволяют определить степень шероховатости поверхности материала путем подсчета величины R_a — среднего арифметического отклонения профиля поверхности материала: чем выше этот показатель, тем более грубой (шероховатой) будет поверхность испытываемого образца.

Клиническое значение

Способность материала для восстановления зубов к полированию является важным критерием при его выборе.

Глава 1.9

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

ВВЕДЕНИЕ

Среда полости рта является агрессивной по своей природе. Материалы могут растворяться водой, присутствующей в слюне, или выделять растворимые компоненты. Присутствие кислоты может вызвать эрозию материала, в полости рта материал может изменить свою окраску или разрушиться, он может потускнеть или подвергнуться коррозии.

Все эти явления могут отрицательно повлиять на химическую стабильность материалов и ограничить их клиническую долговечность. Продукты, выходящие из материалов, могут оказать вредное воздействие на биологическое окружение: они могут привести как местным реакциям, так и к системным поражениям.

Стоматологическая керамика представляет собой соединения неорганических элементов с кислородом, чаще всего такими соединениями бывают оксиды кремния (SiO_2) и алюминия (Al_2O_3). При обычных условиях эти соединения обладают высокой химической стабильностью и устойчивостью к окислительным процессам, которые связаны с электрохимической (или влажной) коррозией. Разрушение керамики обычно связано с процессом ее химического растворения. В отличие от керамики, металлы не обладают стойкостью к коррозии во влажной среде. Исключение составляют некоторые *благородные* металлы, такие, как золото и платина, которые суще-

ствуют в природе в чистом виде. Остальные металлы обычно встречаются в природе в виде соединений (оксиды или сульфиды), из которых их и добывают. Коррозия металлов является процессом, обратным тому, который используется для извлечения металлов. Часто состав продуктов коррозии металла аналогичен тем соединениям, из которых этот металл добывают. Например, железо добывают из оксидов железа природного происхождения, а ржавчина представляет собой гидратированный оксид железа. Обычные полимерные материалы также являются нестабильными, поскольку большинство из них сгорает сразу же после возгорания, что свидетельствует о том, что полимеры легко окисляются. Процессы деструкции полимеров, такие, как набухание, растворение или разрушение ковалентных связей, по сути своей являются физико-химическими. Деструкция полимера может произойти в результате нагрева и под воздействием излучений, которые приведут к существенному снижению механических свойств полимерного материала, таких, как прочность или упругость.

Клиническое значение

Ухудшение свойств полимеров может быть вызвано абсорбцией и утратой растворимых компонентов, металлы склонны к потускнению или коррозии, а керамика может разрушаться в результате химического растворения.

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Абсорбция воды и растворимая фракция

Многие полимеры, используемые в стоматологии, например, входящие в состав полимерных композитов, базисов съемных зубных протезов или мягких подкладок к базисам, склонны к абсорбции растворителей, в частности, воды, а также к утрате растворимых компонентов. Молекулы растворителя раздвигают полимерные цепи, вызывая набухание. Поскольку это приводит к ослаблению связей, полимер становится более мягким, снижается его температура стеклования и прочность. В частности, такой материал, как нейлон, склонен поглощать влагу, что существенно ограничивает сроки службы нейлоновых зубных щеток. Полагают, что в случае полимерных композитов показатель водопоглощения является одним из определяющих факторов, от которых зависит изменение цвета этих материалов и гидролитическая деградация поверхности раздела между полимерной матрицей и частицами наполнителя. Мягкие базисные подкладки теряют эластичность в результате растворения пластификаторов, повышается их склонность к крипу, и они могут разрушаться под воздействием осмотического давления, которое может возникнуть при этих условиях. Таким образом, необходимо ограничивать как поглощение материалом влаги, так и содержание в материале растворимых фракций. Это позволит полимеру сохранять требуемые свойства и не выделять вредные компоненты, которые будут снижать биосовместимость материала с тканями живого организма.

Простейшим методом оценки показателей водопоглощения и водорастворимости полимера является контроль изменения веса материала при его погружении в воду. Тщательный анализ количества воды, поглощенной полимерным материалом, может быть осложнен прохождением обратного процесса — потерей водорастворимых компонентов, таких, как пластификаторы или остаточные мономеры. Оба процесса протекают одновременно, хотя и с разной скоростью. Большое значение для оценки этих факторов имеет то, что оба этих процесса протекают независимо один от другого.

Поглощение и потеря воды зависят от скорости диффузии воды и водорастворимых компонентов через материал. Таким образом, чем выше скорость диффузии, тем быстрее вода будет поглощаться материалом, тем легче будут выходить из него растворимые фракции. Важно отметить, что любая влага в образце, поглощенная им из атмосферы, должна быть удалена

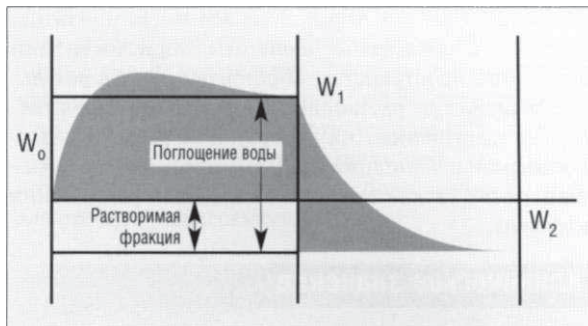


Рис. 1.9.1. Схематическое представление кинетики водопоглощения и доли растворимой фракции

перед погружением образца в воду. Перед испытанием образцы высушивают до постоянного веса и хранят в эксикаторе.

На Рис. 1.9.1 представлена кинетика абсорбции и десорбции. Причиной появления пика кривой в первом цикле испытания является разница скоростей проникновения воды в образец и выхода из него растворимой фракции. Поглощение воды происходит с большей скоростью, чем выход растворимых компонентов, поэтому сразу же после погружения образец начинает быстро набирать вес до точки насыщения. В этой точке начинается процесс выхода растворимой фракции, который можно заметить по потере веса образца, выходу растворимой фракции способствует ее растворение в поглощенной воде. Количество поглощенной воды можно рассчитать по формуле:

$$\text{Водопоглощение, \% масс.} = (W_1 - W_2)/W^2 \times 100$$

Количество растворимой фракции рассчитывают по формуле:

$$\text{Растворимая фракция, \% масс.} = (W^0 - W_2)/W^2 \times 100$$

Если в конце цикла водорастворения определить объем материала, V , и величину W^2 заменить величиной V , то это позволит выразить водопоглощение и показатель водорастворимости в таких единицах, как мкг/мм^3 , которые рекомендованы международным стандартом (ИСО/ДИС 4049).

Для большинства полимеров величина водопоглощения составляет от 30 до 50 мкг/мм^3 . Для полимерных композитов эта величина, однако, будет более низкой из-за присутствия стеклонанополнителя, но с учетом стеклонанополнителя, количество воды, поглощенной полимером, должно находиться в пределах значений, приведенных выше (для полимеров). Более высокие значения водопоглощения, которые были

определены для некоторых полимерных композитов, могут быть объяснены: наличием пористости или свободного пространства, образовавшегося в результате вымывания растворимой фракции; гидролитическим разрушением на поверхности раздела между полимером и наполнителем; химическим растворением частиц стекла, использованных для наполнения полимера.

Клиническое значение

Избыточное поглощение воды может привести к изменению цвета и деградации стоматологических полимерных материалов.

Разрыв связи

Деструкция полимеров, вызванная разрушением ковалентных связей, называется *разрывом связей*. Большинство свойств полимерного материала зависит от молекулярной массы полимерных цепей. Если в полимерной цепи произошел разрыв ковалентных связей, то это приведет к снижению молекулярной массы полимера, что, в свою очередь, обуславливает значительное снижение механической прочности материала. Разрыв ковалентных связей может произойти в результате облучения, нагревания или химического взаимодействия с другим веществом.

Некоторые формы электромагнитного излучения, такие, как ультрафиолетовые лучи, могут проникать в полимер и воздействовать на связи, удерживающие вместе отдельные звенья полимера. Одним из возможных последствий может стать ионизация, которая возникнет, если под воздействием электромагнитного излучения электрон оторвется от атома, и атом превратится в ион. Это приведет к тому, что связь с этим атомом будет разорвана и длина полимерной цепи сократится. Другим возможным последствием может стать образование сетчатой структуры (сшивание): в этом случае эффект от излучения будет положительным, поскольку приведет к улучшению механических свойств материала. Примером положительного эффекта от излучения является воздействие на полиэтилен γ -лучами. Гамма-лучи способствуют образованию поперечно-сшитой структуры, которые повышают устойчивость материала к размягчению и текучести при повышенных температурах.

Нагревание полимерного материала может привести к *разрыву полимерных цепей*. Устойчивость полимера к воздействию повышенных температур зависит от энергии связи между звеньями полимерной цепи (см. главу 1.3 — энергия связи).

Однако в некоторых случаях разрыв цепи полимера имеет положительное значение — это относится к

полимерам, из которых изготавливают хирургические шовные материалы или биodeградируемые имплантаты. В этих случаях процесс деструкции превращает полимер в низкомолекулярные продукты (углекислый газ, воду, соли и т.д.). Продукты, образовавшиеся в результате распада полимера, могут поглощаться клетками организма и выводиться с участков имплантации.

ПОТУСКНЕНИЕ И КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Потускнение — это изменение цвета поверхности, вызываемое образованием твердых и мягких отложений, например, сульфидов или хлоридов. Потускнение не ухудшает свойств материала, но вид его становится непривлекательным. Потускнение металлических поверхностей легко удаляется с помощью полирования металла. В отличие от потускнения коррозия возникает в результате химической реакции между материалом и веществами из окружающей среды, следовательно, ее появление связано с более серьезными проблемами.

Процесс коррозии начинается в результате снижения свободной энергии металла при взаимодействии с жидкостью или газом. Обычно коррозия металлов представляет собой электрохимический процесс, протекающий с потерей электронов (e^-), вызванной реакцией окисления:

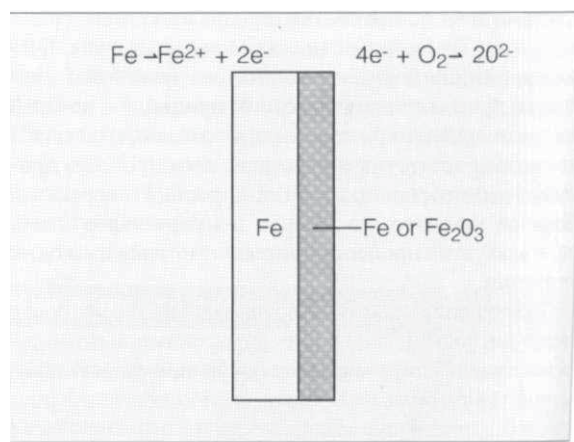
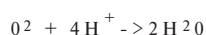


Рис. 1.9.2. Образование оксидов на поверхности металла

В результате этой реакции металл становится положительно заряженным ионом. Участок, где происходит окисление, называется *анодом*. Электроны будут перемещаться или станут частью другого химического вещества в результате реакции восстановления. Например, если в растворе кислоты содержится растворенный кислород, то реакцию восстановления можно записать следующим образом:



Участок, где происходит восстановление, называется *катодом*.

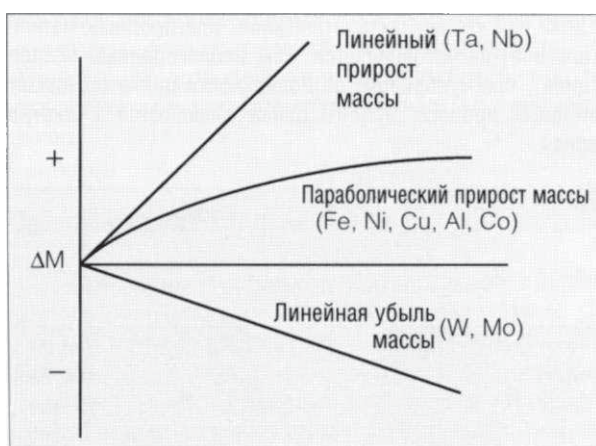


Рис. 1.9.3. Изменение массы металлов при образовании оксидной пленки

Все металлы могут подвергаться коррозии в условиях агрессивной среды. Коррозия металлов — явление весьма нежелательное, поскольку она ослабляет материал и может стать причиной разрушения. Более того, продукты коррозии могут вызвать неблагоприятную реакцию тканей живого организма, как правило, это приводит к ограничению использования металлов для стоматологических целей.

Сухая коррозия

В отличие от золота и еще нескольких благородных металлов, при контакте с кислородом воздуха на поверхности всех других металлов образуется поверхностная оксидная пленка (Рис. 1.9.2). Иногда эта тонкая поверхностная оксидная пленка хорошо видна, например, на поверхности титана она вызывает интерференцию света. Это свойство оксидной пленки титана используется при изготовлении ювелирных изделий.

Так как образование поверхностного оксидного слоя связано с присоединением к поверхности металла дополнительных атомов кислорода, масса окисляемого материала увеличивается. Этот процесс можно проконтролировать. На Рис. 1.9.3 представлены три возможных результата этого эксперимента. В каком направлении будет протекать реакция окисления, зависит от стабильности образующейся оксидной пленки.

Если оксидная пленка обладает высокой стабильностью, происходит самоограничение процесса коррозии за счет того, что в некоторой точке ионам ме-

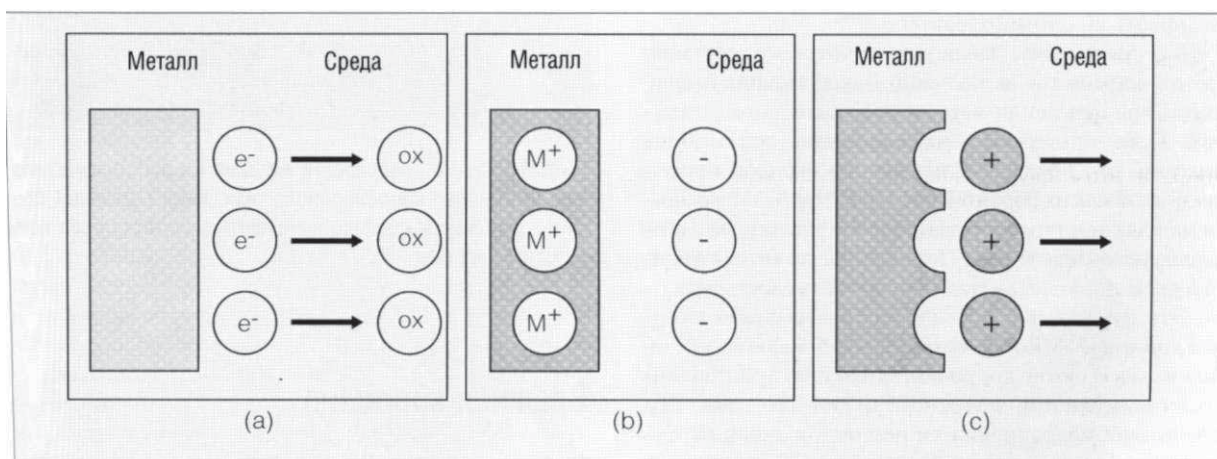


Рис. 1.9.4. Окисление металла в водной среде. Окислитель забирает электроны с металлической поверхности в процессе (а), называемом катодным. В результате металл становится положительно заряженным (б). Благодаря положительному заряду с поверхности металла выделяются металлические ионы, этот процесс называется анодным (с)

Таблица 1.9.1 Гальванические ряды металлов при воздействии морской воды	
↑ Возрастание инертности	Платина
	Золото
	Титан
	Серебро
	Нержавеющая сталь
↓ Возрастание активности	Медь
	Никель
	Олово
	Свинец
	Чугун
	Алюминий
	Цинк

тала придется настолько долго диффундировать к поверхности сквозь толщу оксидной пленки, чтобы вступить в химическую реакцию с кислородом, что процесс приостанавливается. В таких случаях быстрый поначалу набор массы постепенно замедляется, а кривая изменения массы в зависимости от времени окисления будет иметь параболический характер.

В других случаях оксидная пленка не обладает высокой стабильностью. Она растрескивается на поверхности металла или отслаивается, что приводит к обнажению чистого металла и образованию нового оксидного слоя. В таких случаях количество оксида металла будет постепенно увеличиваться, а кривая будет носить линейный характер.

В третьем случае наблюдается потеря массы металла, что встречается не так часто. Такое явление наблюдается при окислении металла при высоких температурах. Если температура нагрева будет достаточной высокой, это приведет к испарению оксидов металла сразу же после их образования. При этом на поверхности металла будет отсутствовать барьер, препятствующий дальнейшей окислению. Постепенно, по мере испарения оксидного слоя, металл будет терять свою массу.

Эти формы окисления металлов называются *сухой коррозией*. Многие металлы обладают устойчивостью к сухой коррозии за счет возникновения на их поверхности защитного оксидного слоя. Так, военные бомбардировщики резервной авиации хранятся в пустыне, где жарко, но, что более важно, очень сухо. Автомобили в жарком и сухом климате также меньше подвержены коррозии. Однако в присутствии влаги реакция металла на кислород существенно меняется.

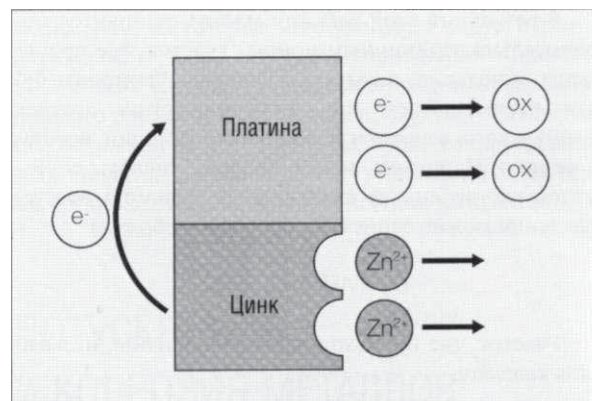


Рис. 1.9.5. Схема процесса гальванической коррозии цинка при его контакте с платиной. Благородный металл (платина) легче окисляется, чем неблагородный металл (цинк), таким образом, на поверхности цинка возникает анодный процесс, и ионы цинка выделяются в водную среду

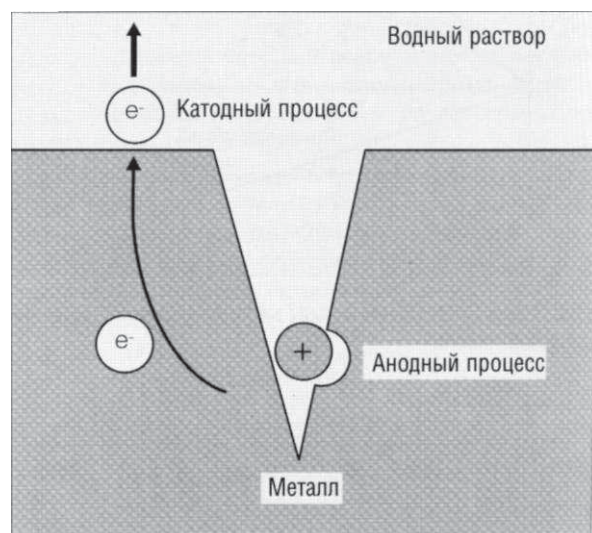


Рис. 1.9.6. На поверхности металла вокруг трещины возникает процесс коррозионного окисления (катодный процесс), а в самой трещине начинают высвобождаться ионы (анодный процесс)

Влажная коррозия

Влажная коррозия может наблюдаться в нейтральной, кислой или щелочной среде. Когда металл помещают во влажную среду, ионы металла и его электроны выходят в воду (Рис. 1.9.4). Окислитель, кислород, растворенный в воде, оттягивает электроны от метал-

ла. Это явление называется *катодным процессом*. Потеря металлом электронов ведет к тому, что металл приобретает положительный заряд. Положительные ионы начинают выходить с поверхности металла в воду, что приводит к возникновению *анодного тока*.

Разные металлы имеют разную устойчивость к окислению во влажных средах. Относительная реакционная способность металлов называется гальваническим рядом. В *Таблице 1.9.1* представлен гальванический ряд металлов, погруженных в морскую воду. Наиболее инертные металлы находятся в верхней части этого ряда. Если выход ионов одинаков по всей поверхности металла, то процесс называют *равномерной* коррозией. Однако, большую опасность представляет локализованная (местная) коррозия, которая при определенных условиях развивается на отдельных участках металлической поверхности. Примерами локализованной коррозии являются *электрохимическая (гальваническая)* и *щелевая* коррозии.

Гальваническая коррозия

Гальваническая коррозия возникает при соединении двух разнородных металлов. Это приводит к тому, что коррозия одного из этих металлов значительно усиливается.

Классическим примером гальванической коррозии является коррозия цинка в кислоте. Если цинк

находится в гальванической паре с платиной, как показано на Рис. 1.9.5, то платина начинает быстро реагировать на ионы водорода, находящиеся в кислоте, и высвобождать электроны. В результате присоединения электронов к ионам водорода образуется газ водород (этот процесс является классическим примером *катодного процесса*). Между цинком и платиной возникает электрический дисбаланс. Электроны начинают переходить от цинка к платине. Этот переход приводит к образованию ионов цинка (*анодный процесс*), и цинк, находящийся в контакте с платиной, начинает быстро разрушаться в результате коррозии. Степень, в которой разнородные металлы подвержены этой форме коррозии, зависит от относительной скорости их окисления. В частности, платина является эффективным окислителем. У других благородных металлов этот эффект будет менее выраженным, поэтому они не будут столь эффективными окислителями, как платина.

Сочетание двух разнородных металлов, ведущих себя подобно тому, как было описано выше, называется *гальванической ячейкой*. Гальваническая ячейка может возникать и в пределах одного сплава, если в его составе присутствует фаза, скорость окисления которой отличается от скорости окисления основного (доминирующего) компонента. Примером гальванической ячейки является взаимодействие между фазами γ и γ^2 в стоматологической амальгаме, где фаза γ^2 корродирует значительно быстрее, чем фаза γ .

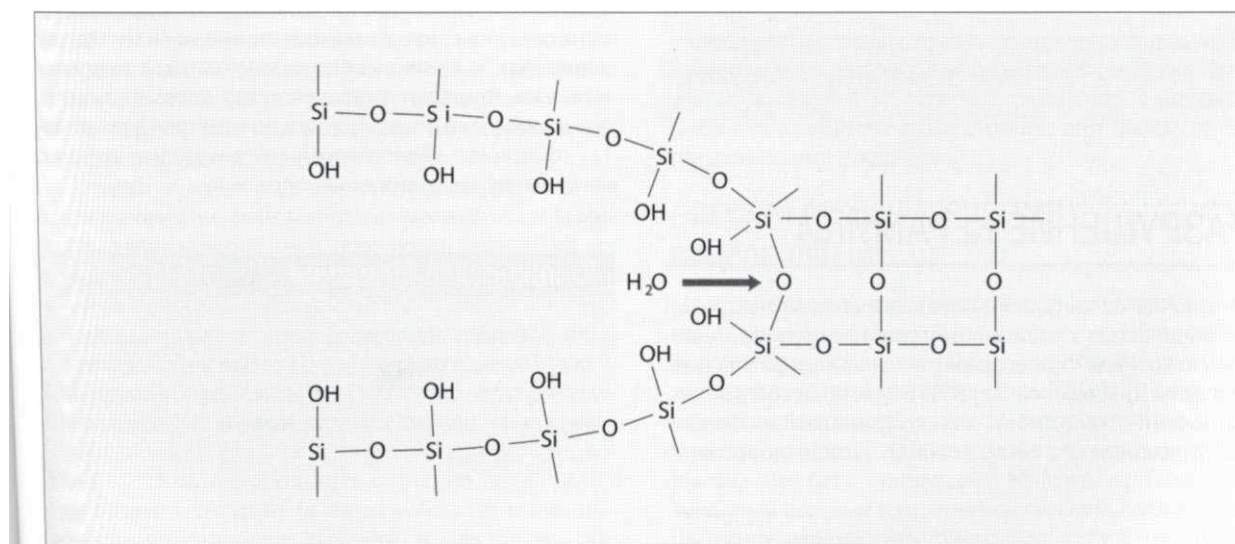


Рис. 1.9.7. Распространение или рост трещины в керамике в результате локального гидролиза в острие трещины

Щелевая коррозия

Если в материале имеется острая трещина или углубление, заполненное жидкостью (Рис. 1.9.6), то в этом пространстве обычно наблюдается недостаток кислорода. Ионы металла будут растворяться и поступать в это пространство, однако из-за отсутствия кислорода электроны не смогут вступать в реакцию. Реакция окисления может происходить там, где имеется достаточное количество кислорода. Кислород находится на основной поверхности металла, поэтому электроны будут перетекать туда через толщу металла. Таким образом, основание трещины или углубления становится анодом, а поверхность металла — катодом. Материал начинает убывать из основания трещины. Образовавшиеся продукты коррозии накапливаются в трещине, ограничивая дальнейший доступ кислорода, что побуждает перемещаться электроны к поверхности металла. Эту реакцию невозможно остановить, и поэтому такой вид коррозии считается самым коварным. То же самое может произойти при разрушении отдельных участков оксидной пленки: подобный вид коррозии называется *точечной* коррозией.

Не следует допускать концентрированного воздействия нагрузки на одну из областей металла — это может привести к ослаблению металла в результате образования и распространения трещин. Но еще больший вред будет нанесен материалу последующим развитием процесса коррозии. Таким образом, локализованная коррозия представляет более серьезную угрозу для состояния металлов, чем равномерная.

Клиническое значение

При соответствующих условиях коррозия металлов может оказаться быстрым и очень разрушительным процессом.

РАЗРУШЕНИЕ КЕРАМИКИ

В отличие от металлов, керамика обладает высокой устойчивостью к электрохимической коррозии, однако в некоторых случаях керамические материалы подвержены химической коррозии (химической растворимости). Например, двухкомпонентное стекло, изготовленное из SiO_2 и Na_2O , может достаточно

быстро раствориться в воде, и для снижения растворимости стекла в его состав добавляют CaO . С другой стороны, растворяющее действие некоторых кислот, подобных фтористоводородной (плавиковой), эффективно применяют для создания микроскопической шероховатости поверхности керамики и улучшения адгезии к ней полимера. При травлении поверхности керамики фтористоводородной кислотой происходит предпочтительное растворение определенных фаз в структуре керамического материала.

Химическая коррозия может серьезно влиять на прочность керамики. Разрушение керамики обычно связывают с трещинами, размеры которых увеличиваются настолько, что материал перестает сопротивляться воздействию прикладываемых к нему нагрузок. Разрушение керамики может происходить в виде внезапного распада материала, такого, как мгновенный раскол хрустального фужера или ветрового стекла автомобиля. Часто причиной подобного разрушения является медленное и незаметное разрастание трещины до тех пор, пока она не достигнет своего критического размера, после которого начнет прогрессировать спонтанно и катастрофически. Химическое взаимодействие между керамикой и окружающей средой в области верхушки трещины может ускорить ее развитие. Это ускорение произойдет в результате воздействия воды или водяного пара на связь Si-O-Si в верхней части трещины кремнеземистого стекла. Данная реакция протекает с образованием гидроксидных (гидроокисных) соединений (Рис. 1.9.7). Этот процесс часто называют *статической усталостью*. При сочетании условий окружающей среды с высоким уровнем внутренних напряжений в керамике, процесс развития трещины может значительно ускориться, как под влиянием приложения нагрузки извне, так и из-за высокого внутреннего напряжения. Это приведет к разрушению керамики, которое может быть описано, как возникшее в результате процесса образования и развития трещин, вызванного *напряженной коррозией*.

Клиническое значение

Все материалы подвержены воздействию агрессивной среды полости рта, поэтому со временем их свойства могут ухудшаться, т.е. может происходить постепенная деградация материала в отдаленные сроки его клинической службы.

Глава 1.10

ПРИНЦИПЫ АДГЕЗИИ

ВВЕДЕНИЕ

С момента появления в стоматологии метода кислотного травления, использование адгезивов получило столь широкое распространение, что в настоящее время без них не обходится ни один практический врач. Многие представления, на которые в течение десятилетий опиралась восстановительная стоматология, потребовали пересмотра после открытия возможностей адгезионных технологий, и множество новых методов и материалов были внедрены в клиническую практику.

Можно привести два примера новых методик с применением адгезивов, которые могут убедительно свидетельствовать о значимости адгезии материалов для практической стоматологии — и это полимерные цементы для фиксации мостовидных протезов и фарфоровых виниров. Использование этих методов стало возможным благодаря новым знаниям и углубленному пониманию не только свойств эмали и дентина, но и требований, которым должен отвечать материал, используемый для связи реставрации с твердыми тканями зуба.

Однако сами по себе эти достижения не были бы столь значимыми, если за ними не последовало бы создание новых материалов и технологий, которыми мы пользуемся в настоящее время. Сочетание материалов и технологий позволяет стоматологу выбрать наиболее оптимальный вариант из множества существующих на рынке. И хотя новейшие методы восстановления зубных рядов применяются относительно недавно, они получили широкое распространение.

В настоящее время существует ряд материалов, которые хотелось бы соединить с эмалью, дентином и друг с другом. Поэтому были разработаны многочисленные и многоцелевые адгезивы, и в их числе — полимерные композиты, стеклоиономерные цементы и системы адгезивов к дентину.

Новые методы подготовки поверхности зуба, такие, как протравливание и аппретирование силаном, должны быть тщательно изучены для выяснения возможности их использования со стеклокерамикой и современными стоматологическими сплавами.

Усложнение техники адгезии в стоматологии связано с многочисленными направлениями ее использования. Для того, чтобы полностью оценить и понять клиническое значение адгезионных методов, врач-клиницист должен иметь четкое представление о принципах адгезии, существующих материалах и системах стоматологических адгезивов, а также об их использовании в конкретной клинической ситуации.

ЧТО ТАКОЕ АДГЕЗИЯ?

Адгезия — это сила, которая соединяет два разнородных материала, приведенных в близкий контакт. *Адгезия* отличается от *когезии*, которая является притяжением между одинаковыми атомами или молекулами в пределах одного вещества.

Адгезия между твердыми материалами

На атомном уровне все поверхности являются неровными (шероховатыми). Это означает, что если их привести в контакт, то они будут соприкасаться только выступами на поверхностях (**Рис. 1.10.1**). В этих точках может возникать очень высокое давление, в результате которого, при отсутствии загрязняющих веществ, может появиться эффект, называемый *локальной адгезией* или *холодной сваркой*. Если мы попытаемся переместить путем скольжения одну поверхность по отношению к другой, то почувствуем сопротивление, которое называется *трением*.

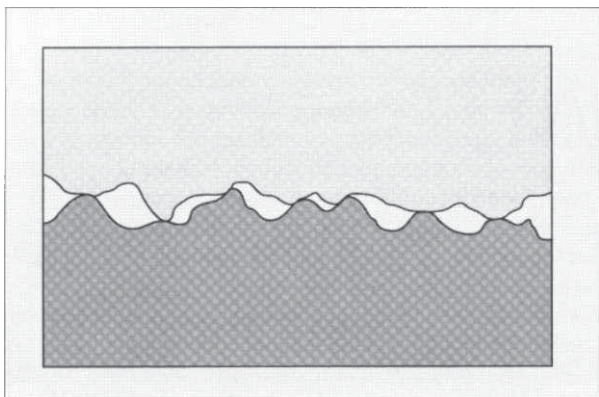


Рис. 1.10.1. Точечный контакт двух твердых поверхностей на микроскопическом уровне

Причиной трения является необходимость сдвига или разрыва связей, образованных локальной адгезии. Обычно прочность локальной адгезии настолько высока, что процесс разрыва протекает не по границе раздела между выступами поверхности, а внутри твердого вещества. Этим можно объяснить такое явление, как стирание материала в результате трения (фрикционный износ).

Несмотря на то, что силы трения, возникшие в результате локальной адгезии, могут быть достаточно высокими, определить адгезионную силу в направлении *нормали*, т.е. силу, перпендикулярную к поверхности материала, обычно невозможно. Это объясняют возникновением напряжений упругости (упругих напряжений) материала, действующих в нормальном направлении и исчезающих сразу же после снятия нагрузки на материал.

Только очень мягкие металлы, такие, как чистое золото, могут ослабить упругие напряжения за счет своей текучести и предотвратить разрушение в области соединения (локальной адгезии) в результате приложении нагрузки в нормальном направлении. Примером использования этого явления в стоматологии является применение когезионного золота.

Адгезия между твердым веществом и жидкостью

Каждый, безусловно, наблюдал, что капля воды удерживается на нижней стороне стеклянной пластины и не падает. Это явление — пример адгезии воды к стеклу, возникающей за счет сил молекулярного притяжения между двумя веществами. Такое притяжение вызвано вторичными связями (силами Ван-дер-Ваальса). Всю воду невозможно удалить с поверхности пластины даже путем усердного ее

встряхивания, а при попытках вытереть стекло тканью, мы увидим, что на его поверхности сохраняется очень тонкий слой воды. Единственным способом удаления всей воды с поверхности стекла является нагрев пластины.

Этим примером можно проиллюстрировать хорошую адгезию, возникшую между жидкостью и твердым веществом. В данном случае адгезию можно объяснить способностью жидкости образовывать очень близкий (межмолекулярный) контакт с твердым веществом на большой площади поверхности. Этим хорошая адгезия между жидкостью и твердым веществом отличается от слабой адгезии (которая была описана выше), возникающей между твердыми телами, которые контактируют между собой только в отдельных точках.

Таким образом, одним из главных условий адгезии, которым нельзя пренебрегать, является плотный контакт между двумя веществами, поскольку образование прочной связи возможно только при близком межмолекулярном контакте. Данное требование кажется простым, однако с его выполнением могут возникать проблемы, поскольку очень сложно обеспечить близкий контакт между разнородными твердыми веществами на микроскопическом уровне, о чем уже упоминалось выше.

Допустим, что для возникновения адгезии расстояние между взаимодействующими молекулами должно составлять не более 0,0007 мкм (микрометров, иначе называемых микронами; в 1 мм содержится 1000 мкм). Понятно, что адгезия между двумя твердыми веществами практически невозможна. Однако ее можно создать путем использования третьего вещества (обычно в жидком или полужидком состоянии), которое будет действовать, как промежуточная среда.

Вещество, соединяющее два материала называется *адгезивом*, а поверхности взаимодействующих материалов — *адгерентами* или *субстратами*. Совокупность точек, в которых субстраты контактируют с адгезивом, называется *поверхностью раздела* (**Рис. 1.10.2**).

Само собой разумеется, что каждое явление, происходящее на поверхности раздела, определяет успех или неудачу адгезионной связи. Это относится в равной мере, как к адгезивам технического назначения, так и к стоматологическим адгезивам, поэтому, в первую очередь, мы должны рассмотреть общие требования к адгезивам, а затем приступить к более внимательному изучению механизмов связи.

Клиническое значение

Перед соединением двух поверхностей необходимо убедиться в их идеальной чистоте, в противном случае будет невозможно образование адгезионной связи.

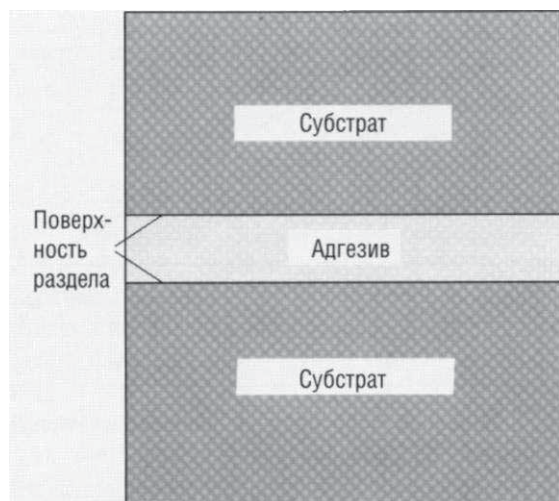


Рис. 1.10.2. Терминология, применяемая для описания адгезионного соединения

КРИТЕРИИ АДГЕЗИИ

Во всех инструкциях по применению адгезивов, обращается внимание на то, чтобы соединяемые поверхности были чистыми и сухими. И это требование является чрезвычайно важным по ряду объективных причин. Чистая и сухая поверхность материала служит гарантией правильного образования адгезионной связи. Присутствие на поверхности материала загрязняющих веществ будет препятствовать образованию прочной связи, поскольку связь между загрязнителем и поверхностью твердого вещества сама по себе является слабой. Более того, загрязнитель препятствует проникновению адгезивов в субстрат.

В число факторов, влияющих на способность адгезива вступать в близкий контакт с субстратом, входят:

- смачиваемость субстрата адгезивом;
- вязкость адгезива;
- морфология или рельеф поверхности субстрата.

Смачиваемость

Для того, чтобы адгезив образовал связь между двумя материалами, он должен вступить в настолько близкий контакт с поверхностью субстрата, чтобы между адгезивом и этой поверхностью не возникли воздушные пустоты, присутствие которых приведет к ослаблению связи. Способность адгезива контактировать с

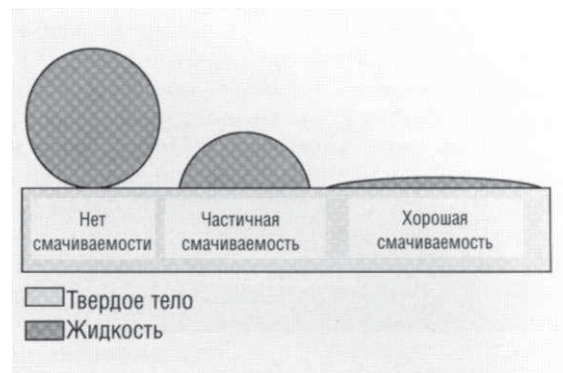


Рис. 1.10.3. Характер смачивания жидкостью твердой поверхности

субстратом зависит от смачивания адгезивом поверхности определенного материала. *Хорошая смачиваемость* — это способность адгезива растекаться по всей поверхности субстрата, что позволяет максимально задействовать все возможности механизма адгезии.

В быту мы нередко наблюдаем способность или неспособность жидкости смачивать поверхность материала. Примером поверхности, которую очень сложно смочить водой, является тефлон (политетрафторэтилен, ПТФЭ). Это свойство позволило использовать тефлон для изготовления антипригарных покрытий соусниц и сковородок. При попадании воды на поверхность тефлона, она образует шарики, которые не растекаются по поверхности материала. Такое свойство материала называется *плохой смачиваемостью*. На Рис. 1.10.3 представлены возможные варианты смачивания поверхности материала.

Взаимодействие между субстратом и адгезивом происходит под действием движущей силы, которая распределяет адгезив по поверхности субстрата. Этой движущей силе противодействует сила сопротивления растеканию адгезива по поверхности субстрата, которая зависит от вязкости адгезива, степени шероховатости поверхности твердого материала и присутствия загрязнений. Движущая сила обеспечивается поверхностной энергией адгезива и субстрата (см. ниже).

Поверхностная энергия

В массе твердого вещества или жидкости, молекулы подвержены действию сил притяжения во всех направлениях. Таким образом, каждая молекула находится в состоянии динамического равновесия с окружающими ее молекулами. Однако на поверхности вещества этот тонкий баланс нарушается, что приво-

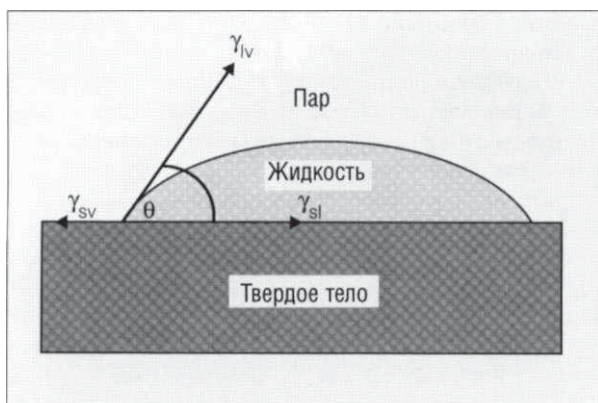


Рис. 1.10.4. Контактный угол смачивания θ между жидкостью и твердой поверхностью, где γ^{sv} - поверхностное натяжение на границе твердой поверхности и пара, γ^{sl} - поверхностное натяжение на границе твердой поверхности и жидкости и γ^{lv} - между жидкостью и паром

дит к притяжению молекулы внутрь, в направлении огромного числа молекул в массе материала. Действие сил притяжения внутрь материала создает энергию на поверхности материала, называемую *поверхностной энергией*. У жидкостей поверхностную энергию называют *поверхностным натяжением*.

Под действием поверхностного натяжения жидкость стремится принять сферическую форму. Это происходит потому, что в отличие от других форм, сфера обладает наименьшей площадью поверхности, и, следовательно, минимальной поверхностной энергией для данного объема жидкости, что позволяет свести к минимуму суммарную энергию жидкости.

В то время, как поверхностное натяжение жидкости представляет собой реальное напряжение на ее поверхности, в случае твердого тела поверхностная энергия связана с работой по растяжению его поверхности, а не с приданием этой поверхности определенной формы. Измерить поверхностную энергию твердого вещества намного сложнее, чем жидкости. Один из создателей учения о смачиваемости материалов, Зисман, предложил подход, который в настоящее время широко используется для оценки поверхностной энергии твердого вещества. Он разработал концепцию, называемую *концепцией критической энергии поверхности*.

Контактный угол

При контакте жидкости с твердым телом, угол, образованный между твердой и жидкой поверхностями, называют *контактным углом*. Контактный угол зависит от поверхностного натяжения жидкости и поверхностной энергии твердого вещества (Рис. 1.10.4).



Рис. 1.10.5. График Зисмана для определения величины критической поверхностной энергии твердого тела

Измерение контактного угла между твердым телом и жидкостью позволяет оценить способность жидкости смачивать поверхность определенного субстрата. Для идеального смачивания, обеспечивающего идеальные условия для адгезии, угол между твердой поверхностью и жидкостью должен быть равным нулю. В этом случае жидкость полностью покрывает твердую поверхность, что позволит создать максимальную прочность связи между адгезивом и субстратом. Движущая сила этого процесса, или, иными словами, растекание жидкости по твердой поверхности, зависит от поверхностного натяжения жидкости и поверхностной энергии твердого тела. В точке, где жидкость соприкасается с поверхностью твердого тела, их поверхностные натяжения (энергии) должны быть уравновешены. Это равновесие можно выразить следующим уравнением:

$$\gamma^{sv} = \gamma^{sl} + \gamma^{lv} \cos \theta$$

Это уравнение может быть преобразовано для определения контактного угла, θ (полученное уравнение иначе называют *уравнением Юнга*):

$$\cos \theta = (\gamma^{sv} - \gamma^{sl}) / \gamma^{lv}$$

где γ^{sv} — поверхностная энергия на поверхности раздела между твердым телом и жидкостью, γ^{sl} — поверхностная энергия на поверхности раздела между твердым телом и паром, γ^{lv} — поверхностная энергия на поверхности раздела между жидкостью и паром.

Критическая поверхностная энергия

Измерив *контактный угол* у ряда разных жидкостей на одном и том же твердом субстрате, и построив график

Таблица 1.10.1 Типичные значения поверхностной энергии

	<i>Поверхностная энергия, $\text{хШ}^{\circ}\text{Цж/м}^2$</i>
Перфторлауриловая кислота	6
Метиленхлорид	16
ПТФЭ (тефлон)	18
Политрифторэтилен	22
Этиловый спирт	24
ПВХ (поливинилхлорид)	39
Вода	73
Стекланная пластина	20
Сталь	230
Оксид железа	350
Оксид алюминия	560
Ртуть	488

зависимости косинуса контактного угла от заранее известных значений *поверхностного натяжения* используемых жидкостей, можно получить наклонную прямую, указывающую на линейное соотношение между этими величинами. Это линейное соотношение представлено на **Рис. 1.10.5**. Оно показывает, что наклонная прямая экстраполирована до пересечения с линией, в которой косинус контактного угла равен 1. Если $\cos q = 1$, то $q = 0$. Ситуация, в которой контактный угол равен 0, и является условием идеального смачивания.

Величина поверхностного натяжения, при которой косинус контактного угла равен 1, называется *критической поверхностной энергией твердого тела*. Критическая поверхностная энергия твердого тела равна поверхностному натяжению жидкости, полностью растекшейся по твердой поверхности. Такая жидкость может быть реально существующей или гипотетической. Любая жидкость, поверхностное натяжение которой приближается к критической поверхностной энергии твердого тела, будет эффективно смачивать его поверхность.

Таким образом, жидкость с низкой поверхностной энергией будет легко растекаться по поверхности субстрата с высокой поверхностной энергией, поскольку поверхность субстрата будет замещена поверхностью с более низкой энергией.

Тефлон обладает очень низкой поверхностной энергией, поэтому сложно найти жидкость с низким поверхностным натяжением, которая могла бы эффективно смачивать поверхность этого материала. Другим материалом с низкой поверхностной энергией является силиконовая резина, и очень сложно найти

вещество, способное растекаться по поверхности этого материала.

С другой стороны, силиконовые полимеры в жидкой форме хорошо смачивают большинство поверхностей благодаря своей низкой поверхностной энергии. Эти полимеры успешно используются в оттисковых материалах.

В **Таблице 1.10.1** представлены значения поверхностных энергий ряда материалов. Для удобства поверхностные энергии выражены в дж/м^2 (н/м). Поверхностная энергия перфтордилауриловой кислоты такова, что по ее поверхности может растекаться только сжиженный инертный газ.

Клиническое значение

Адгезив должен быть совместим с поверхностью, подлежащей соединению. Например, гидрофобные (не смачиваемые водой) полимеры не склеиваются с гидрофильными (смачиваемые водой) поверхностями.

Вязкость

Для успешного использования адгезива необходимо, чтобы он мог не только образовать близкий контакт с субстратом, но и легко растекаться по его поверхности, но не до такой степени, чтобы его текучестью нельзя было бы управлять. Движущая сила растекания жидкости зависит от ее способности смачивать твердую поверхность. Движущей силе противодействует вязкость жидкости. Нежелательно, чтобы жидкость имела слишком высокую вязкость. Высокая вязкость будет препятствовать легкому растеканию жидкости по поверхности твердого субстрата, и ее проникновению в узкие трещины и щели.

В целом, величины контактного угла прямо пропорциональны вязкости адгезива, однако это утверждение будет неверным, если адгезив представляет собой растворитель, содержащий добавки.

Использование растворителей с низким поверхностным натяжением, в которых растворены вещества, обладающие высокой вязкостью, может приводить к искаженному представлению о контактном угле. В этом случае, несмотря на низкий контактный угол, сопротивление растеканию, обусловленное высокой вязкостью жидкости, будет препятствовать ее дальнейшему распределению по поверхности субстрата.

Аналогично, высоконаполненные адгезивы, такие, как полимерные композиты, будут с трудом распределяться по поверхности твердого вещества, что может создать впечатление о высоком поверхностном натяжении и плохой смачиваемости. Однако субстрат будет контактировать только с низковязким полиме-

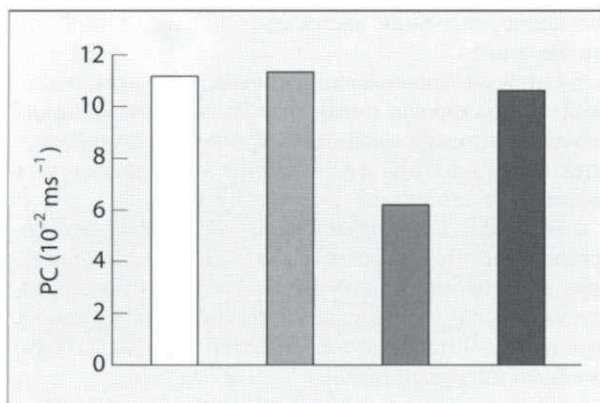


Рис. 1.10.6. Значения коэффициентов пенетрации растворов для полоскания рта (Из работы Perdok J.F. с соавт. (1990) J.Dent. 18:147)

ром, который с готовностью увлажнит его поверхность при условии, что будет обладать низким поверхностным натяжением. Распределению полимерного композита по поверхности субстрата будет препятствовать только жесткость наполнителя, но вовсе не неспособность полимерной матрицы увлажнить расположенную под ней поверхность субстрата.

Способность жидкости заполнять все трещины и щели на твердой поверхности можно оценить количественно, с помощью коэффициента пенетрации (КП), который является функцией поверхностного натяжения (γ) и вязкости (η). Коэффициент пенетрации определяют по уравнению:

$$\text{КП} = \gamma \cos \theta / 2\eta$$

Коэффициент пенетрации является мерой способности жидкости проникать в капиллярное пространство, такие, как интерпроксимальные области, десневые карманы и поры. На Рис. 1.10.6 представлены значения коэффициентов пенетрации для разных растворов для полоскания рта.

Шероховатость поверхности

При измерении контактного угла исходят из предположения, что субстрат обладает идеально гладкой поверхностью. На самом же деле поверхность субстрата на микроскопическом уровне может быть очень грубой. Преимуществом грубой или шероховатой поверхности является увеличение площади для создания адгезионного соединения, однако есть и недостаток у такой поверхности — возможность захвата воздуха. Захват воздуха может значительно снизить эффективное пространство для склеивания, в результате чего произойдет ослабление связи. Составными элементами неровностей поверхности являются трещины и

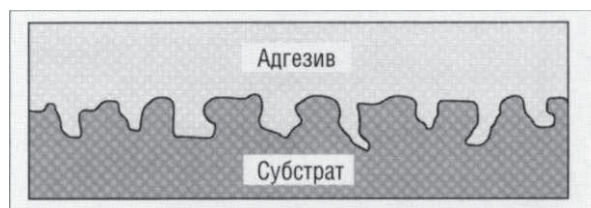


Рис. 1.10.7. Механическое зацепление между адгезивом и субстратом на микроскопическом уровне

щели, поэтому одним из требований, предъявляемых к адгезиву, является его способность затекать в углубления на поверхности субстрата.

Высоковязкие адгезивы склонны захватывать воздух, поскольку из-за своей плотности они не могут затекать в трещины и щели, а могут только образовывать над ними «мосты». При отсутствии воздуха адгезив будет проникать в трещины и щели за счет действия капиллярных сил. Для легкого проникновения в них адгезив должен обладать высоким поверхностным натяжением, что указывает на высокое капиллярное притяжение. Для того, чтобы наглядно представить себе это явление, можно погрузить капилляры (трубки с очень малым диаметром отверстия) в жидкость с разным поверхностным натяжением, в результате чего обнаружится, что чем выше будет поверхностное натяжение жидкости, тем выше поднимется жидкость в капилляре.

Капиллярным силам противодействует давление воздуха, захваченного адгезивом, и силы сопротивления, возникшие из-за вязкости адгезива. Однако, поверхностное натяжение жидкости должно быть достаточно низким, для того, чтобы жидкость могла эффективно смачивать субстрат. Следовательно, поверхностное натяжение идеального адгезива должно быть чуть ниже поверхностной энергии твердого субстрата. При соблюдении этого условия, шероховатость поверхности может иметь положительное значение для улучшения прочности адгезии.

Площадь поверхности шероховатого субстрата выше, чем гладкого, на большей площади поверхности сможет образоваться большее число связей. Если неровности поверхности будут иметь определенное строение (морфологию), например, на поверхности субстрата будут присутствовать микроскопические поднутрения, то прочность адгезии может усилиться за счет *микромеханического сцепления*.

МЕХАНИЗМЫ АДГЕЗИИ

Во-первых, давайте предположим, что первое условие для адгезии, соблюдать близкий контакт на молекулярном уровне между адгезивом и субстратом. А

теперь представим, что будет происходить после того, как материалы вступят в контакт, и как они будут взаимодействовать. Адгезионная связь может быть механической, физической или химической, но обычно она представляет собой комбинацию этих видов связи.

Механическая адгезия

Простейшим видом адгезии является механическое сцепление компонентов адгезива с поверхностью субстрата. Эта адгезия образуется за счет присутствия таких неровностей поверхности, как углубления, трещины, щели, при развитии которых образуются микроскопические поднутрения.

Основным условием образования механической адгезии является способность адгезива легко проникать в углубления на поверхности субстрата, а затем затвердеть. Это условие зависит от смачивания поверхности субстрата адгезивом, которая, в свою очередь, связана с соотношением поверхностных энергий материалов, находящихся в контакте, определяющим величину контактного угла смачивания. Идеальной ситуацией является полное смачивание субстрата адгезивом. Для улучшения контакта перед нанесением адгезива следует избавиться от воздуха или пара, присутствующих в углублениях. Если адгезив сможет заполнить поднутрения и затем затвердеть, то, естественно, он блокируется поднутрениями (Рис. 1.10.7). Степень проникновения адгезива в поднутрения зависит как от давления, которое было приложено при его нанесении, так и от свойств самого адгезива.

Если попытаться оторвать адгезив от субстрата, то это можно сделать лишь путем его разрыва, так как адгезив невозможно извлечь из поднутрений. Концепция механической адгезии не противоречит условиям для крепления или ретенции несъемных зубных протезов, используемой при их фиксации, за исключением тех явлений, которые происходят на микроскопическом уровне. Важное отличие между этими концепциями заключается в том, что хорошая смачиваемость не является необходимым условием макроретенции, тогда как она играет определяющую роль в создании механического зацепления на микроскопическом уровне.

В целом, поднутрения часто увеличивают механическую прочность соединения, однако обычно этого недостаточно, чтобы был задействован механизм самой (специфической) адгезии. Существует ряд дополнительных механизмов адгезии, вызванных физическими и химическими причинами. Термин *истинная* или *специфическая адгезия* обычно используется для того, чтобы отличить физическую и химическую адгезию от механической, однако от подобных терминов лучше отказаться, поскольку они не совсем точны.

Понятие истинной адгезии предполагает, что кроме нее существует адгезия ложная, однако в действительности адгезия либо существует, либо ее нет. Физическая и химическая отличаются от механической адгезии тем, что первые вовлекают адгезив и субстрат в молекулярное взаимодействие друг с другом, в то время как для механической такое взаимодействие на поверхности раздела двух фаз не требуется.

Физическая адгезия

При близком контакте двух плоскостей образуются вторичные связи за счет диполь-дипольного взаимодействия между поляризованными молекулами (см. главу 1.3). Величина возникших сил притяжения очень невелика, даже если они и обладают высоким значением дипольного момента или повышенной полярностью.

Величина энергии связи зависит от относительной ориентации диполей в двух плоскостях, однако обычно эта величина составляет не более 0,2 электрон-вольта. Это значение намного меньше, чем у первичных связей, таких, как ионные или ковалентные, у которых энергия связи обычно колеблется в пределах от 2,0 до 6,0 электрон-вольт.

Вторичные связи за счет диполь-дипольного взаимодействия возникают очень быстро (поскольку для их возникновения не нужна энергия активации) и являются обратимыми (так как молекулы на поверхности вещества остаются химически незатронутыми). Это слабое *адсорбционное* физическое притяжение легко разрушается при повышении температуры, и оно не подходит для тех случаев, когда требуется постоянное соединение. Тем не менее, такие связи, как водородная, могут стать важнейшей предпосылкой к образованию химической связи.

Из этого следует, что соединение неполярных жидкостей с полярными твердыми веществами затруднено, и наоборот, поскольку между этими двумя веществами будет отсутствовать взаимодействие на молекулярном уровне, даже при их близком контакте. Такое поведение наблюдается у жидких силиконовых полимеров, которые являются неполярными и поэтому не образуют вторичных связей с твердыми поверхностями. Связи с ними возможны только при прохождении химической реакции сшивания, которая создаст места соединений между жидкостью и твердым телом.

Химическая адгезия

Если после адсорбции на поверхности молекула диссоциирует, и затем ее функциональные группы, каждая в отдельности, смогут соединяться ковалентными или

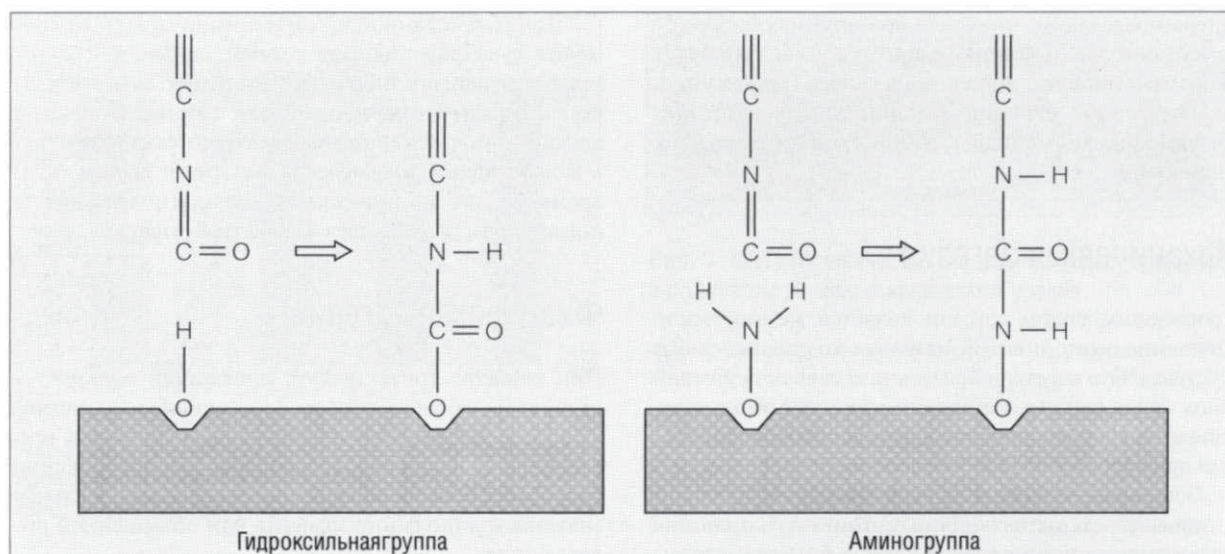


Рис. 1.10.8. Образование ковалентной связи между изоцианатом и гидроксильными и аминными группами на поверхности субстрата

ионными связями с поверхностью, то в результате образуется прочная адгезионная связь. Такую форму адгезии называют *хемосорбцией*, и она может быть по своей природе как ионной, так и ковалентной.

Химическая связь отличается от физической тем, что два соседних атома совместно обладают одними и теми же электронами. Поверхность адгезива должна быть прочно соединена с поверхностью субстрата через химические связи, поэтому необходимо присутствие реакционноспособных групп на обеих поверхностях. В частности, это относится к образованию ковалентных связей, что происходит, например, при связывании реакционноспособных изоцианатов с полимерными поверхностями, содержащими гидроксильные и аминные группы (Рис. 1.10.8).

В отличие от неметаллических соединений, между твердым и жидким металлами легко образуется металлическая связь — этот механизм лежит в основе паяния. Металлическая связь возникает за счет свободных электронов и не зависит от присутствия реакционноспособных групп. Однако эта связь возможна только в том случае, если металлические поверхности будут идеально чистыми. На практике это означает, что для удаления оксидных пленок необходимо использовать флюсы, в противном случае эти пленки будут препятствовать контакту между атомами металлов.

Единственным путем отделения адгезива от субстрата является механический разрыв химических связей, однако это не означает, что в первую очередь будут разорваны именно эти, а не другие валентные

связи. Это накладывает ограничения на прочность, которую можно достичь в соединении. Если прочность склеивания или адгезионного соединения окажется выше прочности при растяжении материалов адгезива или субстрата, тогда раньше, чем разрушится адгезионное соединение, произойдет разрушение ковалентное адгезива или субстрата.

Адгезия переплетением молекул (Диффузионный механизм адгезии)

До сих пор мы исходили из предположения, что между адгезивом и субстратом существует четко выраженная поверхность раздела. Обычно адгезив адсорбируется поверхностью субстрата и может рассматриваться, как поверхностно-активное вещество, которое накапливается на поверхности, но не проникает вглубь. В некоторых же случаях адгезив или один из его компонентов способны проникать внутрь поверхности субстрата, а не накапливаться на ней. Следует подчеркнуть, что абсорбция молекул возникает в результате хорошего смачивания поверхности, а не является его причиной.

Если абсорбированный компонент представляет собой молекулу с длинной цепью, или образует молекулу с длинной цепью после поглощения субстратом, то в результате может произойти переплетение или взаимодиффузия молекул адгезива и субстрата, которое приведет к очень высокой адгезионной прочности (Рис. 1.10.9).

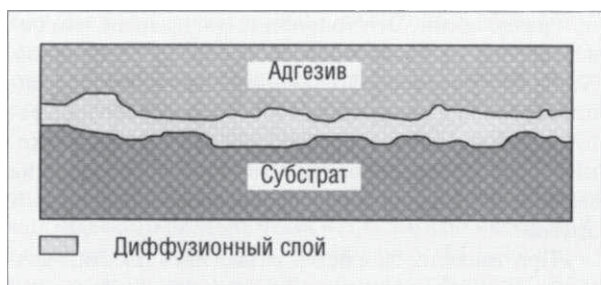


Рис. 1.10.9. Диффузионный переходный слой, образованный взаимным переплетением молекулярных фрагментов адгезива и субстрата

Таким образом, адгезивы должны сильно химически притягиваться поверхностью субстратов для обеспечения высокой адгезионной прочности.

Клиническое значение

Врачу необходимо знать, какой вид связи он стремится получить, а для этого требуется понимание этапов создания адгезионного соединения. Это позволит избежать ошибок в работе.

ПРОЧНОСТЬ АДГЕЗИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ

Требуемая прочность адгезии может быть достигнута за счет согласованного взаимодействия нескольких адгезионных механизмов, таких как большая площадь поверхности близкого контакта между адгезивом и субстратом, обеспечивающая множество участков для образования слабых вторичных связей, поверхностные поднутрения, создающие условия для микромеханического сцепления.

Теоретическая прочность

Имеется возможность определить приблизительной значение теоретической прочности адгезионного соединения между жидкостью и твердым телом.

Предположим единицу площади поверхности твердого тела, находящуюся в контакте с жидкостью. Энергия, которая потребуется для разделения этих материалов, будет представлять собой разницу между

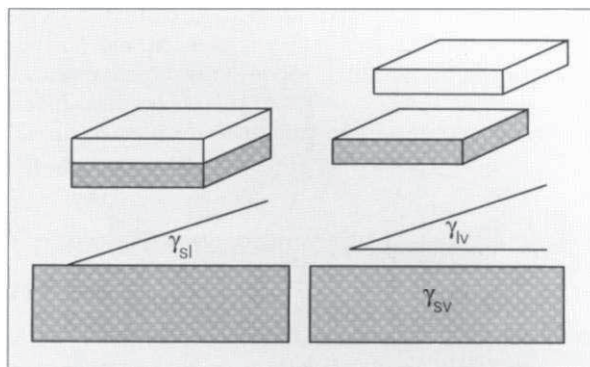


Рис. 1.10.10. Отделение жидкости от твердой поверхности с образованием двух новых поверхностей

энергией склеенных поверхностей и энергиями каждой из этих поверхностей в отдельности (Рис. 1.10.10).

Таким образом, работа адгезии на единицу площади поверхности можно рассчитать по формуле:

$$W_a = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl}$$

Это равенство называется уравнением *Дюпре*. Оно означает, что работа адгезии (W) является суммой свободных поверхностных энергий твердого тела (γ) и жидкости (γ^{lv}) за вычетом энергии на поверхности раздела между жидкостью и твердым телом (γ^{sl}).

Из уравнения Юнга $[\cos \theta = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl})/\gamma_{lv}]$ следует,

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta$$

Таким образом, работа адгезии может быть записана в виде уравнения:

$$W_a = \gamma_{lv}(1 + \cos \theta).$$

Адгезия будет максимальной при полном (идеальном) смачивании, т.е. в случае, когда $\cos \theta = 1$, следовательно,

$$W_a = 2\gamma_{lv}$$

Поверхностное натяжение жидкого углеводорода составляет приблизительно 30 мДж/м^2 . Если предположить, что силы притяжения убывают до нуля на расстоянии 3×10^{-10} метров, то сила, требуемая для того, чтобы отделить жидкость от твердой поверхности равна работе адгезии, деленной на расстояние, и равна 200 МПа .

Фактически, эта величина значительно выше

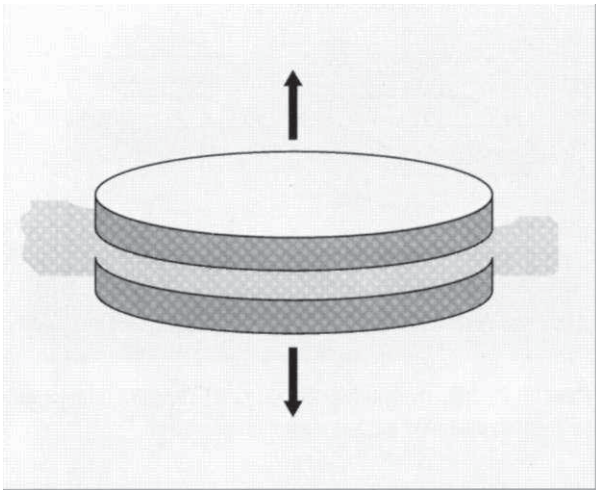


Рис. 1.10.11. Две пластины удерживаются вместе слоем вязкой жидкости между ними

любой, определенной в практических условиях. Например, две стеклянных пластины, удерживаемые находящейся между ними жидкостью, трудно отделить друг от друга путем отрыва, однако их легко разделить сдвигая одну пластину по отношению к другой, поскольку сопротивление сдвигу определяется только вязкостью находящейся между ними жидкости.

Таким образом, для жидкого адгезива недостаточно смачивать поверхность субстрата и обеспечивать химическую связь между ними. Он должен также противостоять действию растягивающих и сдвигающих усилий, которые могут вызвать разрушение внутри самого адгезива. Повышение вязкости может увеличить сопротивление сдвигу, и на этом основан принцип действия односторонних клейких лент.

Когда две круглые пластины соединены вместе находящейся между ними вязкой жидкостью (Рис. 1.10.11), то при попытке их разделить соотношение между силой, которая потребуется для их разделения, и вязкостью жидкости можно выразить следующим образом:

$$F = 3/2 (\eta R^4 / \dot{\gamma}^3) (d\dot{\gamma} / dt),$$

где η — это вязкость, R — радиус пластин, h — толщина адгезива.

Не рассматривая каким образом было выведено это уравнение, отметим, что в основе его было принято допущение, заключающееся в добавлении дополнительного количества жидкости для заполнения увеличивающегося пространства между двумя пластинами по мере их отдаления друг от друга

при разделении. Это уравнение показывает, что сила зависит от вязкости и толщины слоя адгезива. Чем выше вязкость адгезива, и чем меньше его толщина, тем более высоким должно быть усилие, требуемое для разделения двух пластин. Это выражение также показывает, что требуемое усилие зависит от скорости отделения одной пластины от другой.

При высоких скоростях разделения пластин возникающее сопротивление будет намного больше, чем при низких. Адгезионная связь не способна сопротивляться длительному воздействию низких нагрузок, поскольку в конце концов она разрушится из-за вязкого течения. Следовательно, лучшее сопротивление сдвигу может оказывать жидкость, которая превращается в твердое вещество, поскольку это существенно повышает ее устойчивость к сдвигу.

Реальная прочность связи

Было установлено, что реальная прочность адгезионного соединения, как минимум, на порядок меньше, чем полученная путем теоретических расчетов. Кроме того, нередко наблюдают, что разрыв связи происходит чаще всего не по поверхности раздела между адгезивом и субстратом, а внутри адгезива, что является не адгезионным, а когезионным разрушением.

Там же, где разрушение действительно носит адгезионный характер, наиболее вероятной причиной его возникновения можно считать неспособность адгезива обеспечить близкий контакт с субстратом, и поэтому взаимодействие на молекулярном уровне оказывается невозможным. Препятствиями для хорошего контакта могут быть загрязнения субстрата, или захват воздуха или иного газа на поверхности раздела. В этом случае разрушение адгезионного контакта может происходить по поверхности раздела, возникающее в результате образования и роста пустот в ослабленных участках вдоль границы адгезионного соединения. Здесь следует еще раз подчеркнуть важность чистоты поверхностей для получения прочного адгезионного соединения.

В действительности, прочность многих адгезионных связей зависит в большей степени от концентраций напряжения в адгезиве или на поверхности раздела между адгезивом и субстратом, чем от локальных сил притяжения, действующих на поверхности раздела. Особенно это относится к таким случаям, когда адгезионное соединение подвергается воздействию агрессивных веществ, содержащихся в окружающей среде, или концентрации высоких напряжений. Обычно адгезивы обладают более низкими механическими свойствами (т.е. пределами прочности на растяжение и на сдвиг), чем субстраты, с которыми ;

они связаны, следовательно, важнейшую роль могут играть *поверхностные и внутренние дефекты* адгезива, от которых и будет зависеть прочность адгезионного соединения.

Например, если на поверхности или внутри адгезива, связанного с субстратом, имеются многочисленные дефекты, то вероятность обнаружения дефекта критического размера будет возрастать по мере увеличения площади поверхности адгезива. По той же причине следует стремиться к минимальной толщине нанесенного слоя адгезива. Пленка наносимого адгезива должна быть очень тонкой, но этому мешает введение в адгезив частиц наполнителя для повышения его прочности.

Существует еще одна причина, по которой количество наносимого адгезива должно быть минимальным. Это — усадка при твердении адгезива. При усадке адгезива возникают силы сжатия, которые действуют в направлении от поверхности субстрата. Если силы сжатия будут достаточно высокими, то это может привести к отрыву адгезива от субстрата сразу же после его отверждения. Но даже, если в начальный период после отверждения адгезива, несмотря на действие усадочных сил сжатия, связь будет сохраняться, со временем накопление напряжений может привести к разрушению адгезионного соединения. Чем тоньше слой адгезива, тем меньше будет его усадка.

Клиническое значение

Нередко в совместимых с субстратами системах адгезивов, таких, как протравленная кислотой эмаль - полимер, происходит разрушение связи. Это связано с неправильным выполнением или невыполнением каких-то процедур, поскольку при тщательном выполнении условий обеспечения адгезии прочность связи между адгезивом и субстратом будет очень высокой.

ПРОМОТОРЫ АДГЕЗИИ

Нередко возникает необходимость в соединении двух материалов, которое невозможно осуществить при нормальных условиях, поскольку эти материалы не обладают химическим сродством и, следовательно, не смачивают друг друга.

Примером такого явления в стоматологии являются попытка создать прочную и долговечную связь между частицами стекла, используемыми в качестве наполнителя, и полимерной матрицей. Для того, чтобы они образовывали прочную связь (силы физической адсорбции будут явно недостаточными), необхо-

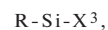
димо изменить поверхность одного или обоих компонентов для создания прочной связи. Иногда для этих целей используются промежуточные вещества, способные образовывать связи с обоими материалами. Такие вещества называются *связывающими веществами или аппретами*.

Связывающие вещества - аппреты

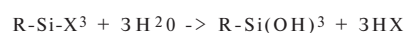
Будучи ионной по природе, поверхность стекла легко адсорбирует воду, образуя хорошо связанный поверхностный слой, толщина которого образована множеством молекул. При промышленном производстве стекла невозможно избежать образования этого слоя воды.

В результате, при смешивании стекла с полимерным связующим для получения композита, независимо от того, каким будет этот композит — наполненным порошкообразными частицами или армированным волокнами, полимер не будет смачивать поверхность стекла, и связь между матрицей и наполнителем окажется слабой. В результате механические свойства полученного композита будут крайне низкими, поскольку стекло не сможет противостоять действию нагрузок, а будет просто заполнять пространство. Для обеспечения связи между матрицей и наполнителем должны быть разработаны соответствующие методы удаления адсорбированной воды. Одним из подходов к решению этой проблемы является использование специальных аппретов. Связывающее вещество или аппрет, нанесенное на стекло, вытеснит воду с его поверхности, и образует связь со стеклом более прочную, чем существовавшую ранее связь между стеклом и водой.

Функцией аппрета является вытеснение адсорбированной воды и создание прочной химической связи между оксидными группами на поверхности стекла и полимерными радикалами связующего. Для подобных целей широко используется силан, состав которого можно представить общей формулой:



где R — органическая функциональная группа, X — гидролизуемые группы, связанные с силаном. Последние являются посредниками, поскольку они гидролизуются с образованием силанола по реакции:



Эти тригидроксилсиланола обладают способностью вытеснять воду с поверхности стекла и образовывать на ней водородные связи с гидроксильными группами. При высушивании стекла, покрытого сила-

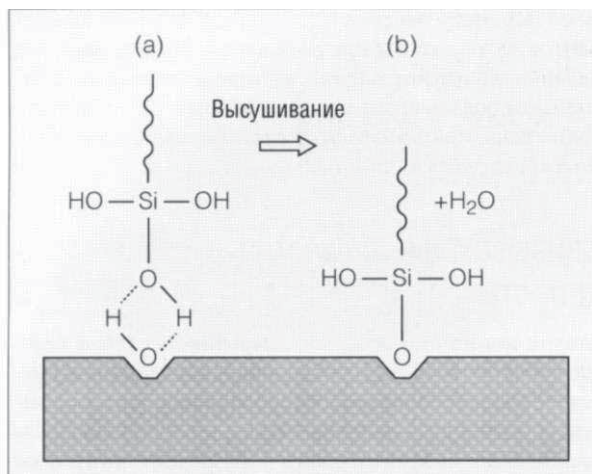


Рисунок 1.10.12 Образование водородной связи между силаном и гидроксильными группами на поверхности (а), на которой после высушивания образуются ковалентные связи с выделением воды (б)

ном, вода испаряется и между силанолом и поверхностью стекла происходит реакция конденсации. Две стадии этой реакции представлены на Рис. 1.10.12. После образования ковалентной связи ее уже невозможно разрушить гидролизом.

Теперь, если соединить полимерную матрицу со стеклом, обработанным силаном, органическая функциональная группа, R, вступит в реакцию с полимерным связующим с образованием прочной связи. Для успешного прохождения этого процесса важно, чтобы органическая функциональная группа была совместима со связующим, которое выполняет роль полимерной матрицы в наполненной системе.

Такой подход позволяет получить прочную и устойчивую к влаге связь. Без аппрета связь могла бы быстро разрушиться по мере проникновения воды в полимер и повторной ее адсорбции на поверхности стекла, приводящей к замещению полимера.

Связь, представленная на Рис. 1.10.12, была бы очень жесткой, если радикал с функциональными группами был бы слишком коротким. Напряжения, возникающие в результате усадки при твердении полимера или возможного температурного сжатия материала, могут оказаться достаточно высокими для разрушения такой связи. Эту проблему можно легко преодолеть путем использования органических функциональных групп, состоящих из молекул большей длины. При достаточной длине молекул можно получить необходимую степень гибкости. Поверхность, созданную применением аппретов, разумно рассматривать, как две поверхности раздела: (1) между стек-

лом и силанолом; (2) между полимером и органической функциональной группой.

Наиболее часто в качестве аппретирующих веществ используются такие соединения, как у-метакрилоксипропилтриэтоксисилан, и у-меркаптанопротриметоксисилан.

Праймеры

Праймеры, подобно аппретам, представляют собой другую группу веществ, разработанных для усиления способности поверхности субстрата к адгезионному взаимодействию. Обычно праймеры используются в сочетании с адгезивами.

Типичным примером использования праймера является герметизация поверхности деревянного изделия перед покрытием клеем. Если поверхность дерева не будет загерметизирована, адгезив может впитаться в поры на его поверхности, и на склеиваемой поверхности ничего не останется.

Существует множество примеров использования праймеров в стоматологии, в том числе фосфорная кислота, используемая для травления поверхности эмали, множество кондиционеров для дентина, которые используются в сочетании с дентинными адгезивами. К сожалению, авторы многих стоматологических публикаций и учебников по стоматологии не видят разницы между аппретом и праймером, и часто заменяют один термин другим.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Адгезия представляет собой сложное явление. Ее нельзя объяснить с помощью одной единственной модели. Образование адгезионной связи зависит от множества факторов, в редких случаях она обеспечивается каким-то одним механизмом.

Клиническое значение

Адгезия стала одним из краеугольных камней стоматологии. В терапевтической стоматологии она позволяет герметизировать зазоры между краями пломб и твердыми тканями зуба. В ортопедической стоматологии она дает возможность использовать новые материалы и технологии. Не существует такой области стоматологии, в которой в той или иной степени не использовались бы наши углубленные представления о межмолекулярном взаимодействии на границе раздела двух материалов.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

Стоматологические материалы для клиники

В настоящее время в стоматологических клиниках используется большое количество разнообразных материалов. Очень важно соблюдение технологии при обращении с этими материалами, а также полное понимание целевого клинического их предназначения.

Неправильное использование стоматологических материалов и нарушение технологии их применения являются основными причинами неудачных исходов восстановительного лечения. Наоборот, четкое понимание состава и химической природы стоматологических материалов, адекватная оценка их физических и механических свойств могут свести к минимуму эту проблему.

Глава 2.1

СТОМАТОЛОГИЧЕСКИЕ АМАЛЬГАМЫ

ВВЕДЕНИЕ

Первоначальное использование амальгам в начале девятнадцатого века, когда для ее приготовления использовали испанские или мексиканские серебряные монеты путем смешивания их с ртутью, имели неблагоприятные последствия. С тех пор и поныне к применению амальгам относились не однозначно, однако амальгамы используются и до настоящего времени в ежедневной клинической практике.

Разработка и внедрение амальгам в значительной степени связана с именем одного из наиболее известных стоматологов мира — Г.В.Блэка (G.V.Black), который осознавал необходимость изучения свойств амальгам с тем, чтобы улучшать их прочность и другие качества, важные для клинического применения. В начале 20 столетия благодаря его исследованиям уже можно было производить амальгамы с достаточно точно заданными рабочими характеристиками.

С течением времени наше представление о материалах этого класса значительно расширилось, однако до конца 60-х годов XX века в этой области появилось мало нового, и состав стоматологической амальгамы оставался практически неизменным в течение последних пятидесяти лет. В сравнительно недавний промежуток времени создатели амальгам часто предлагали новые варианты их состава. Серьезную конкуренцию традиционному применению амальгам составило стремительное появление новых пломбировочных материалов, таких как полимерные композиты и стеклоиономерные цементы. И, хотя это привело к новым исследованиям по амальгамам, работа врача-стоматолога стала еще более трудной, поскольку выбор лучшего из всех доступных материалов по умеренной цене становился все сложнее.

В данном подразделе отражены разработки амаль-

гам в конце 60-х годов и до настоящего времени, а наиболее важные достижения освещены подробнее.

СТРУКТУРА ТРАДИЦИОННЫХ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ АМАЛЬГАМ

Состав

Амальгама образуется при смешивании ртути с другим металлом или металлами. Ртуть при комнатной температуре находится в жидком состоянии (затвердевает при 39°C ниже нуля) и легко вступает в реакцию с такими металлами, как серебро, олово и медь с образованием твердых материалов. Когда врач-стоматолог выбирает из стоматологических амальгам какую-то определенную, в конечном счете, он выбирает тот сплав, с которым будет смешана и прореагирует ртуть.

Строго говоря, под термином *стоматологическая амальгама* подразумевается материал, образовавшийся в результате реакции между ртутью и сплавом. Этот сплав может отличаться либо по составу, либо по форме, а производители стоматологических амальгам используют это разнообразие, для производства широкого спектра конечной продукции.

Сплав

Используемый в традиционных стоматологических амальгамах сплав состоит из серебра, олова, меди,

Таблица 2.1.1 Состав традиционной стоматологической амальгамы

Компонент	% от общего состава
Ад	67-74
Sn	25-28
Си	0-6
Zn	0-2
НД	0-3

цинка и иногда ртути. Примерный состав традиционной амальгамы приведен в *Таблице 2.1.1*.

Серебро является основным компонентом, присутствующим в соединении с оловом в форме интерметаллического соединения Ag_3Sn , обычно называемого γ -фазой. Фазовая диаграмма для системы Ag-Sn приведена на Рис. 2.1.1. Она показывает, что Ag_3Sn является третьей чистой фазой в системе и поэтому ей присвоен греческий символ γ .

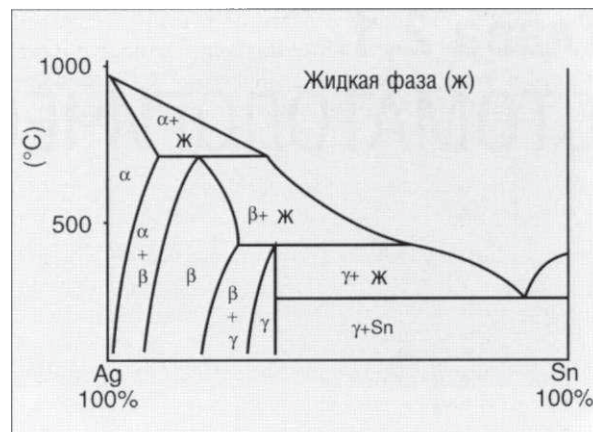
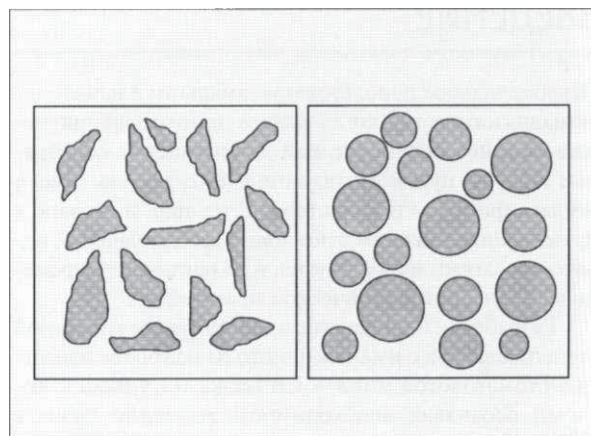
Эта γ -фаза легко реагирует с ртутью с образованием амальгамы. Медь добавляют для повышения прочности и твердости амальгамы, но более выраженный эффект наступает при увеличении концентрации меди более 6%, на этом мы остановимся позже. Цинк присутствует как примесь, сохранившаяся от первоначального производства сплава и, как считают, он не вносит какого-либо полезного качества в процессе амальгамирования. Иногда добавляется ртуть для увеличения скорости реакции твердения амальгамы, такой прием называют *предамальгамированием*.

Сплав используют в форме порошка, размер и форма частиц которого очень важны для получения хороших рабочих характеристик и конечных свойств пломбы. Как показано на Рис. 2.1.2, порошок сплава выпускают в двух формах — опилок и сферических частиц.

Частицы в форме опилок

Частицы неправильной формы получают при обработке на токарном станке твердой заготовки сплава. Полученную стружку размалывают, а затем просеивают, и только соответствующий размер частиц используется в качестве порошка для амальгамирования ртути.

Порошок сплава для амальгамы бывает трех типов — грубого, среднего и тонкого измельчения, и каждый имеет свои несколько отличные рабочие характеристики. Сами частицы порошка после механической токарной обработки находятся под действием внутренних напряжений, что придает повышенную

**Рис. 2.1.1.** Фазовая диаграмма для системы Ag-Sn**Рис. 2.1.2.** Схематическое представление неправильной и сферической формы частиц сплавов, используемых в амальгамах.

реакционную способность их поверхности по отношению к ртути. Следствием этого является чрезмерно высокая скорость реакции затвердевания, если не применяют тепловую обработку (снимающую внутренние напряжения), помещая порошок в кипящую воду.

Сферические частицы

Производство сферических частиц осуществляется иным путем. Различные ингредиенты сплава сплавляют, а затем расплющивают в инертную атмосферу, в которой капельки затвердевают в небольшие сферические шарики различного размера. Преимуществами этого метода производства являются отсутствие стадии последующей машинной обработки и возможность простого и легкого изменения состава сплава. И что важно для производителя — получение частиц точного раз-

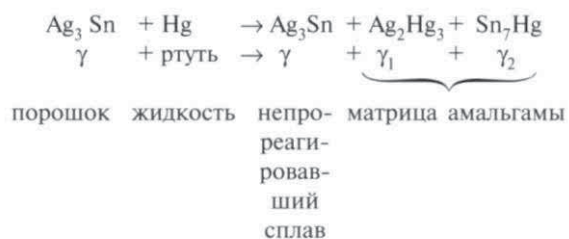
мера вполне достижимо, а стоимость производства минимизирована. Слишком большие или слишком мелкие частицы, которые бракуют на этой стадии, отправляют на повторный цикл изготовления сферического порошка.

Ртуть

Ртуть, предназначенная для приготовления амальгамы, должна быть очень чистой, в противном случае образуется поверхностный загрязненный слой, который мешает реакции затвердевания. По этой причине ее подвергают тройной перегонке. Чистота ртути определяется при простом осмотре. Если обнаруживается тусклая поверхность, не обладающая высоким уровнем отражения, то такую ртуть считают загрязненной.

Реакция затвердения

Реакция затвердевания, протекающая между Ag-Sn-сплавом и ртутью, инициируется энергичным перемешиванием этих двух ингредиентов. Смешивание вызывает растворение наружного слоя частиц сплава в ртути с образованием двух новых фаз, которые становятся твердыми при комнатной температуре. Реакция протекает по следующему уравнению:



Как следует из этой реакции, не все частицы сплава растворяются в ртути. Напротив, значительное их количество остается вне реакции, так что окончательная структура затвердевшего материала состоит из непрореагировавших частиц γ -фазы, удерживаемых матрицей, состоящей из γ_1 -фазы, в которую вкраплены участки γ_2 -фазы (Рис. 2.1.3).

Медь в порошке сплава присутствует в форме отдельных участков Cu_3Sn и остается, в основном, в таком же виде в амальгаме в составе непрореагировавших частиц.

В случае сферических частиц медь распределяется в сплаве равномерно, а сами частицы можно рассматривать как трехкомпонентный сплав серебра, олова и меди. Поэтому в конечной структуре амальгамы из сплава со сферическими частицами медь не находится в отдельной фазе, а равномерно распределена по все-

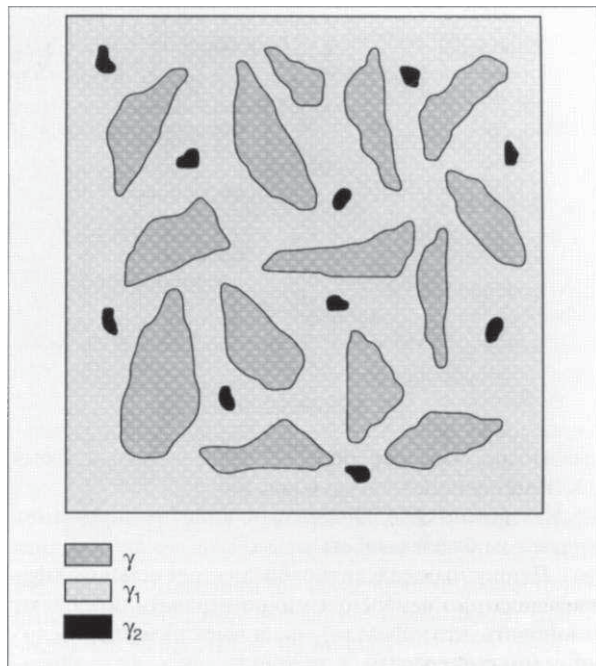


Рис. 2.1.3. Схематическое представление микроструктуры амальгамы на основе сплава с неправильной формой частиц

му материалу. Хотя в амальгаме обязательно будет некоторое количество пор, в хорошо конденсированном материале их, как правило, бывает мало.

СВОЙСТВА ТРАДИЦИОННОЙ АМАЛЬГАМЫ

При подготовке этой главы, мы не намеривались рассмотреть все свойства стоматологических амальгам. Здесь будут обсуждаться только те из них, которые важны для клинического использования и разработки новых сплавов.

Прочность

Прочность амальгам крайне важна, так как пломба должна противостоять значительным нагрузкам, возникающим при жевании, и любое ее снижение может привести к нарушению краевого прилегания пломбы и даже отколу значительного ее фрагмента.

Хотя наибольшее внимание уделяется конечной прочности на сжатие затвердевшего материала, вполне вероятно, что более важной характеристикой

Таблица 2.1.2 Прочность на разрыв различных фаз амальгамы

Фаза	Прочность на разрыв (МПа)
у	170
У,	130
Ь	2 20
Амальгама	60

амальгамы, является прочность на разрыв и время достижения конечной прочности.

Как можно себе представить, конечная прочность амальгамы будет зависеть от свойств, входящих в нее фаз. Непросто определить свойства трех основных фаз амальгамы, но измерения микротвердости позволяют установить, что у-фаза и у²-фаза имеют сходную величину микротвердости, в то время, как у²-фаза значительно мягче. Как было установлено испытаниями, прочность на разрыв у²-фазы составляет всего некоторую долю от прочности исходной у-фазы, в то время, как показатель прочности на разрыв у-фазы занимает промежуточное положение между этими показателями фазы у и у² (Таблица 2.1.2).

Это значит, что слабым звеном в структуре амальгамы является у²-фаза, и для получения более прочной амальгамы ее долю в конечном составе следует сводить до минимума. Количество образующихся у-фазы и у²-фазы сильно зависит от содержания ртути в конечной композиции. Чем больше ртути, тем слабее будет материал, поскольку в результате увеличится количество более слабых фаз.

Количество ртути в амальгаме зависит в большей степени от соблюдения технологии ее смешивания, чем от чего-либо другого. Должным образом проведенная конденсация амальгамы приводит к снижению (менее 50%) содержания ртути. Форма частиц сплава также оказывает влияние на конечное содержание ртути в приготовленной амальгаме. Соотношение количества сплава и ртути в амальгаме, приготовленной из сплава со сферическими частицами, выше, чем в амальгаме из сплава в виде опилок, потому что первый материал легче конденсируется. Для сплава со сферическими частицами конечная — 45% — концентрация ртути легко достижима.

Размер частиц также важен. Выбор меньшего размера частиц для определенного количества сплава, который необходимо амальгамировать, приводит к тому, что большая его поверхность подвергается воздействию ртути. Это значит, что чем большее количе-

ство сплава будет растворено в ртути, тем выше в амальгаме присутствие фаз, содержащих ртуть. Поэтому использование чрезмерно малых размеров частиц противопоказано.

Следует всегда иметь в виду, что независимо от того, какая форма сплава используется, удаление избытка ртути во время внесения пломбы в обработанную полость является исключительно важным этапом восстановления зуба.

Текущность и ползучесть

В свое время был выдвинут постулат о том, что избыточная текущность амальгамы под воздействием повторяющихся окклюзионных нагрузок, может вызвать уплощение контактных точек, нависание краев и сползание материала пломбы с поверхности зуба на край. Это в свою очередь могло приводить к разрушениям по краям пломбы. Когда определяют показатель текучести амальгамы, то определение обычно проводят в короткие сроки через небольшое время после смешивания.

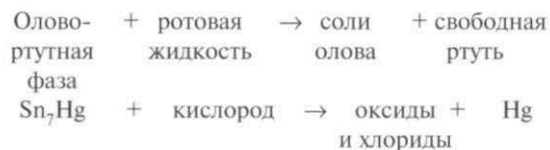
Более подходящим измерением является определение показателя ползучести. Это — текущность амальгамы, вызываемая длительно действующей нагрузкой. Ползучесть зависит от предела текучести материала и температуры окружающей среды и превращается в серьезную проблему, когда температура превышает половину значения температуры плавления материала.

Поскольку фазы амальгамы имеют очень низкие температуры плавления (около 80°C), а пломбы подвергаются периодическим нагрузкам, есть условия для проявления ползучести. Наиболее подвержены ползучести фазы, содержащие ртуть — у²-фаза и у-фаза. Поэтому при более низком содержании в структуре амальгамы этих фаз (что достигается при хорошей конденсации) амальгама будет менее подвержена ползучести.

Коррозия

Коррозия амальгам в среде полости рта является общепризнанным явлением. Нередко, коррозию амальгамы считают положительным фактором, поскольку продукты коррозии помогают достичь хорошего (более плотного) краевого прилегания. Тем не менее, коррозия по краям пломбы, вызванная образованием гальванической ячейки в зоне краевой щели, может вызвать быстрое ухудшение свойств амальгамы. Процесс коррозии особенно тесно связан с gj-фазой.

Считается, что у²-фаза является более электроотрицательной, чем у-фаза и у²-фаза. Это означает, что в присутствии раствора электролита у²-фаза будет служить анодом гальванической ячейки и постепенно растворяться. Эта реакция пойдет по следующему уравнению:



Обычно образование оксидов помогает снизить скорость процесса коррозии за счет образования защитного поверхностного покрытия. Тем не менее, в щели между амальгамой и тканями зуба оксиды на поверхности амальгамы не образуются, так как поверхность закрывают продукты процесса коррозии, которые выпадают в осадок. Этот процесс весьма коварен, поскольку выделение свободной ртути позволяет продолжиться реакции с γ -фазой и дополнительным образованием большего количества γ -фазы и γ^2 -фазы. Этот процесс значительно ослабит структуру амальгамы и может привести, как часто указывают в литературе, к краевым отколам пломбы.

Клиническое значение

Недостатком традиционных видов амальгамы является невысокая прочность, излишняя ползучесть и коррозия.

АМАЛЬГАМЫ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ МЕДИ

Из приведенного выше обсуждения свойств традиционных стоматологических амальгам, можно сделать вывод о том, что их улучшение может быть достигнуто путем увеличения прочности за счет снижения количества γ -фазы и γ^2 -фазы. Идеальным вариантом было бы полное удаление слабой и нестойкой по отношению к коррозии γ^2 -фазы из структуры амальгамы. При этом значительно снизился бы и показатель ползучести.

Амальгамы, упрочненные дисперсной фазой

В начале 60-х годов были попытки повысить прочность стоматологических амальгам, увеличивая в сплаве содержание меди. Идея состояла в том, чтобы медь действовала как дисперсная добавка для увеличения прочности амальгамы. Для этого сплав (в основном серебро и медь) со сферическими частицами и высоким содержанием меди добавили к опилкам

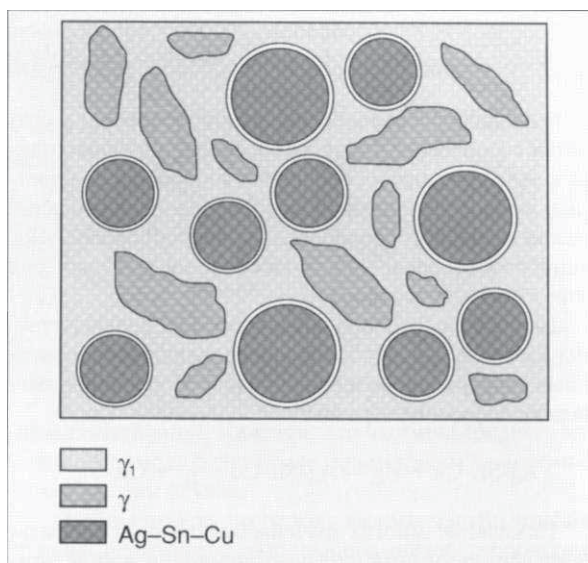


Рис. 2.1.4. Схематическое представление микроструктуры дисперсно-фазовой амальгамы. Ореол вокруг сферических частиц показывает Cu-Sn-фазу

обычного сплава. Выбор сферической формы частиц был сделан с учетом того, что в эксперименте легче было менять состав сферических частиц, нежели сплава, требующего дополнительного измельчения в опилки. Одновременно было учтено преимущество, связанное с более легкой конденсацией амальгамы при использовании сплава со сферическими частицами.

Как оказалось позже, увеличение содержания меди в сплаве привело к модификации реакции схватывания, что оказалось крайне полезным для увеличения прочности амальгамы.

Первая реакция была такой же, как и для традиционных сплавов, но за ней следовала вторая реакция:



Таким образом, конечная амальгама содержала мало или совсем не содержала γ^2 -фазы. Структура амальгамы показана на Рис. 2.1.4.

Первоначально полагали, что вся γ^2 -фаза была удалена этой реакцией, но затем было установлено, что незначительная ее часть все же остается.

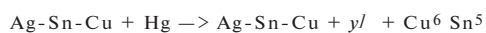
Эта модификация реакции твердения привела к целому ряду интересных и важных изменений свойств амальгамы, а именно:

- к более высокой прочности на сжатие;
- к более быстрому затвердеванию до полного завершения;
- к снижению ползучести;
- к повышению коррозионной стойкости.

Другие составы высокомедных амальгам

Улучшение амальгамы по такому пути привело к созданию одного из ее видов, содержащей порошок сплава *целиком из сферических частиц и с высоким содержанием меди*. Такой подход объединяет преимущества легкой конденсации амальгамы с достоинствами, упомянутыми выше, и в настоящее время выпущен ряд марок амальгамы такого типа.

Порошок в этих амальгамах состоит из сферических частиц и представляет собой трехкомпонентный сплав серебра, олова и меди. Реакция твердения выглядит следующим образом:



Нежелание многих врачей-стоматологов отказаться от использования сплава с порошком в виде опилок и перейти к сферическому, привела к выпуску сплава *с высоким содержанием меди и только с частицами в виде опилок*. Состав этих сплавов в основном такой же как и для всех сферических сплавов, за исключением большего содержания меди, которое находится в пределах от 12 до 30%. Однако следует заметить, что до сих пор неизвестна оптимальная концентрация меди в сплаве.

Для тех стоматологов, которые предпочитают использование дисперсно-фазовый тип сплава, существует целый ряд сплавов из смеси опилочных и сферических частиц, в которых оба вида частиц имеют один и тот же состав трехкомпонентного сплава Ag-Sn-Cu.

ВЫБОР И ПРИМЕНЕНИЕ АМАЛЬГАМ

В выборе подходящей амальгамы должны учитывать-ся две основных группы факторов, а именно:

- факторы, на которые оказывает влияние только производитель;
- факторы, которые зависят только от условий работы с материалом в клинике.

Каждая группа факторов будет оказывать большое влияние на рабочие характеристики и клинический результат применения амальгам.

Качество пломб из амальгамы в клинике зависит в равной степени от правильного выбора сплава и от соблюдения стоматологическим персоналом правил работы с амальгамой на всех стадиях пломбирования — от момента дозирования порошка сплава и ртути до окончательного полирования.

Роль производителя

Производитель определяет такие параметры амальгам как ее состав, а также размер и форма частиц сплава.

Состав

Наиболее выраженные различия в составе связаны с содержанием меди в сплаве. Первый вопрос, который может быть задан, звучит так: *«Должен ли я использовать традиционный сплав для амальгамы или обогащенный медью?»*.

Данные, полученные при контролируемых клинических испытаниях, однозначно показывают, что результаты использования амальгам с высоким содержанием меди значительно лучше, чем обычных. Частота краевых отколов у них намного ниже, чем у традиционных сплавов с низким содержанием меди, хотя само по себе это не обязательно означает, что срок службы этих двух видов амальгам будет различным.

Следует помнить, что традиционные амальгамы отличались высокой устойчивостью в течение многих лет, а сроки сохранения их функции, превышающие 10 лет, указывают на большие потенциальные возможности амальгам. В клинике чаще наблюдают преждевременное выпадение амальгамовых пломб, связанное с нарушениями техники пломбирования. Тем не менее, наблюдения показывают, что в руках опытных врачей и при соблюдении правил применения амальгамы с высоким содержанием меди результаты лечения намного лучше.

Почему амальгамы с высоким содержанием меди показывают лучшие результаты в клинике пока неясно. У этих типов амальгамы значительно снижен показатель ползучести и также повышена коррозионная стойкость. Оба эти момента считались причиной снижения частоты краевых отколов, но не совсем ясно, можно ли считать меньшую величину коррозии и сниженную ползучесть целиком ответственными за улучшение свойств амальгамы. Вероятно, здесь следует быть прагматиками и воспринимать это как улучшение рабочей характеристики амальгам, какие бы причины за этим бы не стояли.

Еще одной чертой, характерной для амальгам с высоким содержанием меди, является их более высокая прочность на сжатие по сравнению с традиционными сплавами. Уже через один час после постановки пломбы амальгама с высоким содержанием меди имеет прочность на сжатие в два раза выше, чем традиционная амальгама, а это может внести свой вклад в снижение частоты образования больших дефектов пломб. Тем не менее, следует отметить, что показатели конеч-

Таблица 2.1.3 Свойства некоторых амальгам

Материал	Произ- водитель	Тип частиц	Содер- жание Cu, %	Ползу- честь, %	Прочность на сжатие, МПа	
					1 час	24 часа
Amalcap-F	Ivoclar	Неправиль- ной формы	6	2,5	94	410
Dispersalloy	J & J	Смешанный	12	0,25	226	440
Sybralloy	Kerr	Сферический	30	0,05	315	500

ной прочности на сжатие могут не так сильно различаться (Таблица 2.1.3).

В составе амальгамы с высоким содержанием меди отсутствует цинк. Поскольку известно, что цинк является причиной постепенного расширения амальгамы, при попадании в нее слюны, это становится дополнительным преимуществом высокомедной амальгамы.

Один недостаток, отмеченный у некоторых из высокомедных амальгам, заключается в том, что их поверхность более подвержена потускнению.

Размер частиц и их форма

Вопрос о роли размера и формы частиц должен быть тщательно рассмотрен, поскольку эти параметры определяют не только рабочие характеристики сплава, но также влияют и на состав конечной затвердевшей амальгамы.

Наблюдается тенденция к применению сплавов с сильно измельченными тонко дисперсными частицами, поскольку их легко формировать в полости зуба, чтобы затем добиться хорошего полирования поверхности. Тем не менее, малый размер частиц порошка означает большее количество прореагировавшей со сплавом ртути, что даст более высокое конечное содержание ртути, и поэтому большее содержание у- и у²-фаз. В дополнение к этому прочность на сжатие этих амальгам в ранние сроки значительно ниже, чем амальгам, изготовленных из более крупных частиц сплава.

В некоторых исследованиях было показано, что применение очень тонкого порошка сплава повышает и частоту краевого откола пломб, что на самом деле, является противопоказанием к его использованию.

В противоположность этому более грубо помолотые сплавы трудно формировать в полости, поскольку частицы легко смещаются с поверхности при началь-

ном схватывании. Кажется, что частицы среднего или тонкого помола будут более приемлемым компромиссом в данном случае.

Озабоченность по поводу формы частиц продиктована необходимостью выбора между порошками сплавов в виде опилок или со сферической формой частиц или, возможно, смесью из этих двух сплавов. Это в большей степени вопрос личного предпочтения, но некоторые утверждают, что системы со сферическими сплавами легче конденсируются, по сравнению с порошками из сплава с неправильной формой частиц. Это тот вопрос, на который могут ответить только сами врачи-стоматологи, если они готовы испытать в работе различные типы амальгам.

Клиническое значение

В настоящее время имеется достаточно клинических данных, свидетельствующих о преимуществах амальгамы с высоким содержанием меди по сравнению с другими видами амальгам.

Роль стоматологического персонала

К факторам, которые зависят от работы стоматолога, относятся следующие: правильное соотношение сплава и ртути;

- дозирование и соблюдение соотношения порошка сплава и ртути;
- смешивание или растирание ;
- конденсирование;
- придание формы и полирование.

Соотношение

Оптимальное соотношение порошка сплава и ртути достигается с использованием различного типа мерников или путем смешивания амальгамы, предварительно дозированной и расфасованной в капсулы. Капсулиро-

ванная форма амальгамы имеет те преимущества, что врачу не нужно беспокоиться о соблюдении правильного соотношения порошка и ртути (поскольку оно зафиксировано в процессе производства). Кроме того, значительно уменьшается опасность пролива ртути на подготовительных стадиях перед внесением амальгамы в полость зуба. К сожалению, капсулированная амальгама намного дороже ее стоимости в порошке.

Таким образом, объемный дозатор является более удобным и доступным по стоимости, однако выбор сплава ограничивается при этом только тонкоизмельченными порошками, поскольку амальгамы со средне- или грубоизмельченными частицами порошка склонны давать неустойчивую смесь. С другой стороны, применение объемного дозатора или мерника обеспечивает свободный выбор соотношения порошков: ртути, что важно для тех врачей-стоматологов, которые предпочитают начинать пломбирование более мягкой амальгамой. Увеличенное количество ртути не представляет проблемы при высокой степени конденсирования амальгамы. Важно, чтобы была получена достаточно пластичная смесь, которая обеспечит нормальную реакцию амальгамирования и удобство в работе с ней. Во всех случаях следует избегать работы с сухой смесью. В целом, соотношение 1 : 1 порошка к ртути считается оптимальным при использовании сплавов с частицами неправильной формы (опилки), но для сплавов из сферических частиц требуется большее количество сплава по отношению к ртути из-за меньшей суммарной площади поверхности сферических частиц.

Меньшее количество ртути в данном случае не означает, что не потребуются удаления избытка ртути. Важно, чтобы конечное содержание ртути было низким, насколько это возможно, а техника конденсирования была бы хорошо выполнена.

Смешивание

Смешивание является одним из наиболее важных этапов приготовления амальгамы, полностью зависящее от персонала. Правильное смешивание обеспечивает пластичность смеси и полного амальгамирования. Длительность смешивания зависит как от типа используемого сплава, так и от системы дозирующего устройства и смесителя. Сферические сплавы могут смешиваться быстро и, в целом, требуют более короткого времени смешивания. Это связано с тем, что такие частицы легче увлажняются по сравнению с частицами сплава неправильной формы.

Продолжительность смешивания зависит от типа смесителя. Для амальгамосмесителя со скоростью вращения 4000 об/мин и ходом около 50 мм время амальгамирования может быть всего 5 секунд. Для более медленных систем со скоростью вращения 2600

об/мин смешивание может продолжаться 20 секунд и более. Общей рекомендацией является строгое соблюдение времени смешивания амальгамы. Отрицательное влияние на ее качество в большей мере связано с сокращением процесса смешивания, тогда как избыточное время смешивания влияет меньше. Если обнаруживается, что амальгама схватывается слишком быстро, то необходимо *увеличить*, а не уменьшить время смешивания, как это часто думают. Более продолжительное время смешивания дает более пластичную смесь с удлиненным рабочим временем.

Время смешивания также влияет на объемные изменения пломбы, которые происходят при схватывании амальгамы. В идеальном случае материал должен давать небольшое расширение после схватывания, это улучшает краевое прилегание пломбы и понижает краевую проницаемость.

До внедрения в практику капсулированной амальгамы и амальгамосмесителей, традиционные амальгамы содержали довольно крупные частицы сплава, которые смешивали вручную. Этот метод приготовления амальгамы приводил к наибольшему ее расширению в конце твердения. Динамика изменений размера во времени показана на Рис. 2.1.5.

При проникновении ртути в сплав отмечается первоначальное уменьшение объема амальгамы. По мере образования γ -фазы происходит расширение амальгамы, что связано с тем, что γ , кристаллы растут навстречу друг другу и оказывают давление, которое имеет общее направление наружу и противодействует усадке материала. Этот процесс наблюдается только в присутствии достаточного количества ртути, которую смешали со сплавом для образования пластичной смеси.

Введение высокоскоростных механических амальгамосмесителей, материалов с низким соотношением ртути: сплав, сплавов с малым размером частиц и плотной конденсации смеси обеспечило усадку амальгамы при затвердевании.

Конденсирование

Наиболее важными требованиями к технике конденсирования являются следующие: избыток ртути должен быть удален по возможности полностью; пломба не должна иметь пор; оптимальное краевое прилегание должно предупреждать появление чувствительности после пломбирования.

Конечное содержание ртути (45%) в пломбе может быть достигнуто при использовании сплава с порошком в виде опилок. Следует указать, что снижение содержания ртути в пломбе ниже 50% не оказывает существенного влияния на показатель прочности на сжатие амальгамы (через 24 часа). Однако этим можно достичь уменьшения показателя ее ползучести. Высокая

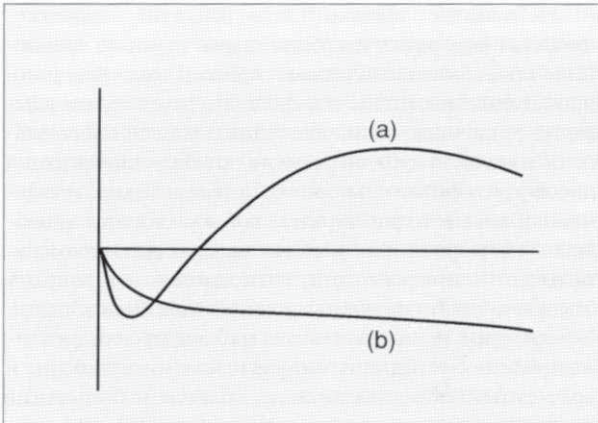


Рис. 2.1.5. Динамика изменения размера у обычной (традиционной) смешанной вручную амальгамы (а) и современной, смешанной на амальгамосмесителе (б)

прочность в ранние сроки снижает вероятность больших отколов амальгамы в течение первых нескольких часов после наложения пломбы. Это применимо в равной степени и к системам со сферическими сплавами, за исключением того, что конечное содержание ртути в таких амальгамах должно приближаться к 40%.

Важными приемами при конденсировании являются: приложение максимального усилия, использование соответствующих по размеру инструментов для конденсации амальгамы и внесение ее в кариозную полость небольшими порциями. И хотя обычно рекомендуемое давление при конденсировании составляет 30-40 Н, это не означает, что при более слабом давлении будут плохие результаты, поскольку низкое давление может быть компенсировано внесением амальгамы небольшими порциями. Внесение больших порций материала приводит не только к увеличению количества γ -фазы и γ^2 -фазы, но также вызывает повышенную пористость пломбы.

Конденсирование амальгам со сферическим сплавом требует другого подхода по сравнению с порошкими сплавами с неправильной формой частиц. Поскольку получаемая в этом случае амальгама обладает большей пластичностью, требуются меньшие усилия для конденсирования пломбы и следует использовать максимальные размеры инструментов, учитывая форму кариозной полости. Однако обеспечить идеальное краевое прилегание пломбы трудно, что связано с грубым зерном структуры сферических сплавов.

Формирование и полирование пломбы

Способность к формированию амальгамовой пломбы зависит от размера и формы частиц сплава. В целом, сферические сплавы требуют меньших усилий для

формирования поверхности пломбы, чем сплавы с неправильной формой частиц.

Необходимость полирования амальгам при повторном визите пациента остается дискуссионным вопросом. Некоторые утверждают, что полирование пломб необходимо лишь для улучшения ее эстетики, а другие утверждают, что это важно и для удаления поверхностного слоя пломбы, в котором содержится наибольшее количество ртути.

В литературе имеется мнение и том, что весьма тонкий поверхностный слой содержит в избытке γ -фазы и γ^2 -фазы и он довольно скоро истирается, и, следовательно, полирование не имеет значения для улучшения качества пломб. Ряд исследователей считали, что обработку пломб необходимо проводить только с помощью полиров, тогда как другие утверждали, что полирование амальгамы способствует образованию богатого ртутью поверхностного слоя, что повышает вероятность появления коррозии или разрушения пломб. Тем не менее, более поздние исследования показывают, что суммарный эффект от полирования пломб повышает прочность их поверхности, снижает пористость и вероятность появления коррозии, кроме того также улучшается краевое прилегание амальгамы.

Поскольку поверхность сформированной амальгамы весьма рельефна, требуется ее конечная обработка — полирование пломбы, которую врач должен провести либо в день пломбирования зуба (с использованием полира) или назначить пациенту повторный прием. Использование полиров эффективно для пломб из амальгамы с неправильной формой частиц сплава, и чем дольше полируется пломба, тем лучшего краевого прилегания можно достичь.

НЕДОСТАТКИ АМАЛЬГАМОВЫХ ПЛОМБ

Использование амальгам стало предметом глубоких дискуссий непосредственно после разработки и внедрения новых полимерных композитов и стеклоиономерных цементов. Некоторые специалисты предлагали вообще прекратить использование амальгам. Однако, принимая во внимание, что амальгамы эффективно использовались в стоматологической практике уже более 100 лет, эта точка зрения представляется довольно экстремальной. Тем не менее, у амальгам есть целый ряд недостатков.

Неудовлетворительная эстетика

Амальга является металлической пломбой и ее общий вид в полости рта мало привлекателен, хотя, если ее более регулярно полировать, чем это делается на

практике, то она может выглядеть совсем неплохо. Полученный после полирования блеск теряется со временем из-за потускнения поверхности пломбы. Несмотря на повышение требований к эстетичности восстановления, для пломбирования жевательных зубов большее значение имеет прочность пломбировочного материала, и это является важным обстоятельством для использования амальгамы и в настоящее время.

Токсичность ртути

Вполне понятно, что ртуть является высоко токсичным веществом. Ее применение требует наибольшего внимания. Основными источниками загрязнения ртутью и токсического воздействия могут быть следующие обстоятельства:

- случайные пролития ртути;
- несоблюдение гигиены в работе ;
- прямой контакт с ртутью;
- амальгамосмесители;
- наложение новых и удаление старых пломб.

Наибольшую опасность представляют пары ртути, а их источником является пролитая ртуть в рабочем кабинете. Использование капсулированной амальгамы минимизирует этот риск.

Работники стоматологического кабинета подвержены наибольшему риску от загрязнения помещений ртутью, поскольку этот материал используется в ежедневной работе. Если произойдет пролитие ртути, она должна быть немедленно убрана, так как любое ее количество способно испаряться. Предельно допустимой концентрацией ртути в воздухе для возникновения отрицательного эффекта является 50 мкг/м^3 . Из опыта работы на производствах, использующих ртуть, например, при производстве ртутных термометров, известно, что при превышении указанного выше порога появляются признаки отравления ртутью. Они включают судороги ног, зудящую сыпь, избыточное потоотделение, повышение сердцебиения, повышение температуры тела, раздражительность, бессонницу, головные боли, хроническую усталость и нервную дисфункцию.

Для профилактики загрязнения помещений ртутью рекомендуются следующие мероприятия:

- использование технологии, исключающей прямой контакт с ртутью;
- использование герметичных механических амальгамосмесителей;
- хранение ртути и остатков амальгамы под водой в небьющихся герметически закрытых контейнерах;
- немедленная уборка пролитой ртути.

Не вызывает сомнений, что пациенты подвержены меньшему риску вдыхания паров ртути по сравнению со стоматологическим персоналом. Конечно, происходит некоторое поступление ртути путем вдыхания ее паров во время внесения замешанной амальгамы в полость зуба, но, как полагают, концентрация паров ртути значительно ниже порога в 50 мкг/м^3 . Однако, имел место ряд случаев, когда у пациентов наблюдалась выраженная реакция на присутствие амальгамы в полости рта, что можно объяснить замедленной гиперчувствительной реакцией к ртути. У некоторых пациентов может наблюдаться выраженная реакция с типичными симптомами аллергии, и врач-стоматолог должен знать об этом и быть готов справиться с таким состоянием больного. В литературе также были сообщения о лихеноидных реакциях на слизистой оболочке полости рта, связанных с пломбированием амальгамой: в таких случаях рекомендуют удаление пломб из амальгамы и, особенно при наличии непосредственного контакта между пломбой и очагом поражения.

Некоторыми исследованиями установлено, что ртутные испарения могут возникать при акте жевания и коррозии амальгамы. Однако в среднем, суммарное поступление ртути из амальгамовых пломб в организм значительно ниже порогового уровня 30 мкг/сутки , рекомендованного Всемирной организацией здравоохранения. Тем не менее, у некоторых пациентов уровень поступления ртути в организм может значительно превышать его среднее значение, и связывают это с функцией жевания и бруксизмом. *In vitro* было показано, что отбеливающие средства на основе карбамида могут увеличивать высвобождение ртути из амальгамовых пломб. Таким образом, к пациентам с жалобами на наличие у них симптомов ртутной интоксикации следует относиться с должным вниманием.

К продолжающемуся использованию амальгам отношение Европейских стран весьма неоднозначно. Многие полагают, что ртуть из остатков пломб может загрязнять окружающую среду и увеличивать суммарную ртутную нагрузку в сообществе. Эти аргументы могут способствовать полному прекращению использования амальгамы, пока не придет понимание того, что вследствие такого решения стоимость стоматологического лечения резко возрастет. Хотя применение ртути в стоматологии составляет по объему всего 3% от общего количества ртути, используемой во всем мире для разных целей, стоматологический персонал должен строго соблюдать гигиенические правила работы с ртутью, включая утилизацию отходов амальгамы после пломбирования и высверливания старых пломб.

Необходимо все же подчеркнуть, что вопрос о биосовместимости амальгам достаточно серьезен и требует постоянного поиска альтернативных сплавов. Одним из таких альтернативных замещающих ртуть

металлов является галлий, который стоит на втором месте по наиболее низкой температуре плавления после ртути. При образовании сплава галлия с оловом и индием сплав находится в жидком состоянии при комнатной температуре. Порошки сплава, имеющего состав похожий на состав сплавов для соединения со ртутью, смешиваются с этой жидкостью и в результате получается смесь, которую можно конденсировать в полости зуба. Галлиевый сплав обладает сравнительно хорошими физическими и механическими свойствами. Однако чрезмерное расширение при схватывании и низкие рабочие качества требуют значительного улучшения этого материала до того, как он может быть рекомендован для замены амальгамы.

Существует и другое направление поиска нового пломбировочного материала, исключающее использование жидкого металла, путем холодной сварки предварительно обработанных и покрытых серебром частиц. Холодная сварка происходит в тех местах, где имеется контакт «серебро-серебро» между частицами. Этому процессу способствует обработка частиц слабой кислотой для удаления всех загрязняющих веществ с поверхности, которые могут мешать холодной сварке. Однако здесь имеется проблема, связанная с необходимостью применения большой силы конденсирования, при которой может произойти слияние частиц серебра. И хотя этот материал имеет большие перспективы для широкого использования, он все еще находится на стадии разработки.

Высокая теплопроводность

Являясь металлическим материалом, амальгамы имеют очень высокую теплопроводность. Как известно, по этой причине может возникать повышенная чувствительность пульпы из-за гидродинамического эффекта и проникновения ротовой жидкости через краевую щель, а также из-за ускорения тока жидкости вверх и вниз по дентинным каналам. В то же время, следует заметить, что с этой проблемой легко справляются путем применения рациональных методов препарирования полости и использования лаков и прокладок (см. главу 2.4).

Гальванические эффекты

Если две металлические пломбы из разных металлов с различной величиной электроотрицательности находятся в непосредственной близости друг к другу в электропроводящей среде (применительно к полости рта этой средой является слюна), возможно образование гальванической ячейки. Электрический ток может вызвать дискомфорт в полости рта и металличе-

ский привкус, а также ускорять коррозионное разрушение металла, обладающего большим электроотрицательным потенциалом. Поэтому, несмотря на редкое проявление такого феномена, использование разнородных металлов в полости рта не рекомендуется.

Отсутствие адгезии

Необходимость препарирования ящикообразной полости в зубе с ретенционными пунктами для пломбирования амальгамой является ее серьезным недостатком. При этом препарирование полости должно заканчиваться в пределах здоровых тканей зуба, следуя широко известному принципу — «расширение для предупреждения». Этот подход в настоящее время подвергается сомнению, поскольку амальгамой невозможно возместить здоровые ткани зуба. Новые методы препарирования полости, нацеленные на максимально возможное сохранение здоровых тканей зуба, уже разработаны, но они не могут быть использованы для работы с амальгамой, не обладающей свойствами адгезионных восстановительных материалов.

Недостаточная прочность и ударная вязкость

Как указывалось выше, амальгамы очень хрупки, и относятся к группе пломбировочных материалов с низкой прочностью на разрыв. Поэтому амальгаму рекомендуется использовать для пломбирования больших кариозных полостей, так как это снижает степень ее наклона и изгиба, что, в свою очередь, снижает величину внутренних растягивающих напряжений. Поэтому при препарировании необходимо удалять большие объемы тканей зуба, чтобы избежать тонкого поперечного сечения амальгамовой пломбы в любом участке. Это означает, что края ящикообразной полости должны находиться под углом 90° ко дну полости. Поэтому использование амальгамы в небольших кариозных полостях противопоказано, и в этих случаях предпочтительнее будет применение альтернативного материала типа полимерного композита.

Ограниченный срок службы пломб из стоматологических амальгам

Сотни тысяч амальгамовых пломб накладываются ежегодно. Половину из них составляет замена старых пломб. Определение срока службы пломб из амальгам являлось задачей целого ряда клинических исследований, согласно которым установлено, что в среднем он составляет от 4 до 5 лет.

Замечено также, что срок службы пломб из амальгамы обратно пропорционален их размеру. Решение этой проблемы усложняет тот факт, что при каждой замене амальгамовой пломбы размеры полости увеличиваются, по меньшей мере, на 0,5 мм, приводя к необходимости увеличивать и размеры пломб. В общем можно утверждать, что чем меньше пломба, тем дольше она сохранится.

Из всех упомянутых выше недостатков наибольшую обеспокоенность вызывают короткий срок сохранности амальгамовых пломб и значительное удаление тканей зуба при их наложении. Пути продления срока службы пломб будут рассмотрены в следующем разделе.

ПОВЫШЕНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ПЛОМБ ИЗ АМАЛЬГАМЫ

В течение последних трех десятилетий методы пломбирования зубов амальгамой неоднократно подвергались критическому анализу. На основании этого анализа были определены показания для замены амальгамовых пломб, и в основном они сводятся к следующему:

- перелом зуба,
- вторичный кариес,
- откол части большой амальгамовой пломбы,
- нарушение краевого прилегания.

Нарушение краевого прилегания может возникать из-за откола одного из краев пломбы или края эмали. Из перечисленных факторов наиболее частой причиной замены пломб из амальгамы считается вторичный кариес, требующий около 70% замены пломб.

Некоторые из этих неудач неизбежны, будучи связанными, с несовершенством свойств амальгам, но других можно избежать, если учитывать показания к ее применению и использовать рациональные технические приемы пломбирования, включая надлежащее формирование кариозной полости.

Перелом зуба

Ослабленная структура зуба

Чем больше удаляют тканей зуба, тем слабее он становится. Амальгама действует как эффективный восстановительный материал утраченных тканей зуба, но, не обладая адгезивными свойствами, она не способствует укреплению структуры зуба. Поэтому всегда следует применять щадящие методики, путем минимального препарирования тканей зуба.

Препарируя эмаль зуба, параллельно направлению

призм, можно добиться минимального удаления здоровой ткани зуба. Этот метод позволяет также обеспечивать оптимальный угол наклона (приближаясь к 90°) стенки полости по отношению к ее дну. Следует всегда помнить, что острые углы (стенка-дно) полости способствуют отколу амальгамы по краю пломбы.

В настоящее время существуют адгезивы, позволяющие добиться плотной связи амальгамы с тканями зуба. Такая связь обеспечит дополнительную поддержку, как самой пломбе, так и бугров жевательной поверхности, что упрочняет восстановленную коронку зуба. Однако, долговечность такого адгезива пока не изучена, поэтому конфигурация полости должна быть такой, чтобы исключить места, способные вызвать переломы пломбы. При очень ослабленных буграх лучше использовать такие альтернативные методики восстановления, как золотые или фарфоровые вкладки.

Эмаль зуба без опоры на дентин

Соблюдение правила создания вертикальных стенок и плоского дна при формировании ящикообразной полости может привести к отколу эмали проксимального участка зуба, как это показано на Рис. 2.1.6. Лишенная опоры эмаль откалывается и в этом месте быстро образуется вторичный кариес.

Остаточный кариес

При формировании полости крайне важно удалить все пораженные кариесом ткани. Если этого не сделать, кариес легко распространится в дентине, что приведет к отколу нависающей эмали, а под влиянием бактериальных токсинов возникнет воспаление пульпы.

Вторичный кариес

Загрязнение

Загрязнение полости кровью или слюной нарушает прилегание пломбы к краям полости.

Неправильное применение матрицы

Плохо наложенная полоска-матрица может быть причиной образования проксимального нависающего края пломбы или плохих контактных пунктов соприкасающихся зубов. Нависающие края пломб вызывают скопление зубного налета, что приводит к образованию вторичного кариеса. Если нависающий край локализуется под десной, то это, как правило, приводит к воспалению мягких тканей а, в конце концов, приводит к потере костной ткани и образованию десневого кармана. Избыточное стягивание полоски-матрицы может вызвать перелом зуба, который был

очень ослаблен удалением большого количества тканей при препарировании полости.

Нарушение техники конденсирования

Как уже указывалось, недостаточное конденсирование приводит к пористости амальгамы, избытку содержания в ней ртути, а оба эти фактора снижают ее прочность. Краевое прилегание будет также неудовлетворительным, увеличивая риск возникновения вторичного кариеса и коррозии пломбы. Для обеспечения соответствующего конденсирования очень важно, чтобы амальгама была хорошо смешана при правильно выбранном времени работы амальгамомесителя. Очень важно избегать сокращения времени смешивания, так как это приведет к сухости амальгамовой смеси, которая будет плохо конденсироваться.

Большие переломы амальгамы

Неглубокое препарирование

Стоматологические амальгамы имеют очень низкую прочность на разрыв. Неглубокое препарирование допускается только при очень небольших кариозных полостях, когда площадь поверхности мала по сравнению с глубиной полости. При больших кариозных полостях типа МОД (мезиально-окклюзионно-дистальные) глубина полости должна обеспечить оптимальный объем пломбы, с тем, чтобы противостоять изгибающим силам. Это может потребовать значительного препарирования здоровых тканей зуба.

Неретенционные ящикообразные полости на проксимальных поверхностях

Неудачи пломбирования кариозных полостей МО, ДО или МОД часто связаны с отколом проксимального ее фрагмента от окклюзионного. До некоторой степени это связано с тем, что прочность пломбы из амальгамы на изгиб низка, а окклюзионная нагрузка направлена на выдавливание пломбы в наружном направлении. Острые внутренние линейные углы нарушают принцип формирования ящикообразной полости, что может приводить к перелому пломб. Понизить риск такого осложнения можно путем препарирования ретенционных пунктов на латеральных стенках и придесневом участке дна полости. Эта манипуляция обеспечивает укрепление пломбы в полости, обеспечивая ее устойчивость против сил, направленных на выдавливание и смещение пломбы в проксимальном направлении. Таким образом, дополнительное препарирование фиссур жевательной поверхности не требуется в том случае, когда первичное

поражение ограничено только проксимальной поверхностью и этот метод препарирования обычно называют краевым препарированием.

Острые внутренние углы

Наличие острых внутренних углов полости концентрирует напряжение в этих местах, что увеличивает риск перелома, как зуба, так и пломбы подобно тому, как это показано на **Рис. 2.1.7**. Поэтому острые углы полости следует скруглять, придавая им грушеобразную форму с учетом глубины кариозного поражения, а в целом необходимо избегать препарирования полостей со стенками под острым углом.

Краевые отколы

Неправильные углы стенка полости - поверхность

Основной причиной откола края пломбы является неправильное формирование угла стенки полости зуба по отношению к ее поверхности, приводящего к отколу края эмали или пломбы. Откол амальгамы чаще всего происходит при наличии острого краевого угла. Это происходит потому, что амальгама в высшей степени хрупкий материал и имеет очень низкую прочность на разрыв (60-70 МПа). Любые внешние нагрузки, вызывающие изгиб эмали приводят к отколу тонких краев пломбы. В противоположность этому края вкладок из сплава золота не откалываются, поскольку этот материал вязок и пластичен. Поэтому для предупреждения откола (эмали или пломбы) следует формировать край полости под углом более 70°, так как это позволяет избежать образования тонкого края амальгамы.

Практика формирования перпендикулярных стенок полости приводит к образованию на жевательной поверхности острых углов (**Рис. 2.1.8а**). Изменить углы направления стенок по всей глубине полости невозможно, так как это может привести к перфорации рога пульпы (**Рис. 2.1.8б**). Приемлемым методом решения этой проблемы является формирование острых углов только в слое эмали, как это показано на **Рис. 2.1.8б**.

При неглубоких полостях жевательной поверхности нет необходимости создания угла (полость-поверхность) в 90°, поскольку излишнюю амальгаму можно удалить при завершении формирования ее контуров, и в этом случае не будет дополнительной нагрузки на амальгаму со стороны зубов-антагонистов. Угол края амальгамы станет тупым, что придаст краю дополнительную прочность благодаря поддержке подлежащей массы пломбировочного материала.

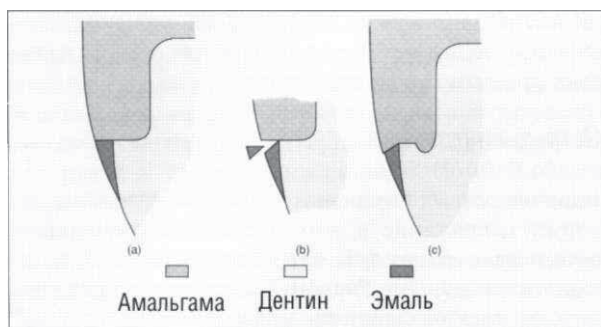


Рис. 2.1.6. Если дно проксимальной ящикообразной полости в области десны закончено таким образом (а), тогда лишняя опоры эмаль откалывается (б) и это приведет к вторичному кариесу. Снятие фаски с эмали (с) предупредит такое развитие событий, но необходимо также сделать бороздку в десневом дне дентина, чтобы противодействовать смещению пломбы в проксимальном направлении.

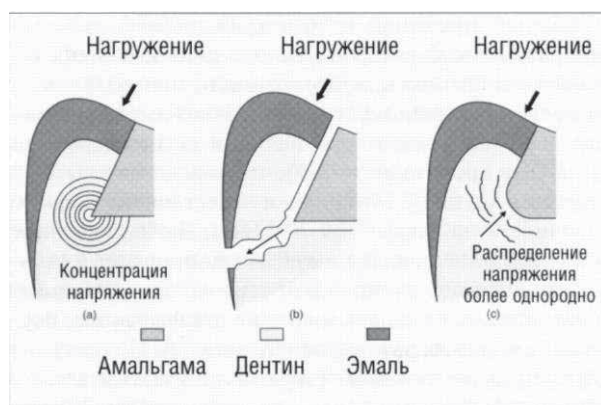


Рис. 2.1.7. Острые внутренние линейные углы (а) могут привести к отколу бугра жевательной поверхности (б) при большой окклюзионной нагрузке. Разрывающее напряжение концентрируется в этом линейном угле; его можно значительно снизить закруглением (с).

Большое внимание должно быть уделено препарированию краев полости с тем, чтобы не уменьшать слой дентина под эмалью. Не рекомендуется также создавать острые углы края амальгамы.

Отсроченное расширение

При работе с цинксодержащими сплавами, попадание слюны в материал во время внесения их в полость зуба может привести к феномену, известному как отсроченное расширение. Реакция воды с цинком может выглядеть следующим образом:



Пузырьки газообразного водорода образуются внутри амальгамы. Давление с течением времени увеличивается по мере образования все большего количества водорода, который остается в форме пузырьков. Постоянное увеличение давления приводит к расширению пузырьков и всей пломбы. Это происходит на ранней стадии твердения медленно схватывающихся амальгам, так как они не способны противостоять этому давлению до момента полного затвердевания. Расширение может повысить давление на пульпу или вызвать возвышение пломбы над уровнем поверхности зуба. Повышение давления на пульпу может быть причиной болезненных ощущений, а возвышение пломбы — краевых отколов. При значительных разрушениях зуба расширение пломбы может также приводить к перелому с отделением бугра жевательной поверхности. Этот недостаток можно свести к минимуму применением качественной изоляции и использованием амальгамы с быстрым схватыванием.

Избыток, недостаток амальгамы в полости и издержки ее завершающего моделирования

Заполнение полости с избытком пломбировочного материала, а затем правильное моделирование формы пломбы для обеспечения плавного перехода от поверхности зуба к поверхности пломбы, может привести к тому, что на их границе появится выступ. Рано или поздно произойдет откол этого выступа, что создаст видимость краевого перелома пломбы. Это побудит стоматолога к замене пломбы, в то время, как, вероятнее всего, сошлифовывание поверхности пломбы будет достаточным для устранения такого дефекта. Поэтому правильное моделирование поверхности пломбы после внесения ее в полость зу-

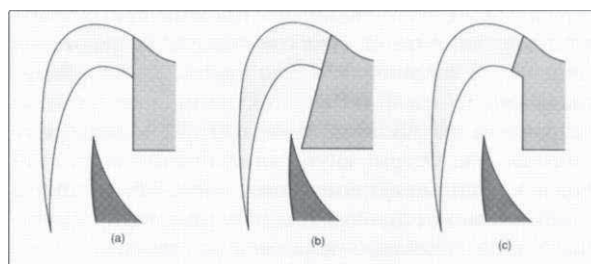


Рисунок 2.1.8 Тупой угол полость-поверхность(а) дает острый угол у края пломбы, что приведет к перелому края, и поэтому он должен быть скорректирован. На (б) угол полость-поверхность более близок к идеальному, но это может привести к перфорации пульпы. Приемлемая ситуация приведена на (с), где коррективка ограничена эмалью без увеличения общего размера полости.

ба поможет избежать неоправданного повторного лечения. В равной степени это относится и к недостаточному заполнению полости пломбировочным материалом или нерациональному моделированию, приводящему к образованию острых углов и отколам краев эмали зуба.

Ползучесть и коррозия амальгамы

Проблемы, связанные с использованием амальгамы, уже обсуждались в деталях, как с учетом недостатков ее механических и физических свойств, так и сложности работы с нею в клинике. Большую часть неблагоприятных исходов пломбирования зубов с использованием амальгамы можно предупредить путем тщательного препарирования полости и соблюдения методов пломбирования. В долгосрочном аспекте амальгамы можно считать ненадежным материалом. Неудачи пломбирования амальгамой, связанные с особенностями этого материала, — это прежде всего ползучесть и коррозия, приводящие обычно к отколу края пломбы.

Клиническое значение

В идеальном случае выбранный сплав амальгамы должен обладать очень малой ползучестью или совсем не иметь ее, а также обладать высокой устойчивостью к коррозии. Лабораторные и клинические данные указывают на то, что из всех амальгам предпочтение следует отдать амальгаме, содержащей цинк и высокий процент меди.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Стоматологические амальгамы продолжают оставаться пломбировочным материалом выбора во многих клинических ситуациях. Если уделять большое внимание выбору материала и технике работы с ним, правильно оценивать присущие ему недостатки, то амальгамы могут еще в течение многих лет широко и эффективно использоваться в клинической практике.

Клиническое значение

В связи с тем, что все эстетически приемлемые материалы альтернативные амальгаме требуют большего времени пломбирования зубов и включают более сложные методы работы с ними и учитывая, что амальгамы обладают убедительно доказанной клинической эффективностью, этот материал следует считать наиболее удобным для пломбирования жевательной группы зубов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Brown D (1984) The development of improved amalgams. Br Dent J 157: 427
- Brown D (1988) Dental amalgams. Br Dent J 164: 253
- Cruickshank-Boyd DW, Patel S (1980) High copper content amalgams. Dent Update June: 237
- Elderton RJ (1984) New approaches to cavity design. Br Dent J 157: 421
- Elderton RJ (1984) Cavo-surface angles, amalgam margin angles and occlusal cavity preparation. Br Dent J 156: 319
- Eley BM, Cox SW (1988) Mercury poisoning from dental amalgam — an evaluation of the evidence. J Dent 16: 90
- Grajower R, Novickas D (1988) The amalgam margin angle, marginal breakdown and adjacent caries in occlusal enamel, a pilot study on extracted teeth. J Oral Rehabil 15: 257
- Hamilton CJ et al (1983) Marginal fracture not a predictor of longevity. J Prosthet Dent 50: 200
- Letz H, Vrijhoef MA (1984) Long-term influences on marginal fracture of amalgam restorations. J Oral Rehabil 11: 95
- Letzel H et al (1997) The influence of the amalgam alloy on the survival of amalgam restorations: a secondary analysis of multiple controlled clinical trials. J Dent Res 76: 1787
- Mahler DB (1997) The high-copper dental amalgam alloy. J Dent Res 76: 537
- Mahler DB, Nelson LW (1994) Sensitivity answers sought in amalgam alloy microleakage study. J Am Dent Assoc 125: 282
- Mjor IA (1985) Frequency of secondary caries at various anatomical locations. Oper Dent 10: 88
- Papadogiannis Y, Boyer DB, Lakes RS (1987) Creep of amalgam at low stresses. J Dent Res 66: 1569
- Roulet J-F (1997) Benefits and disadvantages of tooth-coloured alternatives to amalgam. J Dent 25: 459
- Sarkar NK (1978) Creep, corrosion and marginal fracture of amalgam fillings. J Oral Rehabil 5: 413
- Shaini FJ et al (2001) A comparison of the mechanical properties of a gallium-based alloy with a spherical high-copper amalgam. Dent Mater 17: 142
- Staninec M, Hold M (1988) Bonding of amalgam to tooth structure: tensile adhesion and microleakage tests. J Prosthet Dent 59: 397
- Xu HHK et al (1999) Three-body wear of a hand-consolidated alternative to amalgam. J Dent Res 78: 1560

Глава 2.2.

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ И МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИКИСЛОТАМИ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ

ВВЕДЕНИЕ

Композиты, как и следует из этого названия, состоят из смеси двух или более материалов. Каждый из этих материалов вносит свой вклад в общие свойства композита и присутствует в виде отдельной фазы в его структуре (см. раздел 1.6.). Композиты, основу которых составляют полимеры, являются наиболее широко используемыми материалами в стоматологии, поскольку они применимы в различных клинических ситуациях, начиная от пломбировочного материала, цемента для фиксации, материалов для не прямых вкладок, для фиксации металлических облицовок на эндодонтических штифтах и для культовых вкладок.

Относительно недавно к довольно большому списку стоматологических материалов на полимерной основе добавился еще один класс — модифицированные поликислотами полимерные композиты или для краткости — компомеры. В данной главе мы рассмотрим композиты на полимерной основе, а затем ознакомим читателя с параметрами, по которым компомеры отличаются от полимерных композитов.

СОСТАВ И СТРУКТУРА

Композитные восстановительные материалы на полимерной основе (в сокращенной форме — композиты), которые используются в стоматологии, содержат три основных компонента, а именно:

- органическую полимерную матрицу;
- неорганический наполнитель;
- связывающий агент или аппрет.

Полимер образует матрицу композитного материала, соединяя в единую структуру отдельные частицы наполнителя, связанные с матрицей специальным веществом — аппретом (Рис. 2.2.1).

Полимерная матрица

Полимер является химически активным компонентом композита. Первоначально это жидкий мономер, который превращается в жесткий полимер за счет реакции полимеризации радикального типа. Именно эта его способность превращаться из пластической массы в жесткий твердый материал позволяет применять композит для восстановления зубов.

Для пломбирования передних и жевательных групп зубов наиболее часто используется мономер Бис-ГМА, который получают при взаимодействии бисфенола-А и глицидилметакрилата. Этот мономер обычно называют по имени его открывателя мономером Боуэна (Bowen). Его молекулярная масса намного больше, чем молекулярная масса метилметакрилата, что позволяет снизить полимеризационную усадку (Рис. 2.2.2). Величина полимеризационной усадки у метилметакрилата составляет 22 об.%, а у Бис-ГМА — 7,5 об.%. В ряде композитов вместо Бис-ГМА используют уретандиметакрилат (УДМА).

Бис-ГМА и уретандиметакрилатные мономеры являются очень вязкими жидкостями из-за их высо-



Рис. 2.2.1. Структура композитных восстановительных материалов

ких молекулярных масс. При добавлении даже небольшого количества наполнителя образуется слишком плотная паста композита, что не позволяет применить такой материал в клинике. Для преодоления этого недостатка в композицию добавляют мономеры с низкой вязкостью, называемые *мономерами-разбавителями*, такие как метилметакрилат (ММА), этиленгликольдиметакрилат (ЭДМА) и триэтиленгликольдиметакрилат (ТЭГДМА). Наиболее часто применяется последнее соединение. Химические структуры некоторых из этих мономеров представлены в Таблице 2.2.1.

Для того, чтобы обеспечить необходимую продолжительность срока хранения композита, необходимо предотвратить его преждевременную полимеризацию. В качестве *ингибитора*, (замедлителя процесса полимеризации) используется гидрохинон, обычно в количестве 0,1% или меньше.

Полимерная матрица содержит также системы активатор/инициатор для обеспечения процесса отверждения. Применение конкретных компонентов в этой системе зависит от типа предусмотренной для данного материала реакции отверждения, которая может происходить химическим путем или активацией отверждения видимым светом.

Наполнитель

Для улучшения свойств композитов в их состав вводили разнообразные наполнители. В конце 50-х годов в качестве наполнителя использовали кварц, который был введен в композицию пломбировочного материала на основе метилметакрилата. Введение наполнителя дает пять основных преимуществ, а именно:

1. Полимеризация метилметакрилата приводит к большой полимеризационной усадке (21 об.%) даже при использовании полимер-мономерной сис-

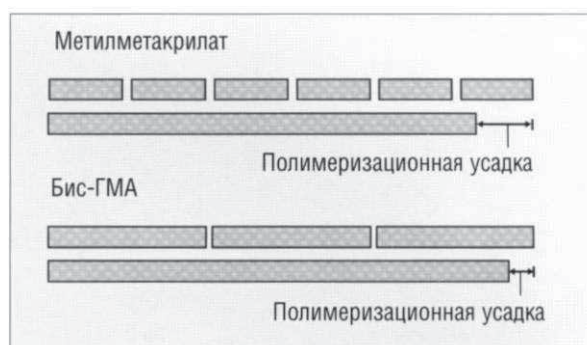


Рис. 2.2.2. Полимеризационная усадка материалов на основе малых и больших мономеров

темы порошок-жидкость (7 об.%). Введение большого количества стеланных наполнителей значительно снижает усадку, так как количество используемого мономерного связующего уменьшается, а наполнитель не участвует в процессе полимеризации. Тем не менее, усадку невозможно устранить полностью, ее величина будет зависеть от природы используемого мономера и количества введенного наполнителя.

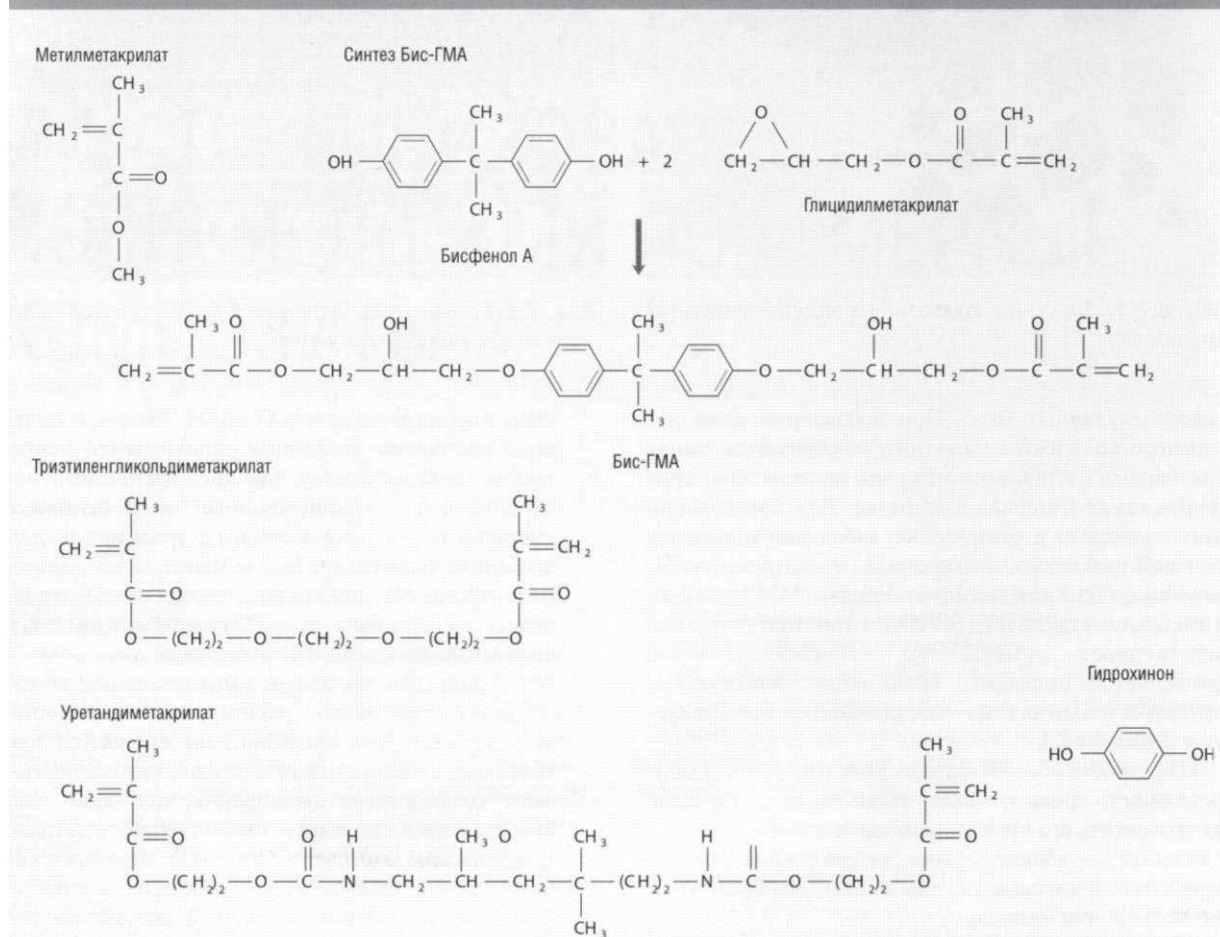
2. Метакрилатные полимеры имеют большой коэффициент теплового расширения (примерно $80 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$). Этот коэффициент снижается при добавлении неорганического наполнителя, имеющего коэффициент расширения, примерно равный таковому для тканей зуба ($8-10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$).
3. Наполнители могут улучшить такие механические свойства, как твердость и прочность на сжатие.
4. Использование таких тяжелых металлов, как барий и стронций, включенных в стекло, придает материалу рентгеноконтрастность.
5. Наполнитель представляет собой идеальное средство для достижения эстетических параметров — цвета, прозрачности и флюоресценции.

Разработка технологии введения наполнителя является основным направлением совершенствования материалов, что и привело к созданию композитов сегодняшнего дня.

Аппрет

Для того, чтобы композит имел приемлемые механические свойства, крайне важно, чтобы наполнитель и полимерная матрица были прочно связаны друг с другом. Если эта связь нарушается, развивающиеся при нагрузке напряжения не распределяются равномерно по всему объему материала; поверхность раздела фаз действует как первичный источник разрушения, приводя к разрушению всего композита.

Таблица 2.2.1 Химическая структура некоторых мономеров



Надежное соединение достигается введением в полимер связующего вещества. В качестве такого аппретирующего вещества применяют кремнийорганические соединения (силаны), одним из наиболее часто используемых в стеклонеполненных полимерных композитах является γ -метакрилоксипропилтриметоксилан или γ -МПТС для краткости, химическая структура которого показана на Рис. 2.2.3 (см. также раздел 1.10).

Крайне важно, чтобы связь между полимером и частицами наполнителя была прочной и долговечной. Во-первых, при отсутствии этой связи, напряжение не будет передаваться от полимера к стеклянному наполнителю и, вследствие этого, его большая часть будет приходиться непосредственно на полимерную матрицу. Это может приводить к излишней пластической деформации, износу и отколам пломб. Во-вторых, недостаточно прочная связь между полимером и частицами стеклянного наполнителя может приводить к

образованию трещин. А поскольку полимеры обладают невысокой трещиностойкостью, это делает композит в целом восприимчивым к усталостным разрушениям (Рис. 2.2.4).

Фундаментальная проблема заключается в том, что полимеры гидрофобны, а кварцевые стекла гидрофильны благодаря поверхностному слою гидроксильных групп, связанных со стеклом. Поэтому у полимера нет естественного сродства с поверхностью кремниевое стекла, необходимого для соединения с ним (Рис. 2.2.5). Решить эту проблему можно путем применения подходящего связывающего реагента. В качестве такого реагента был выбран кремнийорганический аппрет, потому что у него имеются концевые гидроксильные группы, которые притягиваются гидроксильными группами поверхности стекла. На другом конце молекулы аппрета присутствует метакрилатная группа, которая способна соединяться с мономерами связующего за счет раскрытия углерод-

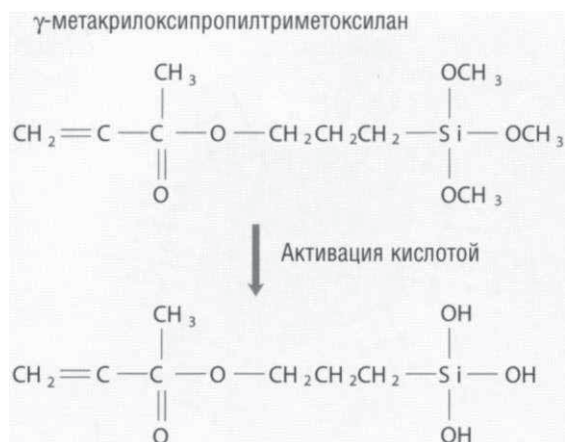


Рис. 2.2.3. Структура силанового аппрета до и после активации кислотой

ной двойной связи (Рис. 2.2.6). Реакция конденсации на границе между стеклом и кремнийорганическим аппретом обеспечивает ковалентную связь силана с поверхностью стекла (Рис. 2.2.7). Улучшение качества связи между полимером и стеклянным наполнителем обеспечило успешную разработку устойчивых к износу композитных пломбировочных материалов, которые теперь можно применять как для передних, так и для жевательных групп зубов.

НАПРАВЛЕНИЯ РАЗРАБОТКИ КОМПОЗИТОВ

Беглое рассмотрение изменений в композитах в течение последних двадцати лет указывает на два важных направления в их разработке, а именно:

- новые полимерные технологии;
- новые технологии в применении наполнителей.

Новые полимерные технологии

Способы полимеризации

Процесс, с помощью которого паста композита превращается в твердый материал, является процессом *полимеризации* мономерной матрицы полимера.

В ранних поколениях композитов этот процесс был обеспечен выпуском материала в виде двух паст, смешивание которых давало необходимые для поли-

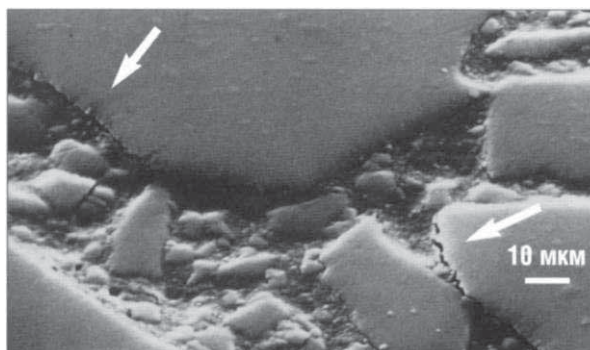


Рис. 2.2.4. СЭМ участка с недостаточной связью (показано стрелками) между полимерной матрицей и стеклянным наполнителем

меризации ингредиенты. В одной пасте должен был содержаться активатор, такой как третичный амин, а в другой — инициатор, обычно пероксид бензоила (см. раздел 1.6., в котором подробнее представлена эта система отверждения).

В начале 70-х годов появились композиты, активируемые ультрафиолетовым (УФ) светом. В этих материалах УФ свет использовался для создания свободных радикалов, необходимых для запуска процесса полимеризации. Энергии УФ света было достаточно для разрушения центральной связи метилового эфира бензоина и создания двух первичных радикалов. Таким образом, достаточно было иметь только одну пасту, которая не отверждается до тех пор, пока ее не подвергнут действию УФ света. Однако было выявлено несколько серьезных недостатков при использовании отверждаемых УФ светом систем. УФ свет мог вызывать ожоги мягких тканей и вреден для зрения. Поэтому нужна была защита, и требовалось осторожное обращение при работе с аппаратами для УФ отверждения. Источником УФ света является дорогая ртутная разрядная лампа, при ее старении выход световой энергии постепенно снижается, а глубина отверждения ограничена из-за высокой степени поглощения света при прохождении через композит.

Тем не менее, идея иметь лишь одну пасту, которая может отверждаться когда это необходимо, была хорошо воспринята стоматологами и открыла путь для внедрения композитов, активируемых видимым светом (ВСА), в которых источником свободных радикалов стал камфороксинон. Энергия возбуждения у него ниже, чем у метилового эфира бензоина, поэтому свет в голубой части спектра с длиной волны 460-480 нм оказался очень эффективен. Применение такого света для отверждения имеет преимущество в использовании более дешевого источника света с кварцевой галогеновой лампой, которая оказывает не такое вредное воздействие как УФ облучение. Видимый свет лучше про-

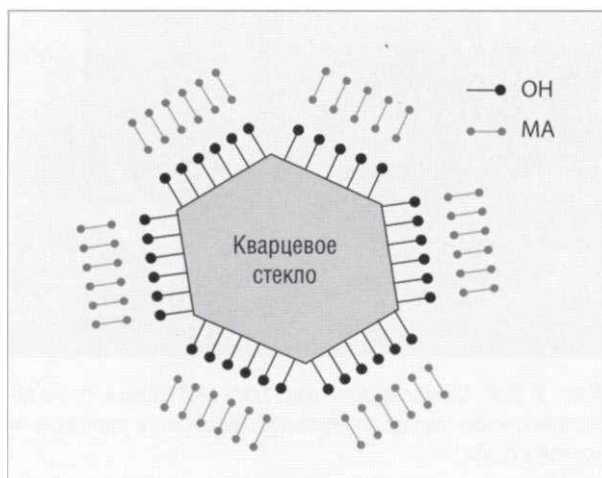


Рис. 2.2.5. Схематическое представление молекул мономера (МА), отталкиваемых поверхностью стекла из-за присутствия на ней гидроксильных групп (ОН)

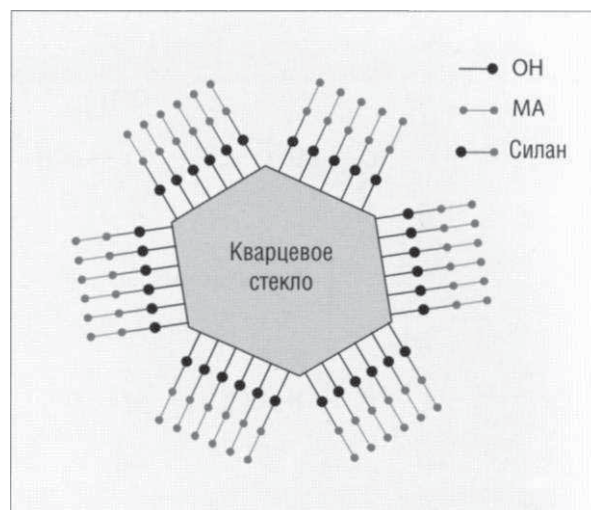


Рис. 2.2.6. Схематическое представление силианового аппарата, обеспечивающего связь между метакрилатным полимером и гидрокселированной поверхностью стекла

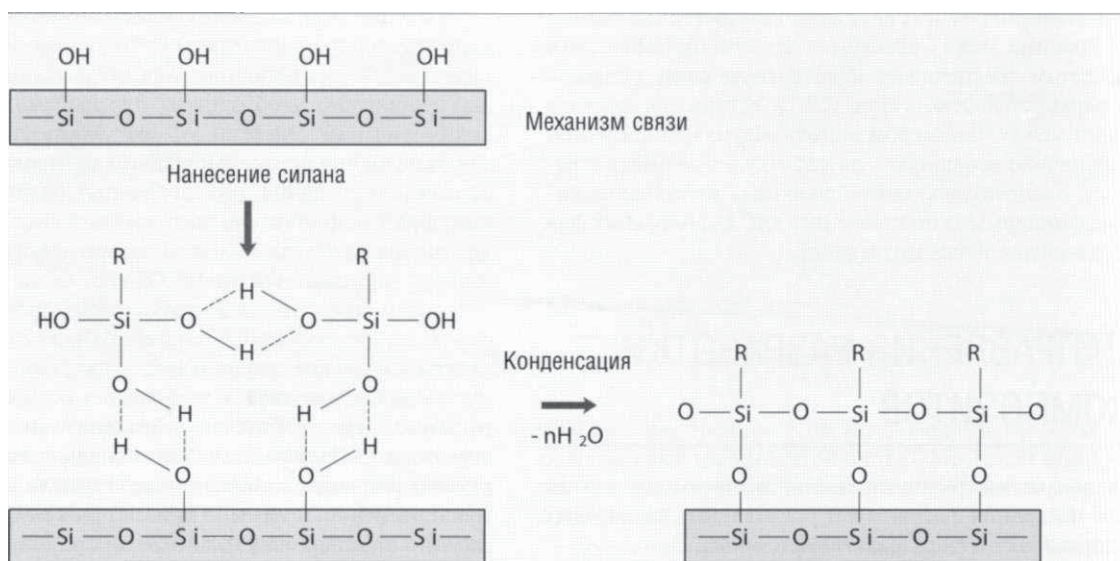


Рис. 2.2.7. Нанесение и конденсация силана на поверхности кварцевого стекла

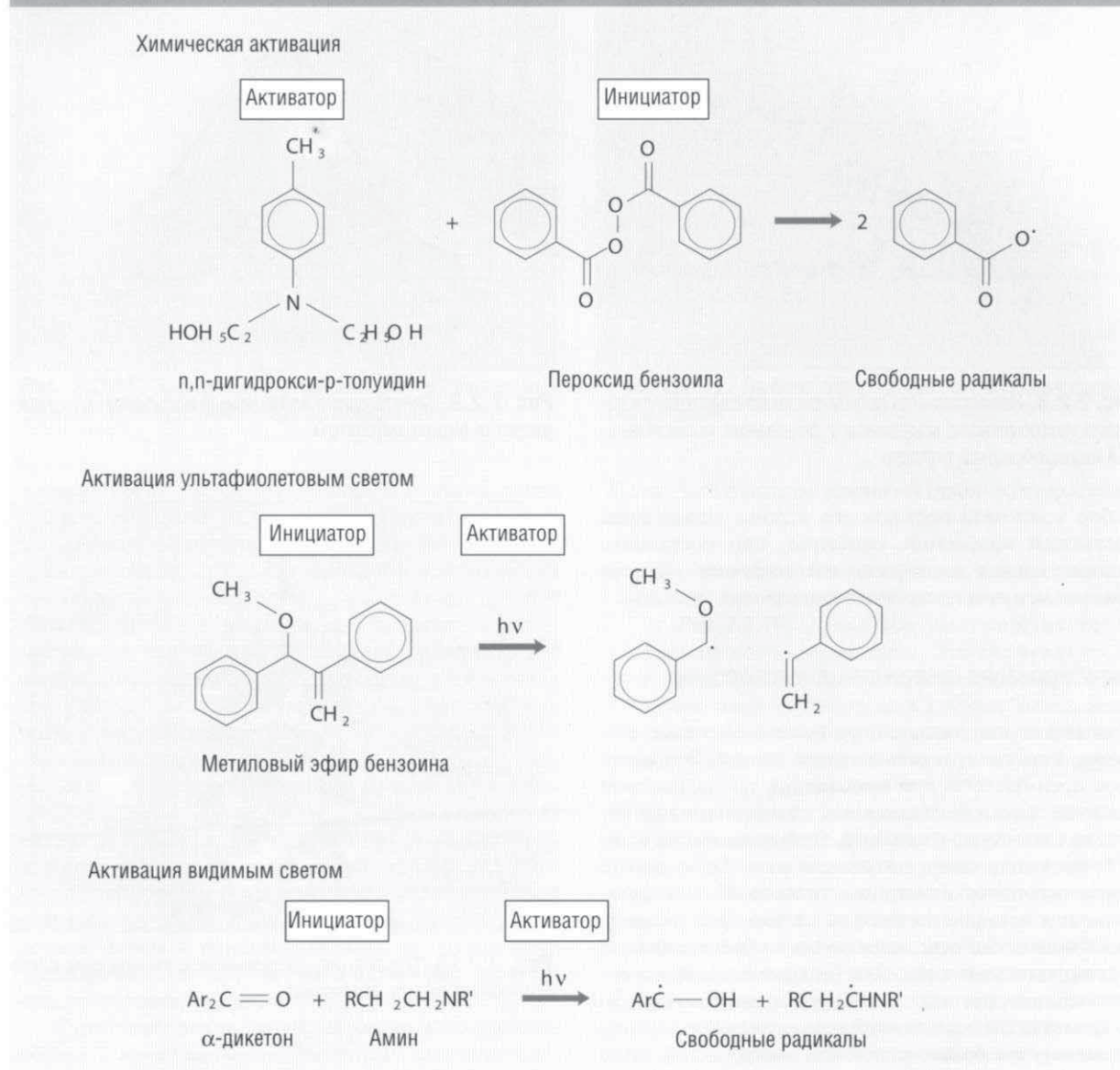
никает через композит, обеспечивая большую глубину отверждения. В аппаратах используют специальные фильтры для отсекаания УФ и инфракрасного участков спектра света на выходе, что позволяет избежать ожога мягких тканей и избыточного подъема температуры на облучаемой поверхности.

Методы отверждения суммированы в *Таблице 2.2.2.*

Безопасность

Беспокойства по поводу недостаточной безопасности использования высокоинтенсивного ультрафиолетового света удалось избежать при внедрении новых ВСА систем. Использование термина «видимый свет» вселяет чувство безопасности, так как это тот самый свет, воздействию которого мы подвергаемся постоянно.

Таблица 2.2.2 Методы полимеризации



но. Тем не менее, рекомендуется избегать прямого воздействия света от аппаратов светового отверждения, которые излучают видимый свет весьма высокой интенсивности, так как голубой участок его спектра может вызвать повреждение глаз. Высокоинтенсивный свет сам по себе может оказать вредное действие на сетчатую оболочку глаза, имеется также потенциальная опасность повредить сетчатку из-за «вредного воздействия синего света». Однако на сегодня еще мало известно об этом свете и о том, насколько серьезной эта проблема может стать в будущем. Самое лучшее —

это защищать глаза, что позволяет легко устранить возможное вредное воздействие отверждающего света.

Цветовое восприятие

Существует еще одна трудность, о которой должны быть осведомлены врачи-стоматологи, это то, к чему может привести продолжительное воздействие высокоинтенсивного света. Экспозиция света может нарушить цветовое восприятие врача, а это означает, что

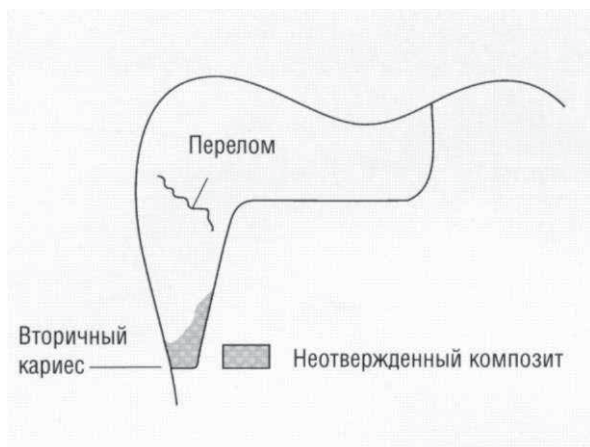


Рис. 2.2.8. Недостаточная полимеризация светоотверждаемого композитного материала у основания проксимальной ящикообразной полости

выбор композита подходящего оттенка может стать настоящей проблемой, особенно, при постановке множественных пломб или изготовлении виниров прямым методом послойного нанесения композита.

Ингибирование отверждения кислородом

Полимер не отверждается при взаимодействии с воздухом, а его поверхность остается липкой. Это имеет свои преимущества при выполнении так называемой послойной техники нанесения, обеспечивающей хорошую связь слоев композита. Однако проблема остается после нанесения последнего слоя. Если можно применить полоски-матрицы, то этого обычно достаточно для исключения доступа кислорода, и полимер будет полностью отвержден во всем объеме, включая и поверхностный слой. Для большинства полимерных композиций этот ингибированный кислородом воздух поверхностный слой очень тонок, его глубина составляет не более нескольких микрон. Его легко стереть ватным тампоном, например, так делают при нанесении фиссурного герметика. Но есть такие полимерные композиции, в которых ингибирование кислородом процесса отверждения проявляется в более значительной степени, в этом случае потребуются специальный гель для того, чтобы предотвратить контакт отверждаемой полимерной поверхности с кислородом воздуха.

Ограниченная глубина отверждения

Еще одна причина, по которой ВСА композиты вытеснили УФ системы, состоит в том, что достигаемая

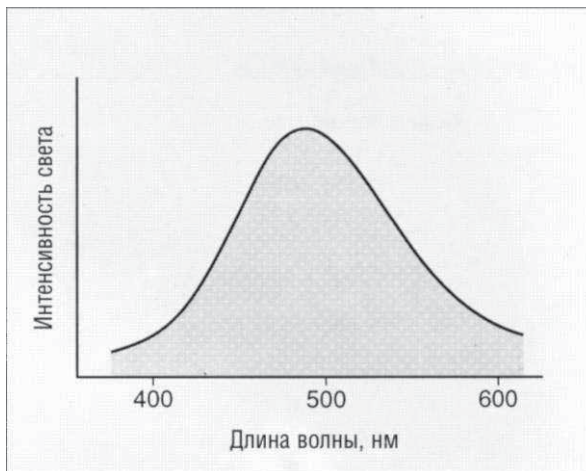


Рис. 2.2.9. Спектр света, излучаемый аппаратом для отверждения видимым светом

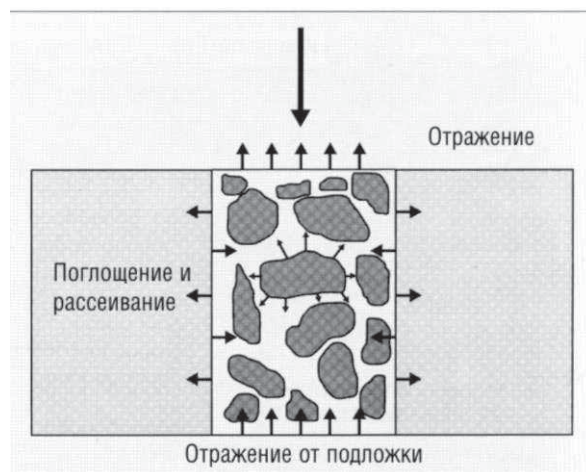


Рис. 2.2.10. Отражение, рассеивание и поглощение света при облучении им композита

при облучении УФ светом глубина отверждения значительно меньше, чем это получается с видимым светом.

При использовании УФ систем имеется опасность неполного отверждения пломбировочного материала в глубоких полостях, что является их серьезным недостатком особенно при пломбировании жевательных зубов. Для отверждаемых УФ светом композитов максимальная глубина отверждения немногим более 2,0 мм, в то время как для ВСА композитов возможна глубина отверждения до 3-4 мм с хорошим источником света и при соблюдении правил работы с материалом.

Тем не менее, глубина отверждения при исполь-

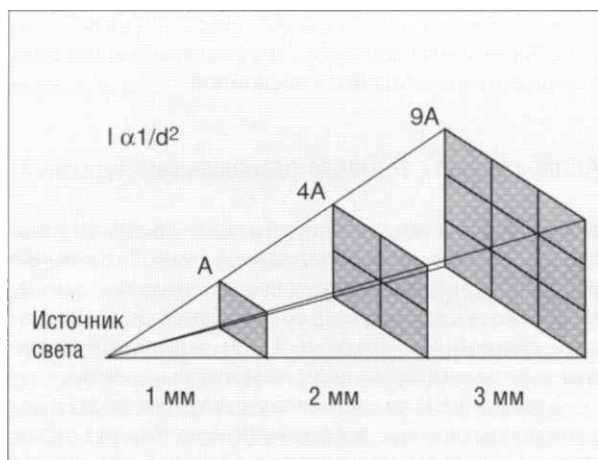


Рис. 2.2.11. Зависимость интенсивности (I) света от расстояния (d) от источника света до поверхности



Рис. 2.2.12. Глубина отверждения как функция времени отверждения

зовании обеих систем ограничена, и поэтому всегда существует опасность, что более глубокие слои пломбы не будут полностью отверждены. Это особенно проблематично при пломбировании композитами проксимальных полостей жевательных зубов (Рис. 2.2.8). Клинически пломбы выглядят эстетично, однако основание композитной пломбы может отверждаться не полностью, особенно, при использовании металлической матрицы. Для достижения оптимальных механических свойств требуется высокая степень конверсии двойной связи $C=C$ в полимерной матрице, а это связано как со временем отверждения, так и с мощностью источника света для активации процесса полимеризации. Любая степень незавершенности процесса отверждения явится причиной непрочного основания пломбы, и это может привести к отколам пломбы. Именно из-за недостаточной опоры в пришеечной области, вызываемой растворением неотвержденного материала, развивается вторичный кариес.

Существует ряд позиций, на которые необходимо обратить особое внимание. Источник света, используемый для ВСА композитов, более точно определяется как *источник голубого света*, а не *видимого света с исключительно высокой интенсивностью*. Для качественного источника видимого света выходное излучение должно иметь соответствующий спектр, представленный на Рис. 2.2.9.

Для всех композитов, отверждаемых светом, превращение пасты в твердый материал базируется на способности света проникать в толщу материала и инициировать отверждение во всем объеме пломбы. Степень, до которой свет может проникать в композит, ограничена, поэтому и глубина, на которую происходит отверждение материала, имеет свои пределы.

Целый ряд факторов влияет на глубину отверждения, а именно:

- *Тип композита.* Свет направлен и падает на композит — он отражается, рассеивается и поглощается (Рис. 2.2.10), и эти процессы ограничивают глубину проникновения света. Это очень важно для темных оттенков композита, поэтому особое внимание необходимо уделять глубине отверждения композита, используя методику внесения материала порциями и удлинения времени облучения светом.
- *Качество источника света.* Отверждение полимера в ВСА композитах наиболее эффективно инициируется светом с длиной волны в диапазоне 450–500 нм. Источник света должен быть сконструирован так, чтобы на выходе излучать максимум световой мощности в диапазоне около 460–480 нм, т.е. там, где находится максимум поглощения камфарохинона (Рис. 2.2.9). Поэтому недостаточно иметь высокую мощность на выходе светового потока, он должен иметь эту мощность в нужном диапазоне длин волн. Может также происходить и ухудшение работы самого источника, поэтому важно, чтобы параметры выходящего света, характеризующие качество его работы, проверялись регулярно. Сейчас для этой цели предложен ряд недорогих измерителей светового потока.
- *Используемый метод.* Наконечник световода должен располагаться как можно ближе к поверхности пломбы, поскольку эффективность отверждения резко падает при отведении его от поверхности. На самом деле интенсивность света на единицу площади поверхности падает обратно пропорционально квадрату расстояния от источ-

ника света до этой поверхности, как это показано на Рис. 2.2.11. Нужно тщательно избегать загрязнения конца световода композитом, так как это снизит эффективность отверждения при последующем использовании аппарата. Следует также строго придерживаться инструкции производителя по времени светового отверждения, ни в коем случае не сокращая его, так как при этом, материал может остаться недоотвержденным. Размер световода может оказаться недостаточных размеров для больших пломб, чтобы сразу охватить поверхность всей пломбы, и может появиться соблазн верным способом обработать поверхность. Этого не следует делать, так как невозможно определить, как долго освещалась каждая конкретная зона поверхности. Если обработка веерным способом все же проведена, необходимо продолжить световое облучение пломбы, чтобы появилась уверенность, что световые пятна от аппарата для отверждения надежно перекрывают друг друга.

Ряд производителей рекомендует проводить световое отверждение за очень короткое время, например, в течение 20 с, так как в конечном итоге можно получить экономию времени для окончательного отверждения материала. Этого времени может быть достаточно там, где присутствует очень тонкий слой композита, но при пломбировании полостей больших размеров этого времени будет явно недостаточно. Время облучения светом для полноценной полимеризации должно составлять, по крайней мере, 40-60 с.

В ситуациях, когда нет хорошего доступа, например, к дистальным поверхностям при МОД пломбах из композитов для жевательных зубов, необходимо применять вспомогательные приспособления для улучшения отверждения — такие как светопроводящие клинья и прозрачные матрицы. Слишком продолжительное время освещения не приводит, однако, к увеличению глубины отверждения. Толщина слоя отверждения для определенного вида композита в сочетании с конкретным источником света достигает своего максимума, который невозможно превысить (Рис. 2.2.12). Таким образом, увеличение времени экспозиции более 60 с не повышает эффективность отверждения.

Интерпретация литературных данных о глубине отверждения, весьма затруднительна. Тем более, что еще не существует универсального метода определения глубины отверждения. В этой связи получаемые данные разными авторами зависят от методики ее определения и, следовательно, сравнение данных литературных источников практически невозможно. Общее правило, которого следует придерживаться заключается в том, что отверждаемый слой не должен превышать 2 мм толщины, время световой экспозиции должно быть не менее 40 с. Если полость, глубже

2 мм, рекомендуется послойное внесение в нее пломбировочного материала и, соответственно, техника отверждения должна быть послойной.

Аппараты для светового отверждения

Кроме описанного выше аппарата для светового отверждения с кварцевой галогеновой лампой, на рынке имеется целый ряд аппаратов с другими лампами. К ним относятся аппараты со светодиодом, излучающим голубой свет (голубой LED), аргоновый лазерный и плазменные (ксеноновые) дуговые лампы.

Аппарат LED со светодиодом голубого света имеет одно преимущество, заключающееся в том, что он излучает только очень узкий участок спектра в диапазоне длин волн 460-480 нм. Поэтому энергетически он высоко эффективен и может работать от небольшого перезаряжаемого аккумулятора, что делает его очень мобильным. Однако эта ширина световой полосы может оказаться слишком узкой для некоторых композитов, которые отверждаются видимым светом, но в состав которых входит не камфарохинон, а другое вещество, для которого оптимальные условия отверждения требуют длины волны света, выходящей за рамки этой полосы спектра. Если это так, то композит не будет отвержден или, что еще хуже, будет отвержден только частично, создавая впечатление совершенно твердого материала.

Аргоновый лазер имеет то преимущество, что он излучает очень высоко интенсивный свет, который может быть применен для инициирования полимеризации. Аргоновый лазер дает большую глубину и степень отверждения за более короткий промежуток времени, чем аппараты для отверждения с галогеновой лампой. На первый взгляд это может показаться привлекательным, поскольку появляется возможность существенно сократить время светового отверждения путем снижения экспозиции и числа слоев пломбы. Однако быстрое отверждение может ухудшить целостность системы — полимер-зуб, поскольку при таком процессе полимеризации не происходит релаксации полимеризационных внутренних напряжений. Возможно, использование импульсного режима, а не режима постоянного излучения лазера, сможет улучшить ситуацию. Один серьезный недостаток всех этих аппаратов состоит в их стоимости, которая на порядок превышает цену обычного кварцево-галогенового и светодиодного аппаратов.

Плазменные дуговые аппараты для светового отверждения могут давать приблизительно такую же высокую интенсивность света, как аргоновый лазер, но при меньшей стоимости. Тем не менее, как и с аргоновым лазером быстрое превращение композиции в полимер может вызвать высокие усадочные напряже-

ния, а узкая полоса излучаемого спектра может означать, что некоторые композиты вообще не смогут отверждаться.

Полимеризационная усадка

Как уже было отмечено ранее, давно признанным и серьезным недостатком композитов является полимеризационная усадка. По сути, целая область адгезионной техники восстановления зубов возникла из-за этого недостатка композитов, поскольку практически все существующие для восстановительной стоматологии композиты имеют усадку, которая приводит к образованию краевой щели (Рис. 2.2.13). Композиты сами по себе не обладают механизмами, противодействующими возникновению кариеса, в противоположность стеклоиономерным цементам и амальгамам. Поэтому щель, однажды сформировавшись, обуславливает появление микропроницаемости, что может быстро привести к развитию вторичного кариеса.

Следует отметить, что при разработке аппаратов для светового отверждения основное внимание было сфокусировано на максимально возможном увеличении степени конверсии мономера, что в свою очередь увеличивало величину полимеризационной усадки.

Полимеризационная усадка композита зависит от типа применяемых мономеров и их количества в исходной неотвержденной пасте композита. В большинстве стоматологических композитов используются полимеры с примерно сравнимыми величинами полимеризационной усадки. В целом, чем больше в составе стеклянного наполнителя, тем более низкая конечная усадка возникнет при отверждении. Однако стеклонанополненные композиты не всегда имеют более низкие значения усадки по сравнению с микронаполненными полимерами. В последних применяются предварительно полимеризованные наполненные микронаполнителем частицы, которые могут вести себя также, как стеклянные частицы обычного наполнителя.

В идеальном случае полимеризационная усадка композита должна быть как можно ниже, поскольку это улучшает краевое прилегание, снижает вероятность разрыва связи с тканями зуба и уменьшает риск развития вторичного кариеса. Обычные амальгамы почти устраняют эту проблему потому, что дают небольшое расширение при схватывании, а образующаяся в дальнейшем щель, в свою очередь, заполняется продуктами процесса коррозии. У амальгам с высоким содержанием меди усадка после отверждения имеет порядок 0,1 об.% по сравнению с 2-3 об.% у композита. Часто встречающиеся значения полимеризационной усадки приведены на Рис. 2.2.14. Однако к этим данным следует подходить осторожно, потому что трудно найти надежный метод количественной

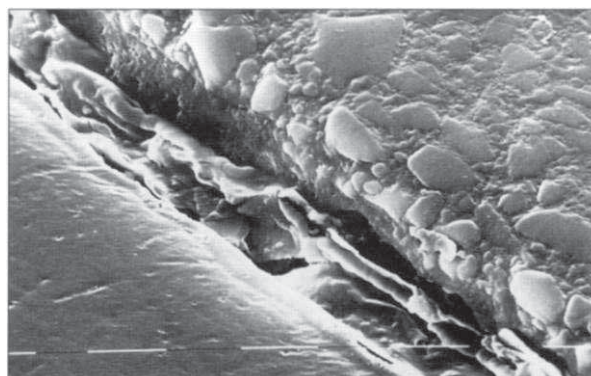


Рис. 2.2.13. СЭМ краевой щели, образовавшейся из-за полимеризационной усадки композита

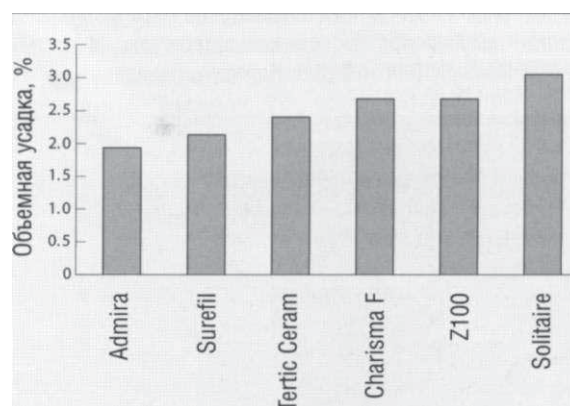


Рис. 2.2.14. Сравнение объемной полимеризационной усадки ряда композитных пломбировочных материалов. Данные получены из технической литературы, предоставленной Voco GmbH, Cuxhaven, Германия

оценки полимеризационной усадки, на Рис. 2.2.15. показано, как другой производитель по-иному интерпретирует усадку одних и тех же композитов. Тем не менее, понятно, что современная технология полимеров понижает границу полимеризационной усадки до значений около 2,0 об.%.

Несмотря на большие достижения в области создания адгезивных стоматологических материалов (см. раздел 2.5.), полимеризационная усадка остается основным источником внутренних разломов пломб, приводящих к появлению видимых белых линий или невидимых трещин в эмали и пломбе у их краев. Последние становятся видимыми только при клиническом осмотре при использовании транс-иллюминации и увеличении. Во время процесса схватывания усадочные напряжения развиваются из-за того, что материал удерживается в полости силой адгезии к ее стенкам. Эти напряжения могут оказаться достаточными для

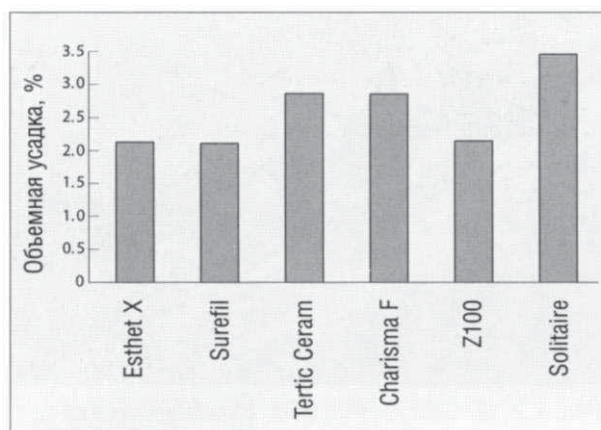


Рис. 2.2.15. Сравнение объемной полимеризационной усадки ряда композитных пломбировочных материалов. Данные получены из технической литературы, предоставленной Dentsply Detrey GmbH, Konstanz, Германия

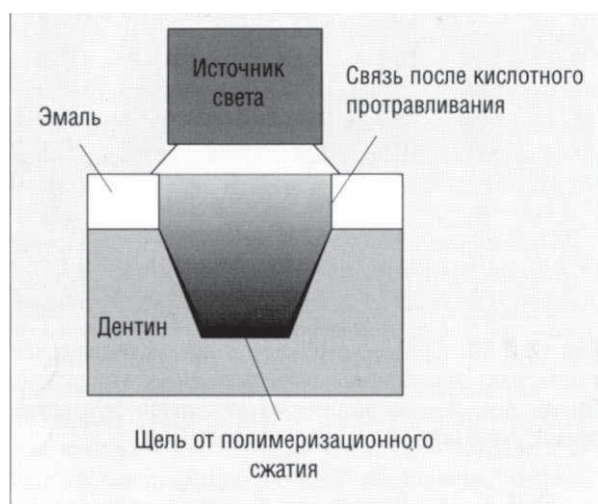


Рис. 2.2.16. Образование щели вследствие полимеризационной усадки

разрыва связи по границе раздела, и все преимущества адгезионной системы будут утрачены. В особенности это характерно для связи с дентином, которая менее прочна, чем та, которая достигается с протравленной эмалью, и как следствие, усадка имеет тенденцию к направлению в сторону поверхности раздела протравленная эмаль-адгезив в том случае, если связь с дентином разрушается (Рис. 2.2.16). Щель, которая образуется между пломбой и дентином, может стать причиной повышения послеоперативной чувствительности из-за гидродинамического эффекта. Если любой из краев находится в дентине, тогда разрыв связи приведет к краевой проницаемости. Это

создаст особую проблему, если композитная пломба располагается ниже десневого уровня в проксимальных полостях.

Клиническое значение

Рекомендация — применение композитов целесообразно только в том случае, если края пломб находятся в пределах эмали.

Для преодоления этих проблем предлагался ряд решений, которые включали использование химически отверждаемых композитов на дне ящикообразной полости, так как полагали, что усадка проходит в направлении к стенкам полости. Использование послойной техники внесения материала в комбинации с отверждением через зуб — является другим подходом, который, как полагают, будет способствовать полимеризационной усадке в направлении к стенкам полости, а не от них (Рис. 2.2.17).

Другой потенциальной проблемой является усадка, которая может вызвать сдвиг внутрь жевательных бугорков зуба таким образом, что в них создается большое напряжение. Предположительно этот эффект считался причиной повышенной чувствительности пульпы зуба после пломбирования композитом жевательных зубов. Этот эффект может еще усилиться, если во время внесения композитного материала в полость жевательных зубов применяли слишком натянутую полосу-матрицу.

Очевидно, что устранение или, по крайней мере, значительное снижение полимеризационной усадки полимерной матрицы композита, явится существенным прогрессом. Предпринятые попытки для того, чтобы избежать или минимизировать последствия полимеризационной усадки, полного успеха еще не принесли. Пути возможного улучшения краевой целостности композитных реставраций включают:

- разработку более совершенных адгезивов для дентина и методик их применения для повышения стойкости адгезионного шва по отношению к полимеризационной усадке;
- использование низко модульного прокладочного материала, который будет работать как поглотитель напряжений;
- замедление скорости реакции применением аппаратов для светового отверждения с так называемым «мягким стартом».

Продолжаются разработки новых адгезивов для дентина, но по-видимому усовершенствования адгезивов имеют естественные ограничения, связанные с

тем, что адгезионная сила связи сможет компенсировать напряжения на границе раздела до какого-то предела, и возможно этот предел уже достигнут в лучших вариантах современных адгезивов. Идея использовать подкладку-основу с низким модулем упругости несет в себе отрицательный момент, состоящий в том, что напряжения, возникающие при окклюзионных нагрузках, могут распределяться неравномерно, поскольку передача напряжений через поверхность раздела между зубом и пломбой затруднена, и функциональные нагрузки на пломбу могут вызывать высокие напряжения в любом месте структуры зуба. Третий подход основан на идее о том, что снижение скорости реакции даст больше времени для того, чтобы концентрации напряжений в композите, вызванные полимеризационной усадкой, смогли перераспределиться более равномерно за счет сохранения в течение более длительного времени текучести материала и возможности релаксации напряжений. Этот подход привел к разработке различных вариантов светоотверждающих аппаратов с «мягким стартом», в которых изменения мощности излучения отверждающего света от времени происходят по экспоненциальной, ступенчатой и колебательной (осциллирующей) зависимости (Рис. 2.2.18). Клиническая эффективность всех этих подходов пока остается предметом научных дискуссий, отраженных в публикациях.

Поскольку введение стеклянного наполнителя как средства снижения полимеризационной усадки, вероятно, уже дошло до своего логического конца (см. ниже), решение должно быть найдено или в разработке новых полимеров, которые будут давать очень малую усадку, или не будут давать ее совсем по завершении полимеризации. Целый ряд различных полимерных систем сейчас исследуются, но ни одна из них не дала еще практических результатов. Они включают жидкокристаллические мономеры и олигомеры, с расширяющимися кольцами, такие как оксираны, спиро-орто-эфиры, спиро-орто-карбонаты и силораны, рассмотрение и обсуждение которых выходит за пределы нашего учебника.

Новые технологии в применении наполнителей

Недостатком ранних поколений композитов являлась шероховатость поверхности даже после окончательного полирования и низкая износостойкость. Оба эти недостатка прямо связаны с выбором наполнителя в составе композита. Факторы, которые представляют интерес при выборе наполнителя, являются следующие:

- состав;
- размер частиц.

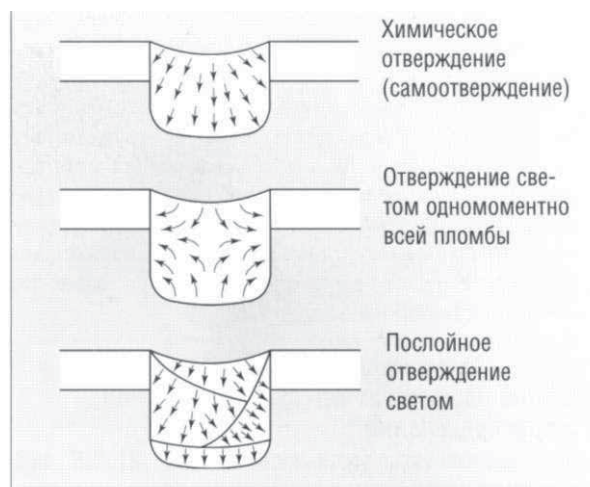


Рис. 2.2.17. Возможные варианты пломбирования проксимальной полости ящикообразной формы и минимизация влияния полимеризационной усадки. Направления напряжений, вызванных полимеризационной усадкой, указаны стрелками

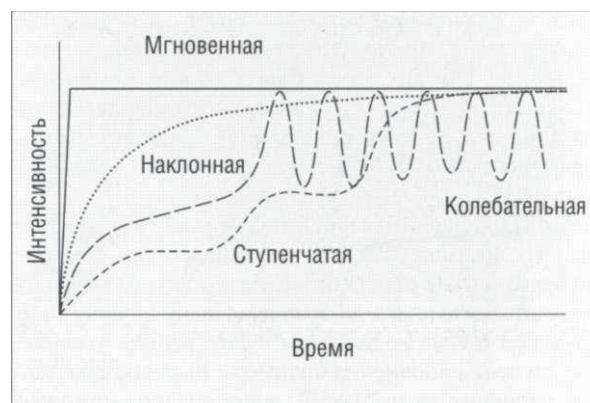


Рис. 2.2.18. Зависимости интенсивности светового потока от времени для аппаратов светового отверждения с «мягким стартом»

Состав

Наиболее часто применяемым наполнителем до последнего времени был кварц, но сегодня в большинстве композитов используют один из видов стеклянных наполнителей на основе оксида кремния, включая коллоидальный оксид кремния, а также литий-алюминий-силикатные стекла и силикатные стекла, содержащие барий или стронций.

Состав стекла имеет большое значение, так как от него в первую очередь зависит цвет композита. Показатель преломления стекла должен быть очень близок к показателю преломления полимера, чтобы избежать

сильного рассеивания света, что в свою очередь может привести к плохой эстетике и малой глубине отверждения.

Включение бария или стронция обеспечивает рентгеноконтрастность композитов, а это помогает диагностике вторичного кариеса. Кварц является самым твердым материалом, используемым в качестве наполнителя, но композиты с ним не обладают рентгеноконтрастностью. Силикатные стекла значительно мягче, что улучшает в некоторой степени способность композита к полированию.

Средний размер частиц и их распределение

Средний размер частиц и характер распределения частиц по размеру имеют большое значение, так как это определяет количество наполнителя, которое можно добавить к полимеру без потери необходимых рабочих характеристик или технологичности материала. Размер частиц также оказывает значительное влияние на качество полирования поверхности композитной пломбы. Хорошо известно, чем более мелкие по размеру частицы наполнителя введены в состав, тем более гладкой будет поверхность самого композита. (Соотношение твердости наполнителя и полимерной матрицы является еще одним фактором, который следует учитывать, когда оценивают качество полирования).

Самым первым наполнителем в композитах был кварц со средним размером частиц до 70 мкм. Переход на более мягкие стекла позволил снизить размер частиц наполнителя, а подбор подходящего сочетания их размеров сделал возможным существенное увеличение степени наполнения полимера. Высокое содержание наполнителя до 74 об.%, используется в композитах для жевательных зубов, а для передних зубов количество наполнителя в составе материала находится в диапазоне 55-60 об.%. Вполне очевидно, что высокое содержание наполнителя не оправдано для композитов, предназначенных для передних зубов, так как в этом случае придется пожертвовать эстетикой, что не столь важно для композитов, восстанавливающих жевательные зубы.

КЛАССИФИКАЦИЯ КОМПОЗИТОВ

Стоматологические композиты можно разделить на четыре основных группы по природе и размеру частиц наполнителя.

Традиционные композиты

Традиционные композиты содержат стеклянный наполнитель со средним размером частиц 10-20 мкм и максимальным размером 40 мкм. У этих композитов есть один недостаток, заключающийся в том, что состояние отполированной поверхности оказывается неудовлетворительным, она имеет тусклый вид из-за того, что частицы наполнителя выдаются над поверхностью, поскольку вокруг них полимер убывает при полировании и износе (Рис. 2.2.19).

Микронаполненные полимеры

Первые микронаполненные полимеры были выпущены в конце 70-х годов. Они содержали коллоидный оксид кремния со средним размером частиц 0,02 мкм и с колебаниями размера от 0,01 до 0,05 мкм. Этот очень маленький размер частиц наполнителя означает, что композит может быть отполирован до очень гладкого состояния поверхности, и что очень большая площадь поверхности наполнителя контактирует с полимером. Эта большая площадь поверхности (по сравнению с обычно использовавшимся в композитах наполнителем) означает, что очень трудно получить высокое содержание наполнителя в композите, так как требуется большое количество полимера для смачивания суммарной поверхности частиц этого наполнителя. Если этот микронаполнитель добавить к полимеру в таком количестве, чтобы была сохранена приемлемая текучая консистенция, тогда максимальное его количество, которое удастся ввести, может быть порядка 20 об.% (Рис. 2.2.20).

Для обеспечения оптимального содержания наполнителя была разработана двухстадийная технология его введения. Вначале с помощью одной из доступных технологий готовится материал с очень высоким содержанием наполнителя. Этот материал затем полимеризуется и измельчается до размера частиц 10-40 мкм, который в последующем используется как наполнитель в полимерной матрице готового композита. Таким образом, в конечном итоге получают композит, содержащий частицы композитного наполнителя (Рис. 2.2.21). Хотя наполнение предполимеризованными частицами может быть такой же высокой степени, как и традиционных композитов с крупными частицами, суммарное содержание наполнителя остается значительно ниже (примерно 50 об.%).

Гибридные или смешанные композиты

Гибридные композиты содержат крупные частицы наполнителя со средним размером 15-20 мкм, а так-

же небольшое количество коллоидного оксида кремния с размером частиц 0,01-0,05 мкм (Рис. 2.2.22). Следует отметить, что практически все композиты сегодня содержат небольшое количество коллоидного оксида кремния, но их свойства в очень значительной степени определяются основным наполнителем с более крупным размером частиц.

Гибридные композиты с малым размером частиц

Улучшенные методы позволили измельчать стекло до частиц размером, значительно меньшим, чем это было возможно ранее. Это привело к внедрению композитов со средним размером частиц наполнителя меньше 1 мкм и типичным распределением размеров в диапазоне 0,1-6,0 мкм, которые сочетают с микронаполнителем — коллоидным оксидом кремния (Рис. 2.2.23). Меньшие размеры частиц наполнителя позволяют этим композитам лучше полироваться до гладкой блестящей поверхности, чем тем, которые содержат более крупные частицы. Полирование этих композитов дает хорошие результаты, блестящую отполированную поверхность, потому что любая неровность поверхности, возникшая из-за присутствия частиц наполнителя, будет меньше длины волны видимого света (0,38-0,78 мкм).

Предложенная выше классификация по критерию распределения частиц по их размеру схематично представлена на Рис. 2.2.24. Для того, чтобы увеличить количество наполнителя до максимального, существует возможность выбрать наполнители с двумя или более типами распределения размеров частиц, которые могут взаимно сочетаться. Наполнитель с меньшей дисперсностью частиц заполнит пространства, оставшиеся между крупными частицами наполнителя (Рис. 2.2.25). Это означает, что увеличивается плотность упаковки наполнителя в композитном восстановительном материале, при этом средний размер частиц наполнителя будет уменьшен.

Если нет опасений, что эстетическое качество восстановления пострадает, то композиты можно применять для пломбирования как передних, так и жевательных зубов.

СВОЙСТВА

Рабочие характеристики

Несмотря на внедрение отверждения видимым светом, внесение в кариозную полость композитных полимеров требует строгого соблюдения определенных



Рис. 2.2.19. Частицы наполнителя выступают над поверхностью из-за преимущественного удаления полимерной матрицы

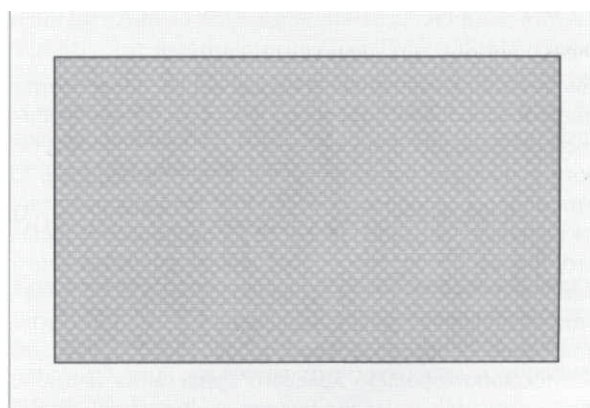


Рис. 2.2.20. Гомогенная структура микронаполненного композита

правил. По существу полимерные композиты самостоятельно не приклеиваются к эмали или дентину. Чтобы достичь этого требуется протравливание эмали фосфорной кислотой и нанесение на дентин специального адгезива. При послойном внесении материала и строгом соблюдении техники светового отверждения постановка композитной пломбы займет примерно в три раза больше времени, чем пломбирование амальгамой полости приблизительно такого же размера. При использовании композитных материалов требуется с особой точностью выполнять все этапы пломбирования, а пациенту соблюдать тщательную гигиену полости рта потому, что возникновение вторичного кариеса при таком восстановлении более вероятно, и возникшее поражение имеет тенденцию прогрессировать быстрее, чем при другом виде пломбировочного материала.

Много исследований было проведено по реологии



Рис. 2.2.21. Гетерогенная структура микронаполненного полимерного композита с использованием предполимеризованных частиц, которые добавлены к полимеру, содержащему небольшое количество коллоидного оксида кремния

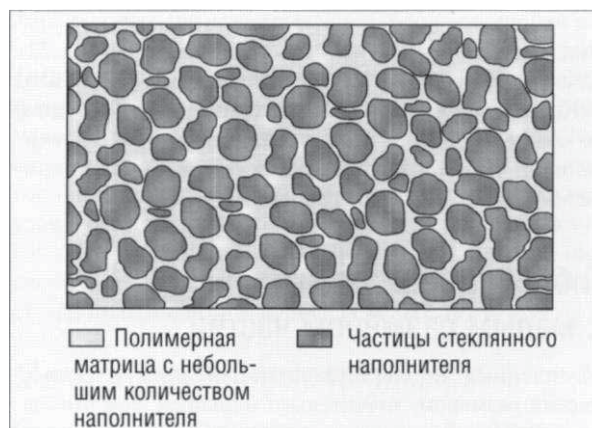


Рис. 2.2.22. Структура гибридного композита, состоящего из больших частиц наполнителя в полимерной матрице, содержащей коллоидный оксид кремния

полимерных композитов. В идеале вязкость композита должна быть такой, чтобы его можно было конденсировать в больших полостях и, в то же самое время, он мог затекать бы в трудно доступные пространства. С одной стороны материал не должен течь под действием собственного веса, чтобы ему можно было придавать форму, а с другой — под действием небольшого внешнего давления он должен легко течь. По сравнению со стоматологическими амальгамами композиты прилипают к инструментам, и это может помешать достижению хорошего краевого прилегания пломбы. Для улучшения технологических свойств композитов и тем самым краевого прилегания, в конце 90-х годов были выпущены так называемые «текущие» (малязкие) композиты. И почти одновременно на рынке появились «пакуемые» (конденсируемые плотные) композиты. Повышая вязкость этих композитов, исследователи пытались достичь рабочих характеристик этих материалов, напоминающих амальгаму.

Для того, чтобы получить текущие композиты, производителям потребовалось уменьшить количество наполнителя в их составе, а чтобы избежать чрезмерного снижения неорганической фазы, размер частиц стеклянного наполнителя был увеличен. Текущие композиты могут показаться трудными в работе именно из-за их низкой вязкости. Поэтому такие материалы идеально подходят для небольших полостей, препарируемых воздушно-абразивным методом, для восстановления края пломбы, а также для полимерных материалов профилактического назначения. Однако не рекомендуется использовать данные материалы, имеющие уменьшенное содержание наполнителя с частицами больших размеров, там, где возможно действие высокой окклюзионной нагрузки или истирания.

Пакуемые композиты производятся при небольшом увеличении содержания наполнителя на 1-2 об.% путем изменения реологии полимерной матрицы. Достичь этого довольно трудно, потому что содержание наполнителя в большинстве композитов уже находится на предельно высоком уровне, а простое добавление большего количества наполнителя делает композит рыхлым и вызовет образование трещин. Увеличенная вязкость пасты композита может быть достигнута несколькими способами:

- путем увеличения диапазона распределения частиц по размеру, что улучшает плотность упаковки, например, применение наполнителя с тримодальным распределением частиц по размеру;
- модификацией формы частиц наполнителя таким образом, чтобы частицы могли сцепляться, затрудняя скольжение одной частицы относительно другой и тем тормозя течение пасты;
- модификацией полимерной матрицы таким образом, чтобы создавалось более прочное межмолекулярное притяжение (например, замещая гидроксильные группы Бис-ГМА водородом для образования водородной связи), и за счет этого увеличивалась вязкость;
- добавлением диспергаторов (добавка, регулирующая реологические свойства), которые снижают вязкость и позволяют ввести больше наполнителя.

Однако увеличение содержания наполнителя не может не повлиять на другие параметры материала. Композиты становятся менее прозрачными, качество полирования ухудшается и, несмотря на большее содержание наполнителя, по механическим свойствам



Рис. 2.2.23. Композит с наполнителем из небольших по размеру частиц

они не лучше универсальных композитов, например, микрогибридного типа. А поскольку ухудшению более всего подвержены эстетические характеристики, производители выпускают только ограниченное число цветовых оттенков. Поэтому данные материалы имеют ограниченное применение и рекомендуются для пломбирования полостей II класса небольшого и среднего размера. В связи с высокой вязкостью материала могут возникать трудности краевого прилегания пломб, и, кроме того, существует опасность присутствия пузырьков воздуха по краю и в массе пломбы. По этой причине было предложено вначале наносить тонкий слой текучего композита на дно проксимально расположенной ящикообразной полости, а после этого завершить пломбирование пакуемым композитом.

Следует заметить, что оба композита, и текучий и пакуемый, были разработаны, исходя из пожеланий практических врачей-стоматологов, которым хотелось иметь композиты со специальными рабочими характеристиками. Тем не менее, эти композиты не обладают улучшенными физическими и механическими свойствами. На самом деле, текучие композиты имеют более низкие механические свойства, а пакуемые — более низкие эстетические свойства по сравнению с универсальными композитами.

Биосовместимость

Полимерные композиты имеют сложную структуру, и поэтому некоторые компоненты состава и продукты разрушения могут выделяться из материала. К этим веществам относятся остаточные мономеры и олигомеры, растворители, такие добавки, как УФ стабилизаторы, пластификаторы и инициаторы. Имеются данные о том, что количество выделяемых из композитов веществ могут составлять до 2% по массе, хотя

эта величина непостоянная и зависит, в большей степени, от степени отверждения. Было показано, что некоторые из веществ, выделяемые из композитов, являются цитотоксичными, и в связи с этим в отдаленные сроки могла возникнуть гиперчувствительность, связанная с применением полимерных композитов. Однако этих данных недостаточно, чтобы сделать вывод о том, что применение материалов представляет неприемлемый риск для здоровья пациента, поскольку количество высвобождаемых веществ очень мало, а случаи гиперчувствительности, связанной с полимерными композитами достаточно редки.

Некоторые опасения высказывались в отношении применения бисфенола-А и производных бисфенола-А в составе композитных восстановительных материалов, так как эти материалы, как было показано, были способны вызывать изменения в эстроген-чувствительных органах и клетках. Однако, исследования выщелачивающихся компонентов показали, что это в большей степени низкомолекулярные мономеры, такие как ММА и ТЭГМА, а не олигомеры типа Бис-ГМА и УДМА. В связи с этим данная проблема не стала предметом широкого обсуждения, как применение амальгам. В настоящее время признано, что никакой угрозы применения полимерных композитов не существует.

Водопоглощение и растворимость

Композиты должны иметь низкий показатель водопоглощения. Если композит может абсорбировать воду, значит он способен абсорбировать и другие компоненты ротовой жидкости, что приведет к изменению его цвета.

Водопоглощение связано со способностью полимерной матрицы абсорбировать воду. Стекланный наполнитель сам не абсорбирует воду, но может адсорбировать ее на свою поверхность. Поэтому величина водопоглощения зависит от содержания полимера в композите и качества связи между полимером и наполнителем. Учитывая это, наверное, разумнее связывать величину водопоглощения с содержанием полимера в композите. Зная показатель водопоглощения одного полимера, можно оценить связана ли величина водопоглощения композита только с полимерной матрицей, или она неоправданно высока.

Данные, приведенные в Таблице 2.2.3, показывают, что если принять во внимание содержание наполнителя в восстановительном материале, то значительные различия между величиной сорбции воды для целого ряда композитов становятся очевидными.

Водопоглощение для полимера находится в пределах $40-45 \text{ мкг/мм}^3$, а для двух композитов из этой таблицы сорбция воды в 2-3 раза выше, чем можно было ожидать. Возникает вопрос — «куда идет эта дополнительная вода?»

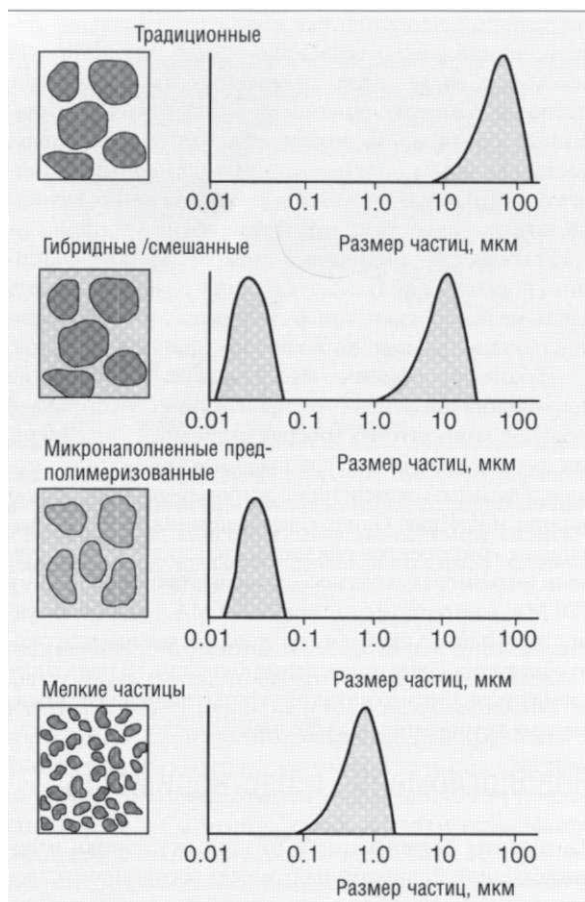


Рис. 2.2.24. Классификация композитов по типу наполнителя; на горизонтальной оси размер частиц в логарифмическом масштабе

Высокие значения водопоглощения композита, (после пересчета, исходя из количества присутствующего в нем наполнителя), могут быть связаны с несколькими причинами. Возможно, что материал содержит фракцию с высокой растворимостью, которая и оставляет пространства, заполняемые водой (это может быть связано с неполным отверждением полимера). В дополнение к этому полимер может содержать воздушные пустоты, образовавшиеся при замешивании или наложении пломбы. Еще одной причиной высокого водопоглощения мог быть гидролитический распад связи между наполнителем и полимером, который приводит к абсорбции воды на поверхности частиц наполнителя. Это может привести к двум важным последствиям. Во-первых, по мере того, как утрачивается связь между частицами наполнителя и полимером, наполнитель будет терять свою эффективность упрочняющего компонента материала, приводя в результате к разрушению пломбы. Во-вторых, поверхностная прочность частицы наполнителя будет снижать-

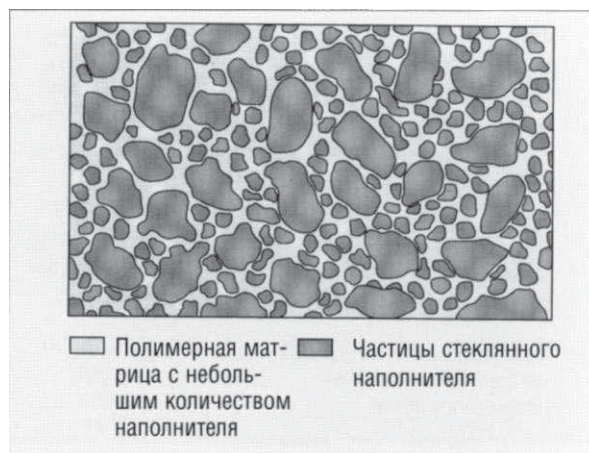


Рис. 2.2.25. Бимодальное распределение частиц по размеру

ся, что приведет к повышению износа. Таким образом, сочетание таких характеристик, как высокое содержание наполнителя и высокий показатель водопоглощения, должно вызывать определенное беспокойство относительно качества композита.

Часто предполагают, что водопоглощение может компенсировать до некоторой степени полимеризационную усадку, но процесс поглощения воды достаточно медленный, занимающий много месяцев до своего завершения. Это легко можно показать расчетным путем, зная коэффициент диффузии воды в композите D, который обычно имеет порядок $1,25 \times 10^{-9} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Для образца материала 2 мм толщины достижение равновесного водопоглощения потребует 166 суток, а в образце толщиной 5 мм необходимое время для достижения равновесия превышает 3 года. Таким образом, поглощение воды не сможет предупредить нарушение пограничной связи, так же, как не сможет противодействовать и мгновенной усадке, происходящей в момент отверждения. Конечно, небольшое набухание приведет к некоторому улучшению краевого прилегания пломбы, но вполне вероятно, что это наступит слишком поздно.

Учитывая это, очень важно, чтобы при измерении показателей водопоглощения были приготовлены тонкие образцы для того, чтобы в реальный отрезок времени достичь равновесного состояния в сорбции воды. Кроме того, для сравнения данных по водопоглощению в расчет следует принимать и количество стеклонанополнителя.

Коэффициент теплового расширения

Для того, чтобы напряжения в композите, возникшие в результате температурных колебаний и связанных с ними расширений и сокращений композитной пломбы,

были минимальными, коэффициент теплового расширения композита должен быть близок к этому показателю твердых тканей зуба. Стекланный наполнитель имеет низкий коэффициент теплового расширения, в то время как у полимера он высок, поэтому, чем больше неорганического наполнителя в композите, тем ниже будет коэффициент расширения. Поскольку в микронаполненных композитах больше содержится полимера, причем не только в виде матрицы, но и на предполимеризованных частицах наполнителя, коэффициент их теплового расширения высок по сравнению с таковым у стеклонанполненных композитов.

Примерные величины коэффициентов теплового расширения некоторых, имеющихся в продаже, композитов представлены в *Таблице 2.2.4*, в которой также приведено сравнение с коэффициентом теплового расширения эмали в виде их отношения.

Рентгеноконтрастность

Когда композиты используют в качестве пломбировочного материала, и особенно, для жевательных зубов, их рентгеноконтрастность представляет особую важность. Определение кариеса под рентгенопрозрачной композитной пломбой практически невозможно, что позволит кариозному процессу развиваться длительное время до его обнаружения. У некоторых композитов рентгеноконтрастность ниже, чем у дентина, что не очень хорошо, потому что не позволяет с помощью рентгеновских лучей обнаружить наличие кариеса. Тем не менее, еще не известно какой оптимальной рентгеноконтрастностью должен обладать композит, поскольку избыточная рентгеноконтрастность может потенциально маскировать кариес, расположенный под пломбой. Все-таки, композит должен иметь, по крайней мере такую же рентгеноконтрастность, как эмаль. Некоторые композиты, не удовлетворяющие этому требованию, не должны использоваться в качестве пломбировочного материала для жевательных зубов.

Соответствие по цвету

Эстетические качества композитов хорошо известны. Самые ранние композиты страдали изменением цвета, которое может проявляться в трех видах:

- изменение цвета по краю пломбы;
- изменение цвета всей поверхности;
- изменение цвета всего объема пломбы.

Изменение цвета по краю обычно появляется при наличии щели между пломбой и тканями зуба. Остатки органических веществ проникают в щель и приво-

дят к краевому окрашиванию. Устранение краевой щели полностью предупреждает этот тип окрашивания. Если краем является эмаль, то устранить эту проблему можно путем кислотного протравливания для создания связи с эмалью. Связь между протравленной эмалью и композитом достаточно прочная и долговечная, она позволяет достичь хорошей герметичности по краю пломбы и предупредить проникновение органических веществ. Обычно рекомендуют использование ненаполненного полимера в качестве адгезива, так как это помогает улучшить краевое прилегание.

Изменение цвета всей поверхности композита может быть связано с ее шероховатостью и вероятно происходит с теми полимерными композитами, в которых использованы большие по размеру частицы наполнителя. Органические вещества застревают в пространствах между выступающими частицами наполнителя и трудно удаляются при чистке зубов. Полирование подходящим абразивом, таким как пасты с оксидом алюминия, должно удалить это поверхностное окрашивание. Важно, чтобы полирование было проведено в несколько этапов, например, вначале алмазным инструментом с размером абразива 20 мкм, затем пастой с частицами размером 7 мкм и окончательная (финишная) обработка пастой с частицами размером 1 мкм. Это даст оптически гладкую полированную поверхность микронаполненных композитов без каких-либо ямок и царапин, так можно отполировать и гибридные композиты с небольшими по размеру частицами наполнителя. Иногда наблюдают темный изрытый участок нарушения цвета, который возник из-за вскрытия воздушных пузырьков по мере износа композита. Такое нарушение цвета не может быть легко удалено, и лучше заменить пломбу светотверждаемым композитом, не оставляя в материале «замороженных» пузырьков воздуха, благодаря соблюдению правил наложения пломбы.

Изменение цвета всего объема или большой глубины пломбы представляет особую проблему, если она изготовлена из композита химического отверждения типа паста-паста с аминным активатором. Изменение цвета такой реставрации происходит медленно в течение продолжительного времени, придавая пломбе отчетливо желтую окраску. Этот вид нарушения цвета возникает как из-за химического разрушения компонентов в матрице полимера, так и абсорбции ротовой жидкости. Композиты, активируемые видимым светом, имеют значительно большую цветовую стабильность.

Подобно внедрению в практику пакуемых и текучих композитов, продиктованное клинической необходимостью, производители разработали и выпустили целый ряд новых композитов с высокими эстетическими качествами. Эти композиты наполнены частицами с минимальным размером - не более 2 мкм и

Таблица 2.2.3 Равновесное значение показателя водопоглощения для ряда композитов

Материал (Производитель)	Для материала, (мкг/мм ³)	Для полимера* (мкг/мм ³)	Объем полимера, %
Occlusin (ICI Dental)	12,9	41,6	31
P-10 (3M Dental)	16,0	44,4	36
Profile (SS White)	16,3	37,0	44
Ful-Fil (LD Caulk)	20,3	63,4	32
Heliomolar (Vivadent)	20,6	43,6	47
Estilux (Kulzer)	23,1	82,4	28
P-30 (3M Dental)	36,9	119,0	31

* Показатель водопоглощения для полимера получен при допущении, что стекло не абсорбирует воду, и вычислен из расчета объемного содержания полимера (%) из последнего столбца.

Переработана из данных публикации Oysaед H., Ruyter I.E. (1986).

средним около 0,6 мкм, что делает их великолепно полируемыми. В настоящее время имеется целая «артистическая» палитра с большим разнообразием материала по цвету и прозрачности.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Прочность на сжатие

Если сравнивать прочность на сжатие ряда композитов и амальгам с этим показателем для эмали и дентина, то окажется, что эти материалы очень близки (Таблица 2.2.5).

Интересно отметить, что композиты для передних зубов имеют сходные показатели по прочности на сжатие с композитами для жевательных зубов, но, тем не менее, рекомендации по их использованию различны. Важно понять значимость этой оценки. Будучи относительно простой, для измерения, величина

прочности на сжатие материала часто цитируется в литературе. К сожалению, публикуемые данные бывает трудно интерпретировать из-за неоднозначности возможных вариантов разрушения при сжатии, а именно:

- Пластичные материалы могут расплющиться, напоминая пластилин;
- Такие хрупкие материалы, как стекло и камень, могут разлететься в разные стороны;
- Длинные и тонкие образцы могут изогнуться в продольном направлении.

Нетрудно представить насколько сложные напряжения могут возникать в образцах материалов при испытании их на сжатие. И если задать себе вопрос, разрушаются ли пломбы по какому-либо из приведенных выше вариантов, то ответ, вероятно, будет отрицательным. Скорее всего реставрации будут разрушаться от растяжения (из-за действия изгибающих сил), так как композиты имеют очень маленький предел прочности на растяжение или разрыв. Таким образом, прочность на сжатие является плохим показателем сопротивляемости материала разрушению, поскольку не существует простой взаимосвязи между прочностью на сжатие материала и его пределом прочности на разрыв.

Прочность при диаметральном разрыве или диаметральная прочность

Если пломбировочные материалы с большей вероятностью разрушаются в режиме растяжения, то более разумно измерять предел их прочности на разрыв, а не на сжатие. К сожалению, определять прочностные свойства на разрыв для хрупких материалов крайне трудно, и такое испытание дает большой разброс данных. Причиной этого является высокая чувствительность хрупких материалов к присутствию внутренних дефектов и небольших поверхностных трещин, которые невозможно устранить. Вследствие этого предел прочности на разрыв композитов зависит от качества полирования поверхности.

Испытание для определения диаметральной прочности является альтернативным методом при измерении предела прочности на разрыв материала. И хотя и при этом испытании в образцах материала возникают сложные напряжения, но результаты достаточно воспроизводимы, а изучаемое свойство легко измерить. По этим причинам данные по диаметральной прочности стоматологических материалов часто приводятся в литературе. Интересно отметить, что этот тест обычно применяют для хрупких материалов. Значит, если приводят данные диаметральной прочности, а не традиционного предела прочности на сжатие, это ука-

Таблица 2.2.4 Коэффициент теплового расширения (α) для некоторых композитов и относительная разница (D) в сравнении с коэффициентом теплового расширения эмали

Материал (Производитель)	Тип	$\alpha, \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	D
Эмаль		11,4	1,00
Z-100 (3M Dental Products)	Гибрид	22,5	1,97
Adaptic (Johnson & Johnson)	Обычный	25,7	2,25
Herculite (Kerr)	Гибрид с малыми частицами	32,6	2,86
Silux Plus (3M Dental Products)	Микронаполненный	41,6	3,65
Delton (Johnson & Johnson)	Без наполнителя	90,3	7,92

Данные из публикации Verslius A., et al. (1996) Dent Mater 12(5):290-294 (за исключением Delton).

зывает на то, что исследованный материал хрупок и поэтому страдает от недостатка прочности при ударе.

Типичные величины диаметральной прочности для ряда композитов приведены в **Таблице 2.2.6**. Из этих цифр видно, что традиционные композиты для восстановления передних зубов имеют величины прочности при диаметральной разрыве близкие к показателям прочности современных композитов для жевательных групп зубов. Но клинический опыт показывает, что традиционные композиты имеют недостатки при пломбировании жевательных зубов. Данные по диаметральной прочности, как и показатели прочности на сжатие, не являются прямым показанием к применению конкретного композита, так как не позволяют прогнозировать его свойства в клинических условиях.

В связи с тем, что композиты все чаще используют для пломбирования жевательных зубов, частота отколов пломб будет, вероятно, возрастать по причинам, которые рассматривались в этой главе.

Твердость

Твердость поверхности стоматологического материала может быть измерена непосредственно с применением ряда методик, а полученные результаты использованы для сравнения различных композитов. Раньше полагали, что твердость является надежным показателем сопротивляемости износу композита, и это, отчасти, справедливо.

Исходные акриловые полимеры были весьма мягкими материалами, но их твердость и устойчивость к износу были значительно улучшены добавлением наполнителя. Измерения твердости вначале позволяли судить об износостойкости материала, но в настоящее время это соотношение нарушилось, как только стали применять новые поколения композитов с высоким содержанием наполнителей.

Износ

Износ — это процесс, при котором материал смещается или удаляется при действии сил, возникающих при трении двух поверхностей одна о другую. В полости рта могут иметь место износы, представленные ниже.

Абразивный износ

Когда две поверхности трутся одна о другую, более твердая из них может вызвать образование углублений и желобков или срезать часть материала с другой поверхности. Этот прямой контактный износ известен под названием *истирание при абразивном контакте двух тел*, и происходит он в полости рта при наличии непосредственного контакта зубов. В клинике это называют *стираемостью зубов*.

Абразивный износ может также происходить при заполнении пространства между двумя поверхностями абразивной гидросмесью, даже при отсутствии прямого контакта между двумя твердыми поверхностями. Этот тип износа называют *истиранием при абразивном контакте трех тел*, и происходит он в полости рта при жевании, а пища выступает в качестве абразивного агента. (Зубные пасты действуют как абразивная гидросмесь между зубной щеткой и зубом.).

Усталостное изнашивание

Повторные нагрузки на зубы вызывают циклические напряжения, которые со временем могут привести к росту усталостных трещин. Эти трещины часто образуются под поверхностью, а затем, сливаясь выходят на поверхность материала.

Коррозионный износ

Химическое воздействие на композит может произойти по типу гидролитической деструкции полимера, разрушения межфазной структуры полимер-наполнитель или эрозии его поверхности.

Вполне очевидно, что каждый из перечисленных выше механизмов вовлечен в процесс износа композитов. В месте окклюзионного контакта основными механизмами износа будут абразивное истирание при контакте двух тел и усталостное, в то время как при отсутствии прямого контакта доминирующим будет истирание незакрепленным абразивом, находящимся в контакте с двумя поверхностями, т.е. при взаимодействии трех тел. Коррозионный износ может наблюдаться в обеих ситуациях, а в сочетании с нагрузками, создающими напряжения, может привести к образованию напряженно-коррозионной трещины. Трещина медленно увеличивается и приводит к разрушению материала.

Поскольку износ является многофакторным процессом, его нельзя определять с помощью измерения какого-то одного параметра. Была замечена слабая корреляция между механическими свойствами и износом, а некоторые из физических свойств, такие как низкое водопоглощение, могут быть только показателями потенциальной устойчивости к износу, особенно, в отношении коррозионного износа.

В целом, высокая степень наполнения, гладко полируемая поверхность, устойчивый к гидролизу полимер и прочная связь между наполнителем и полиме-

ром являются необходимыми свойствами композита, предназначенного для пломбирования жевательной группы зубов. Однако, следует оговориться, что эти параметры сами по себе не гарантируют материалу его износостойкость.

Для изучения износостойкости материала в качестве альтернативного подхода можно принять методы лабораторного моделирования клинических условий. К сожалению, очень трудно смоделировать все условия в полости рта, которые могут активно влиять на процесс износа. И хотя *in vitro* был испытан целый ряд методов для измерения скорости износа, ни один из них, как было найдено, не может быть использован для достаточно точного прогнозирования износостойкости композитов при восстановлении ими жевательных зубов в условиях *in vivo*.

Другим камнем преткновения является проблема разработки надежного лабораторного теста износостойкости, способного давать хорошую корреляцию с клиническими данными, которые сами по себе исключительно трудны для получения и интерпретации. Из многих переменных показателей, которые следует принимать во внимание, разная степень износа у разных пациентов является одной из наиболее трудных для понимания. Тем не менее, было показано, что существует значительное различие в скорости износа между окклюзионными контактными зонами и бесконтактными участками. В этой связи следует отметить, что любые цифровые данные о скорости износа бессмысленны до тех пор, пока они не сопровождаются информацией о методах, использованных при их определении.

Размер пломбы может также оказать влияние на скорость износа, вероятно, из-за большей площади прямого контакта поверхности зуба и пломбы. Необходимо учитывать также, что большие по размеру пломбы ставят на жевательные зубы, подвергающиеся наибольшим окклюзионным нагрузкам.

Таким образом, даже полученные *in vivo* данные, являются лишь ориентировочными в оценке способ-

Таблица 2.2.5 Прочность на сжатие для различных материалов

Материал (Производитель)	Прочность на сжатие, МПа
Эмаль моляра	260
Дентин моляра	305
Sybralloy (Kerr)	500
Dispersalloy	440
(Johnson & Johnson)	
Adaptic (Johnson & Johnson)	250
Silux (3M Dental Products)	286
Aurafil (Johnson & Johnson)	345
Occlusin (ICI Dental Products)	310
P-30 (3M Dental Products)	393

Таблица 2.2.6 Прочность при диаметральной разрыве некоторых композитных восстановительных материалов

Материал (Производитель)	Прочность при диаметральной разрыве, МПа
Adaptic (Johnson & Johnson)	51
Aurafil (Johnson & Johnson)	52
Occlusin (ICI Dental Products)	54
P-30 (3M Dental Products)	67

ности композитных пломб жевательных зубов противостоять износу. Ситуация осложняется и тем, что до настоящего времени еще не разработано общепринятого метода определения износа *in vivo*, и поэтому полученные результаты следует интерпретировать с большой осторожностью.

Лучшим измерением устойчивости композитных материалов к износу на жевательных зубах является оценка их клинического состояния. Несмотря на значительные улучшения пломбировочных материалов за последние годы, все же следует избегать применения композитов в тех участках, где будет прямой окклюзионный контакт, подвергающийся значительным функциональным нагрузкам. Поскольку окклюзия должна проверяться до начала лечения, необходимо также максимально минимизировать наличие центральных или скользящих контактов, а лучше вообще их избегать.

КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ЗУБОТЕХНИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЯХ

Непрямые композитные виниры, вкладки и накладки

Пломбирование зубов прямым методом с использованием композитных материалов сопряжено со многими сложностями. Прежде всего, внесение композитов в полость зуба — это довольно трудоемкая работа сама по себе. При этом, требуется точное воспроизведение соответствующих контактов зубов-антагонистов. Композиты дают полимеризационную усадку и кроме того существует риск неполного отверждения пломбы из-за ограниченной глубины отверждения. Одним из способов преодоления этих сложностей является использование непрямых композитных реставраций — вкладок, накладок и виниров..

Вкладки из композита изготавливают в зуботехнической лаборатории зубным техником по оттиску, снимаемому врачом-стоматологом. Использование вкладок особенно эффективно, если требуется заменить несколько пломб на жевательных зубах в одном квадранте или восстановить нефункционирующие жевательные бугорки. Во всех других отношениях показания к использованию композитных вкладок не отличаются от показаний для прямого пломбирования жевательной группы зубов. Преимущество этого типа реставраций

состоит в том, что большая часть работы по воссозданию анатомической формы и межзубного контакта делается техником в зуботехнической лаборатории.

Другим положительным моментом является полное отверждение на всю глубину, поскольку процесс отверждения ведется в условиях лаборатории, а не *in situ*. Тем не менее, практика показывает, что проблема полимеризационной усадки полностью не решается и с использованием вкладок. Даже тонкий слой фиксирующего полимера, может вызвать достаточно высокие усадочные напряжения, которые нарушат адгезионную связь, особенно связь с дентином. Остаются также сомнения в отношении качества связи между полимерным цементом и самой вкладкой. Лабораторный процесс отверждения для композитных вкладок настолько эффективен, что остается совсем немного непрореагировавших метакрилатных групп на их поверхности для реакции с полимерным цементом (см. раздел 3.6.).

Многие комплекты полимерных композитов для работы в зуботехнических лабораториях используют по существу те же композиты, которые применяют для прямого пломбирования. Вследствие этого они страдают от большинства тех же самых недостатков, что и композиты для прямого пломбирования, ограничивающих сферу их применения. Таким образом, созданные в лаборатории непрямые композитные реставрации следует применять только в тех случаях, где и прямое пломбирование можно было признать вполне допустимым.

Армированные волокном композиты

Композитные полимеры с дисперсным порошкообразным наполнителем обладают недостаточной прочностью для изготовления из них коронок и мостовидных протезов. Армированные волокном композиты (АВК) дают возможность получения материалов с высокой прочностью и высокой жесткостью, и вместе с тем очень малой массой. В течение 90-х годов XX века был разработан целый ряд полимерных систем, армированных волокном, для применения как в зуботехнических лабораториях, так и в клинической практике. Они были выпущены в разных формах (*Таблица 2.2.7*). Однонаправленные волокна позволяют изготавливать многозвеньевые конструкции протезов, а сетчатые и плетенные формы способны выдерживать напряжения в разных направлениях одновременно. АВК имеют значительно большую прочность на изгиб и сопротивление удару по сравнению с наполненным дисперсными частицами полимером при условии хорошего смачивания волокон и высокого их содержания.

АВК показаны для изготовления шин, мостовид-

ных протезов, коронок и съемных протезов. Однако клинический опыт их применения еще довольно ограничен.

КЛИНИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ РЕСТАВРАЦИЙ

Показания к применению композитных реставраций прежде всего связаны с их возможностями получения хорошего эстетического эффекта. Эти материалы идеально подходят для пломб на передних зубах (в том числе и режущего края резцов), для восстановления проксимальных поражений, абразивных и эрозивных поражений зубов.

Для жевательных зубов применение композитов ограничено. Это связано с проблемой краевой герметизации в тех случаях, когда край не приходится на эмаль, как, например, при глубоких проксимальных полостях. Износ и подверженность пломб отколу также являются недостатками в применении композитов и, особенно при их больших размерах. Большие пломбы должны противостоять большим окклюзионным нагрузкам и износу при прямом контакте с зубами-антагонистами. Поэтому композитные пломбировочные материалы являются идеальным материалом для первичного пломбирования ранних кариозных поражений.

В основе восстановления зубов композитными материалами лежит принцип адгезии. Фиксация пломб благодаря адгезионным свойствам композитов, а не за счет механической ретенции, способствует сохранению структуры зуба, усилению прочности его коронки и созданию барьера для краевой проницаемости. Поэтому важно, чтобы эти материалы использовали только в тех ситуациях, где могут быть достигнуты условия для высококачественной адгезионной связи.

Далее остановимся на примерах противопоказаний к применению композитных материалов.

Не использовать композит для больших пломб

Чаше всего большие по размеру пломбы ставятся при восстановлении жевательных зубов при необходимости замены амальгамовых реставраций. Поскольку такие полости обычно значительно больше, чем при первичных кариозных поражениях, композиты не являются полноценным восстановительным материалом для таких условий. При пломбировании амальгамой полость препарируется так, чтобы создать

условия для механического удержания пломбы или создать ретенцию для фиксации пломбы. При этом, чем больше размер реставрации, тем выше степень полимеризационной усадки при пломбировании композитом и ниже шансы для достижения хорошей краевой герметизации. Усадка в ходе полимеризации вызывает отрыв композита от стенок полости. Несмотря на то, что протравленная эмаль прочно связывается с пломбировочным материалом, химическое соединение с дентином не обеспечивает достаточно прочной связи, способной противостоять силам, возникающим в результате усадки. Это может привести к усилению краевой проницаемости и послеоперационной чувствительности. И даже в том случае, когда большая часть или все края проходят по эмали (где хорошая связь и герметизация возможны), нарушение соединения с дентином приведет к проникновению жидкости в краевую щель и под пломбу. Это может привести к послеоперационной чувствительности, вызываемой током жидкости по дентинным каналам в те моменты, когда пломба подвергается действию нагрузки или при изменении температуры.

Отрицательным фактором, усугубляющим состояние краевой герметизации, является несоответствие коэффициентов расширения пломбировочного материала и тканей зуба. Эта проблема присуща всем композитам и, хотя ее частично решают путем увеличения степени наполнения стеклянными частицами с малым коэффициентом расширения, в целом проблема остается неразрешенной.

Композиты являются хрупкими материалами с низкой прочностью и по сути их свойства не превосходят амальгаму. Прочность пломбы из композитных материалов зависит от их способности образовывать связь с тканями зуба. Если эта связь нарушается, вероятность разрушения пломб значительно возрастает, особенно при высоких окклюзионных нагрузках. Надежность и долговечность адгезионной связи значительно снижаются по мере увеличения размера реставрации.

Не рекомендуется глубокое придесневое препарирование зуба

Проксимальные реставрации, независимо от того располагаются ли они на передних или жевательных зубах, могут распространяться под десну таким образом, что основание полости переходит в дентин и цемент корня зуба. В таких обстоятельствах очень трудно, а может и совсем невозможно, обеспечить плотное краевое прилегание и получить качественную герметизацию даже при использовании специальных адгезионных систем для дентина.

Следовательно, весьма высока вероятность усиления микропроницаемости и связанных с ней проблем

Таблица 2.2.7 Армированные волокном композиты

Продукция	Поставщик	Тип волокна	Форма волокна
<i>Предварительно импрегнированная* продукция</i>			
Fibre-Kor	Jeneric/Pentron	Стеклоанное	Однонаправленное
Splint-It	Jeneric/Pentron	Стеклоанное	Однонаправленное
Splint-It	Jeneric/Pentron	Стеклоанное	Тканное
Splint-It	Jeneric/Pentron	Полиэтиленовое	Тканное
Stick	Stick Tech	Стеклоанное	Однонаправленное
Stick-Net	Stick Tech	Стеклоанное	Сетчатое
Vectris pontic	Ivoclar	Стеклоанное	Однонаправленное
Vectris frame and single	Ivoclar	Стеклоанное	Сетчатое
<i>Неимпрегнированная продукция</i>			
Connect	Kerr	Полиэтиленовое	Плетеное
Ribbon	Ribbon	Полиэтиленовое	Тканное

* Пропитанные мономерными композициями

окрашивания, поражения кариесом и повышенной чувствительности. И хотя было предложено сначала заполнять дно кариозной полости стеклоиономерным цементом, существует вероятность разрушения цемента через какое-то время, которое оставит край композитной пломбы без поддержки, что и явится причиной выпадения пломбы.

Недостаточное количество периферической эмали

Связь композита с протравленной эмалью весьма эффективна, и ее разрыв мало вероятен.

При больших разрушениях коронки зуба, остается недостаточное количество эмали для обеспечения надежной фиксации пломбы, и в этих случаях приходится рассчитывать только на связь с дентином. Однако, эта связь очень ненадежна, и таким образом повышается вероятность нарушения краевой герметизации под воздействием напряжений, вызванных полимеризационной усадкой, из-за несоответствия коэффициентов термического расширения пломбы и тканей зуба, а также в результате действия окклюзионных нагрузок.

В идеальном случае полимерные композиты должны использоваться в пределах краев эмали при полной сохранности. Единственным исключением из этого правила могут быть абразивно-эрозионные поражения, которые не подвергаются воздействию высоких напряжений, хотя и в этих случаях достижение хорошей адгезии проблематично.

Недостаточный контроль влаги

Адгезионной связи между тканями зуба и композитами достичь невозможно, если поверхность зубных тканей покрыта влагой. Если по каким-либо причинам полость не удастся тщательно высушить следует использовать другой пломбировочный материал.

Привычный бруксизм/жевание

Интенсивное изнашивающее действие, связанное с бруксизмом, вызывают крайне быстрое стирание любой композитной пломбы, имеющей окклюзионный контакт, или если она в контакте с таким инородным телом, как курительная трубка. Пломбирование зубов с использованием композитов противопоказано до тех пор, пока пациент не избавится от этой привычки.

Клиническое значение

Внедрение полимерных композитных пломбировочных материалов оказало огромное влияние на практику восстановительной стоматологии. Многие достижения новой технологии основаны на использовании композитных материалов. Их клиническое применение многогранно и разнообразно, оно будет продолжать развиваться по мере дальнейшего улучшения свойств композитных материалов. Однако, есть определенные ограничения в использовании этой группы материалов и очень важно, чтобы они не игнорировались.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИКИСЛОТОЙ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ (КОМПОМЕРЫ)

Одной из главных особенностей стеклоиономерных цементов является их способность обеспечить продолжительное выделение фторидов, которые могут защищать прилежащие к пломбе ткани зуба от кариеса. Полимерные композитные материалы не обладают свойством выделять фториды в течение продолжительного периода времени. Добавление фторида олова к полимерному композиту обеспечивает выделение фторида лишь в течение несколько недель, но затем оно прекращается. Первоначальный выход фторида, происходит непосредственно из поверхностного слоя пломбы и его источник быстро истощается, так как фтористое соединение не может диффундировать через матрицу полимера с достаточной скоростью, чтобы поддержать необходимую скорость поступления этого вещества.

Модифицированные поликислотами полимерные композиты, обычно называемые компомерами, являются фактически полимерными композитными материалами, которые были модифицированы таким образом, чтобы получить возможность высвобождать значительные количества фторида в течение длительного периода времени. Для того чтобы достичь этого, некоторые технологии изготовления стеклоиономерных цементов были использованы при изготовлении модифицированных полимерных композитов.

Состав

Состав типичного компомера приведен в *Таблице 2.2.8*. Материал основан на полимерной композиции, отверждаемой по механизму радикальной полимеризации, активируемым голубым светом в присутствии камфорохинона. Однако, есть целый ряд важных различий при сравнении его с полимерным композитом.

Одно из различий состоит в присутствии стекла, которое сходно по составу с фторсодержащими стеклами, используемыми в стеклоиономерных цементах. Это алюмофторсиликатное стекло подвергается воздействию кислотой и является источником ионов фтора. Однако этого одного будет недостаточно, так как необходимы некоторые средства, для того, чтобы фторид был выделен из стекла. Для этого требуются ионы водорода, способные растворять стекло таким же образом, как это происходит в процессе отверждения стеклоиономерных цементов. В качестве источника ионов водорода используется специально полу-

ченный полимеризационноспособный мономер с карбоксильными группами, который сополимеризуется с таким диметакрилатным мономером, каким является УДМА (*Рис. 2.2.26*). В качестве альтернативы можно использовать сополимер метакрилированной поликарбоновой кислоты, применявшейся в некоторых модифицированных полимером стеклоиономерных цементах (см. раздел 2.3.).

Последним ингредиентом, необходимым для обеспечения высвобождения фторида, является вода. Она не присутствует в исходных материалах, но появляется в результате поглощения материалом из среды полости рта. Сорбция воды обуславливает кислотно-основную реакцию между стеклом и карбоксильными группами сополимера, она обеспечивает механизм медленного, но постоянного высвобождения фторида, что до этого было невозможно с полимерными композитами.

Чтобы облегчить диффузию воды в материал через матрицу и одновременно диффузии ионов фторида из матрицы, некоторым из используемых полимеров матрицы придают более гидрофильные характеристики, чем у обычно используемых в полимерных композитах (например, добавляя диметакрилат глицерина).

И хотя компомеры имеют обе реакции — и радикальной полимеризации и кислотно-основную, только первая из них запускает процесс отверждения этих материалов. Назначение кислотно-основной реакции обеспечить высвобождение ионов фторида в течение продолжительного периода.

Клиническое значение

Следует подчеркнуть, что хотя компомер и может рассматриваться как гибрид полимерного композита и стеклоиономерного цемента, он существенно отличается от модифицированного полимером стеклоиономерного цемента.

Исходным материалом для компомера служит полимерный композит, в то время как для модифицированного полимером стеклоиономерного цемента исходным материалом служит стеклоиономерный цемент. Таким образом, существует спектр материалов от стеклоиономерного цемента до полимерных композитов, что и приведено в *Таблице 2.2.9*.

Свойства

Высвобождение фторида

Как было отмечено, материалы, относящиеся к классу компомеров, обладают способностью высвобождать фторид в течение продолжительного периода

времени. Однако по сравнению со стеклоиономерными цементами и модифицированными полимером стеклоиономерными цементами компомеры имеют более низкую способность высвобождения фторида. Количественно высвобождение фторида подвержено высокой вариабельностью от одного продукта к другому; оптимальное высвобождение фторида, необходимое для создания антикариесогенных условий вокруг краев реставрации еще должно быть определено. Кроме того, местные условия могут иметь существенное влияние на количество высвобождаемого фторида, так как некоторые материалы в кислой окружающей среде будут более подвержены растворению, чем другие.

Все высвобождающие фторид пломбировочные материалы выдают достаточно высокие количества фторида в первые несколько недель, но постепенно его количество становится все меньше и меньше. Неизвестно, будет ли достаточным для обеспечения защиты от кариозной атаки убывающее количество высвобождаемого фторида в течение ряда лет экспозиции пломбы в среде полости рта. Было показано, что стеклоиономерные цементы имеют способность вторично поглощать фторид из среды полости рта и высвобождать его на более поздней стадии. Таким образом реставрация может действовать как резервуар фторида, который регулярно восполняется при использовании местных фторсодержащих средств. Это может быть очень важным качеством для

долгосрочного противокариозного действия стеклоиономерных цемента, и чего, как было показано, невозможно достичь с компомерами.

Рабочие характеристики

Что делает материал удобным в работе — сложный вопрос, так как на рабочие характеристики материала влияют многие свойства, включая реологические, (например, текучесть и склонность к ползучести), липкость, рабочее время и время отверждения. Тем не менее, общее мнение практикующих врачей-стоматологов таково, что компомеры имеют хорошие рабочие характеристики, и их легко вносить в полость зуба без прилипания к инструментам, им легко придать необходимую форму, которую они держат.

Адгезия

В отличие от обычных стеклоиономерных цемента и модифицированных полимером стеклоиономерных цемента, компомеры не имеют естественного сродства к эмали и дентину и должны использоваться в сочетании с дентинным адгезивом. Для упрощения работы при использовании такого адгезива, традиционно применяемого с композитами, рекомендуется не проводить протравливание дентина и эмали. Это может несколько ослабить силу связи, и следует иметь в виду,

Таблица 2.2.8 Состав полимерного композита, модифицированного поликислотой

Наименование компонента	Назначение
Стекло	Наполнитель
алюфторсиликатное	и источник фторида
Диметакрилатный мономер (например, УДМА)	Образует матрицу полимера
Полимер специальный	Обеспечивает карбоксильными группами
Мономеры гидрофильные	Помогают транспортировать воду и фторид
Фотоактиваторы/инициаторы	Обеспечивают отверждение за счет радикальной полимеризации



Рис. 2.2.26. Сополимеризация кислотного мономера, содержащего карбоксильные группы, и УДМА мономера в компомере

что такое можно допустить только в условиях пломб, не испытывающих большие нагрузки. Некоторые компомеры поставляются со своим фирменным адгезивом, характеристики которого такие же, как и у самопротравливающих праймеров, приведенных в разделе 2.5.

Полимеризационная усадка

Усадка по своему значению сходна с усадкой композитных полимеров (~2-2,5 об.%), водопоглощение также не сильно отличается от такового для полимерного композита, находясь в пределах 40 мкг/мм³. Компомеры отличаются от полимерных композитов по скорости включения воды. Как указывалось ранее в данной главе, диффузия воды через полимерную матрицу очень медленна, и требуется много лет для того, чтобы пломба из композита достигла равновесного содержания воды. В компомере гидрофильная полимерная матрица обеспечивает более быстрый путь для абсорбции воды, а равновесие для водопоглощения может быть достигнуто в течение нескольких дней, а не недель, месяцев или даже лет.

Клиническое значение

Быстрое водопоглощение компомеров позволяет компенсировать полимеризационную усадку полимерной матрицы в течение нескольких дней и помогает снизить риск возникновения краевой щели.

Механические свойства

Механические свойства компомеров в целом уступают полимерным композитам в прочности на сжатие, диаметральной прочности и прочности на изгиб. Это исключает их использование в ситуациях, где возможно действие высоких нагрузок, например, при восстановлении режцового края передних зубов. Устойчивость к износу у них выше, чем у стеклоиономерных цемента и модифицированных полимером стеклоиономерных цемента. Однако, при сравнении с полимерными композитами они имеют пониженную износостойкость. Это, возможно, связано с использованием более крупных частиц наполнителя, чем обычно применят в полимерных композитах, в сочетании с недостаточно прочной пограничной связью между стеклянным наполнителем и полимером из-за протекающей окислительно-восстановительной реакции на этой границе.

Применение

Для обеспечения выхода фторида из компомера приходится соглашаться с некоторым ухудшением механических свойств этих материалов по сравнению с полимерными композитами. Поэтому области применения компомеров отличаются от применения композитов. Фактически, показания для его применения не отличаются от показаний для стеклоиономерных цемента и модифицированных полимером стеклоиономерных цемента. Поскольку их механические свойства и износостойкость несколько хуже таковых у

Таблица 2.2.9 Спектр пломбировочных материалов, окрашенных в цвета твердых тканей натуральных зубов

Стеклоиономерные цементы	Модифицированные полимером стеклоиономерные цементы	Модифицированные поликислотой полимерные композиты	Полимерные композиты
Chemflex ¹	Fuji II LC Improved ³	Diract AP ¹	Surefil ¹
Ketac-Molar ²	Vitremer ⁴	Compoglass F ⁵	Pentac II ²
Ketac-Fil ²	Photac-Fil Quick ²	Elan ⁶	Filtek P60 ⁴
Fuji II ³		F2000 ⁴	Tetric ⁵
Fuji IX ³		Freedom ⁷	Revolution ⁶
Vivaglass Fil ⁵		Hytac ²	Glacier ⁷
Ionofil ⁹		Luxat ⁸	Admira ⁹
Opusfil ¹⁰		Glasiosite ⁹	

¹ Dentsply, ² Espe, ³ GC, ⁴ 3M, ⁵ Ivoclar, ⁶ Kerr, ⁷ SDI, ⁸ DMG, ⁹ Voco, ¹⁰ Schottlander.

полимерных композитов, но лучше, чем у стеклоиономерных цемента и модифицированных полимером стеклоиономерных цемента, их использование возможно лишь при низких напряжениях (проксимальные полости, абразивно-эрозийные поражения, кариес временных зубов и временные пломбы постоянных зубов). В настоящее время компомеры относятся к группе широко применяемых пломбовочных материалов. Этому способствовали их высокие эстетические качества, сопоставимые с полимерными композитами, способность к высвобождению фторида и простая процедура для образования адгезионного соединения с тканями зуба.

Однако в литературе были сообщения об избыточном гигроскопическом расширении компомеров. Это, по-видимому, происходит из-за высокого содержания в них гидрофильных полимеров. В то время, как такое свойство препятствует образованию краевой щели в полостях V класса, оно может способствовать разрушению керамических коронок, если компомер будет использован в качестве цемента для их фиксации.

Клиническое значение

Компомеры предназначенные для фиксации не рекомендуются использовать для цельнокерамических реставраций.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Asmussen EA (1983) Factors affecting the color stability of restorative resins. *Acta Odontol Scand* 41: 11–18
- Asmussen EA (1985) Clinical relevance of physical, chemical and bonding properties of composite resins. *Oper Dent* 10: 61
- CDMIE (1986) The effects of blue light on the retina and the use of protective filtering glasses. *J Am Dent Assoc* 112: 533–535
- Choi KK, Condon JR, Ferracane JL (2000) The effect of adhesive thickness on polymerization contraction stress of composite. *J Dent Res* 79: 812
- Davidson CL, de Gee AJ (1984) Relaxation of polymerization contraction stresses by flow in dental composites. *J Dent Res* 63: 146–148
- Eliades GC, Vougiouklakis GJ, Caputo AA (1987) Degree of double bond conversion in light-cured composites. *Dent Mater* 3: 19–25
- Freilich MA et al (1999) Composition, architecture and mechanical properties of fibre-reinforced composites. In: Freilich MA et al (eds) *Fibre-reinforced composites in clinical dentistry*, ch 2. Quintessence, Chicago
- Gilbert JA (1987) Posterior composites: an ethical issue. *Oper Dent* 12: 79–81
- Guggenberger R, Weinmann W (2000) Exploring beyond methacrylates. *Am J Dent* 13: 82D
- Hofmann N et al (2000) Comparison between a plasma arc light source and conventional halogen curing units regarding flexural strength, modulus, and hardness of photoactivated resin composites. *Clin Oral Invest* 4: 140
- Lambrechts P, Braem M, Vanherle G (1987) Evaluation of clinical performance for posterior composite resins and dentine adhesives. *Oper Dent* 12: 53–78
- Leinfelder KF (1995) Posterior composite resins. *J Am Dent Assoc* 126: 663
- Lutz F (1995) The postamalgam age. *Oper Dent* 20: 218
- Lutz F, Phillips RW, Roulet JF, Setcos JC (1984) In vivo and in vitro wear of potential posterior composites. *J Dent Res* 63: 914–920
- Morin D, de Long R, Douglas WH (1984) Cusp reinforcement by the acid-etch technique. *J Dent Res* 63: 1075–1078
- Omer OE, Wilson NF, Watts DC (1986) Radiopacity of posterior composites. *J Dent* 14: 178–179
- Oysaed H, Ruyter IE (1986) Water sorption and filler characteristics of composites for use in posterior teeth. *J Dent Res* 65: 1315–1318
- Peutzfeldt A (1997) Resin composites in dentistry: the monomer systems. *Eur J Oral Sci* 105: 97
- Pires JAF et al (1993) Effects of curing tip distance on light intensity and composite resin microhardness. *Quintessence Int* 24: 517
- Schmalz G (1998) The biocompatibility of non-amalgam dental filling materials. *Eur J Oral Sci* 106: 696
- Silikas N, Eliades G, Watts DC (2000) Light intensity effects on resin-composite degree of conversion and shrinkage strain. *Dent Mater* 16: 292
- Soderholm KJ, Mariotti A (1999) BIS-GMA-based resins in dentistry: are they safe? *J Am Dent Assoc* 130: 201
- Tarle Z, Meniga A, Ristic M et al (1998) The effect of photopolymerization method on the quality of composite resin samples. *J Oral Rehabil* 25: 436
- Vallitu PK (1998) The effect of glass fibre reinforcement on the fracture resistance of a provisional fixed partial denture. *J Prosthet Dent* 79: 125
- Van Dijken JWV (1986) A clinical evaluation of anterior conventional, microfiller and hybrid composite resin fillings. *Acta Odontol Scand* 44: 357–367
- Van Noort R (1983) Controversial aspects of composite restorative materials. *Br Dent J* 155: 380–384
- Watts DC, Amer O, Combe EC (1984) Characterisation of visible-light-activated composite systems. *Br Dent J* 156: 209–215

Глава 2.3.

СТЕКЛОИОНОМЕРНЫЕ ЦЕМЕНТЫ ТРАДИЦИОННЫЕ И СТЕКЛОИОНОМЕРНЫЕ ЦЕМЕНТЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРАМИ

Введение

Стеклоиономерные цементы (СИЦ), часто также называемые стеклополиалкенадными цементами, представляют собой восстановительные материалы, состоящие из порошка и жидкости, при смешивании которых получают пластичную массу, схватывающуюся до образования твердого тела.

Стеклоиономерные цементы были впервые описаны Wilson и Kent в 1971 году, и их считали естественным продолжением развития и новым поколением цинк-поликарбоксилатных цемента, выпускавшихся с конца 60-х годов. Цинк-поликарбоксилатные цементы произошли от цинк-фосфатных цемента благодаря открытию возможности замены фосфорной кислоты на полиакриловую (см. раздел 2.6.). Стеклоиономерные цементы вначале были предложены в качестве материалов, способных заменить силикатные цементы, которые уже около 80 лет применялись в практической стоматологии и постепенно вытеснялись композитами на полимерной основе.

К двум основным свойствам стеклоиономерных цемента, которые обеспечили возможность их широкого применения в клинической практике, относится их способность образовывать адгезионную связь с эмалью и дентином, а также высвобождать фторид из стекла, входящего в состав цемента. Таким образом, стеклоиономерные цементы сочетают адгезионные свойства цинк-поликарбоксилатных цемента со способностью к высвобождению фторида — свойством силикатных цемента. Взаимоотношения между этими различными материалами схематично представлены на Рис. 2.3.1.

Поначалу стеклоиономерные цементы использовали в основном для пломбирования эрозийных дефектов зубов, а также как цемент для фиксации коронок и мостовидных протезов. В настоящее время за счет разработки большого ряда модификаций эти материалы применяют в клинике гораздо шире, в частности для пломбирования полостей III класса, для пломбирования полостей жевательных зубов в молочном прикусе, в качестве основ и прокладок при пломбировании постоянных зубов, а также для прямых корневых вкладок.

Сравнительно недавно появился модифицированный вариант стеклоиономерного цемента путем введения в него полимера, который позволил отверждать материал при облучении светом. Эта группа материалов известна под названием модифицированных полимерами стеклоиономерных цемента (МПСИЦ), хотя иногда их называют гибридными полимерными стеклоиономерами, но правильное название все же модифицированные полимерами стеклоиономерные цементы. Эта группа материалов заслуживает специального рассмотрения.

ХИМИЯ СТЕКЛОИОНОМЕРНЫХ ЦЕМЕНТОВ

Состав

Стеклоиономерный цемент является весьма привлекательным материалом прежде всего потому, что на его основе имеется возможность получить огромное



Рис. 2.3.1. Схематическое представление взаимоотношений между различными стоматологическими цементами на основе порошков оксида цинка и алюмосиликатного стекла, а также жидкостей, состоящих из фосфорной и полиакриловой кислот



Рис. 2.3.2. Состав стекла, используемого в стеклоиономерных цементах

разнообразие вариантов состава, и этим он принципиально отличается от цинк-фосфатного цемента. Основными компонентами стеклоиономерного цемента являются стекло, поликислота, вода и винная кислота.

Состав стекла можно менять в очень широком диапазоне, придавая ему различные свойства, и дополнительно к этому, есть возможность получать путем сополимеризации большое число комбинаций поликислот. В противоположность этому цинк-фосфатные цементы, оптимизированные по соотношению порошок — жидкость и концентрации фосфорной кислоты, практически не поддаются совершенствованию. Вполне очевидно, что широкие возможности для создания модификаций стеклоиономеров несут в себе как положительные, так и отрицательные моменты и это отразилось в истории развития стеклоиономерных цементах, начиная с 70 —х годов.

Поэтому нельзя было утверждать, что создание стеклоиономерных цементах с самого начала проходило гладко. Доказательством этому может служить тот факт, что предлагаемые сегодня на рынке материалы этого класса принципиально отличаются от тех, которые были предложены в самом начале их клинического применения. Ранние материалы состояли из порошка стекла, к которому добавляли концентрированный раствор полиакриловой кислоты. AS PA (Dentsply De Trey Ltd, Weybridge, Великобритания) — так назывался первый материал, выпущенный в 1976 году.

Стекло

Стекла для стеклоиономерных цементах содержат три основных компонента: оксид кремния (SiO_2) и оксид алюминия (Al_2O_3), которые перемешивали с флюсом фторида кальция (CaF_2), как показано на Рис. 2.3.2. Состав стекла в основном ограничен центральной областью фазовой диаграммы потому, что старались получить полупрозрачное стекло.

Смесь, которая содержит также фториды натрия и алюминия, фосфаты кальция или алюминия как дополнительные флюсы, сплавляется при высокой температуре, и расплавленная масса затем резко охлаждается и измельчается до тонкого порошка. Размер частиц порошка зависит от цели его последующего применения. Для пломбировочных материалов максимальный размер частиц составляет 50 мкм, в то время как для фиксации и прокладок — менее 20 мкм.

Скорость высвобождения ионов из стекла, что является важным фактором в схватывании, растворимости и высвобождении фторида, является функцией конкретного вида стекла (см. ниже). Стекло также играет основную роль в эстетике пломбы, так как она зависит от обоих факторов — коэффициента преломления стекла и присутствия в нем пигментов.

Поликислота

Имеется большой ряд аналогов полиакриловой кислоты, который при сочетании с вариантами молекул.



Рис. 2.3.3. Кислоты, используемые в составах стеклоиономерных цементах

лярной массы и структуры дает возможность создания огромного числа модификаций. В современных композициях наиболее часто используют поликислоты, которые являются сополимерами акриловой и итаконовой кислот или акриловой и малеиновой кислот (Рис. 2.3.3).

Относительно новой модификацией является стеклоиономерный цемент, основой которого служит сополимер винилфосфоновой кислоты. Эта кислота на много сильнее других, используемых в производстве стеклоиономерных цементах, поэтому состав цемента на основе этой кислоты тщательно контролируется с целью получения хороших рабочих характеристик; предполагается также, что в этом случае можно получить материал с прочностью, обеспечивающую более высокую долговечность, а также повышенную водостойкость.

Для силикатных цементах существует оптимальная концентрация водного раствора кислоты, но для стеклоиономеров — это не так. Чем более высокие концентрации поликислоты применяются в составе стеклоиономерного цемента, тем выше его прочность

и устойчивость к влаге. Ограничивает рост этих показателей консистенция пасты цемента. Вязкость жидкости цемента зависит от концентрации поликислоты и ее молекулярной массы, которая может изменяться от 10 000 до 30 000. Винная кислота является важным компонентом стеклоиономерного цемента, так как она оказывает существенное влияние на рабочее время и время твердения.

Форма выпуска

Порошок-жидкость

Многие стеклоиономерные цементы состоят из порошка стекла, к которому добавляют соответствующую жидкость. Производство порошка описано выше, а жидкость является водным раствором полиакриловой кислоты или полималеиновой и винной кислот. Однако у такой композиции в скором времени был выявлен ряд недостатков, что потребовало внести в нее некоторые изменения.

Одним из недостатков была избыточная растворимость стеклоиономерного цемента в слюне, сочетающаяся с его замедленной реакцией схватывания. Не ясен также вопрос оптимального соотношения порошок-жидкость. Некоторые производители снижают содержание порошка цемента, для того чтобы получить гладкую кремоподобную массу, однако это приводит к замедлению схватывания и получению более ослабленного цемента, который в значительной степени подвержен растворению (Рис. 2.3.4).

Безводные цементы

Сегодня многие стеклоиономерные цементы отверждаются после добавления в порошок необходимого количества дистиллированной воды. Стекланный порошок содержит добавки высушенной при замораживании поликислоты и порошка винной кислоты. Первый продукт, изготовленный по такому методу, появился на рынке в 1981 году. Новые композиции цемента, называемые *безводными*, содержат порошок и жидкость. Порошок состоит из алюмосиликатного стекла, к которому добавляют поликислоту и винную кислоту в сухом порошкообразном виде, а жидкостью является просто дистиллированная вода.

Капсулы

Общепризнанно, что достижение точного соотношения порошок-жидкость все еще остается сложной задачей. Для получения качественной массы пломбировочного материала требуется энергичное смешивание, для того, чтобы обеспечить полное введение порошка в жидкость. Одним из путей рационального решения

этого вопроса является использование предварительно дозированных капсул.

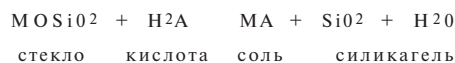
Состав порошка различных капсул не обязательно одинаков, поэтому их содержимое не рекомендуется смешивать между собой. Например, для обеспечения наиболее благоприятных рабочих и физических свойств, пломбировочные материалы имеют большие по размеру частицы стеклянного наполнителя, чем цементы для фиксации протезов. Сходным образом и используемые жидкости могут отличаться по составу для того, чтобы подходить к конкретной составу стекла и придавать цементу нужное рабочее время и время его схватывания. С этим вопросом детально ознакомимся позже, при рассмотрении практического приготовления и использования различных составов цемента.

Клиническое значение

Трудности дозирования и смешивания точного количества порошка и жидкости для стеклоиономерных цемента можно преодолеть путем использования дозированных капсул, с помощью которых можно добиться высокой воспроизводимости результатов работы.

Реакция отверждения

Отверждение стеклоиономерных цемента идет по типу следующей окислительно-восстановительной реакции:



Процесс отверждения включает три протекающие почти одновременно стадии:

- растворение;
- образование геля;
- затвердевание или отверждение.

Это происходит из-за различных скоростей, с которыми ионы высвобождаются из стекла, и скорости образования солевой матрицы (Рис. 2.3.5). Как видно из этого графика ионы кальция высвобождаются быстрее, чем ионы алюминия. Это происходит потому, что ионы кальция очень непрочны связаны со структурой стекла, в то время как ионы алюминия образуют часть решетки стекла, которую труднее разрушить. А солевую матрицу как раз и образуют ионы кальция и алюминия. Ионы натрия и фторида не принимают участия в процессе отверждения, но соединяются с образованием несвязанного фторида натрия.

Растворение

Когда жидкий компонент материала или воду смешивают с порошком, растворенная кислота реагирует



Рис. 2.3.4. Влияние изменений соотношения порошок-жидкость на свойства стеклоиономерных цемента

с наружным слоем стекла. Этот слой обедняется ионами алюминия, кальция, натрия и фторида, так что остается только гель двуоксида кремния (Рис. 2.3.6).

Ионы водорода, которые освобождаются из карбоксильных групп по мере диффузии в стекло поликислотной цепи, ответственны за потерю стеклом ионов кальция, алюминия и фторида. Реакция отверждения цемента — медленный процесс и требуется некоторое время для достижения стабильного состояния материала. Полупрозрачность отвержденного цемента вначале не видна и проявляется не ранее, чем через 24 часа после пломбирования.

И хотя материал кажется твердым сразу после затвердевания (обычно в течение 2-3 мин в зависимости от целевого назначения — в качестве его пломбировочного цемента или для фиксации), он достигнет своих конечных физических и механических свойств только в течение одного месяца.

Образование геля

Первоначальное схватывание связано с быстрым действием ионов кальция, которые, будучи двухвалентными и в начале в избытке, реагируют активнее с карбоксильными группами кислоты, чем трехвалентные ионы алюминия (Рис. 2.3.7). Эта фаза желатинизации или схватывания в процессе реакции отверждения.

Ряд процессов может происходить, если пломба не защищена от действия внешних факторов во время этой критической фазы. Ионы алюминия могут диффундировать из материала, и цемент может их лишиться, таким образом, утрачивается возможность образования поперечных связей с цепочками полиакриловой

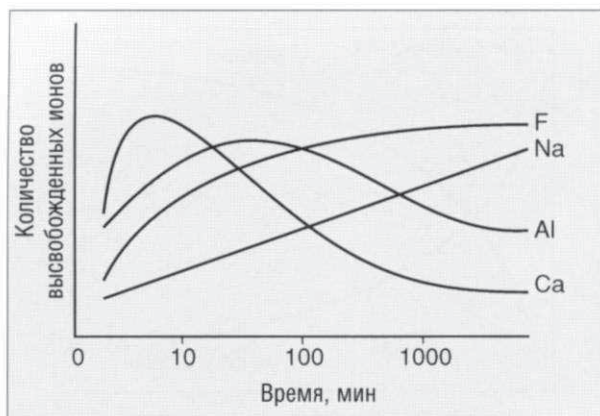


Рис. 2.3.5. Различные скорости высвобождения ионов из стекла

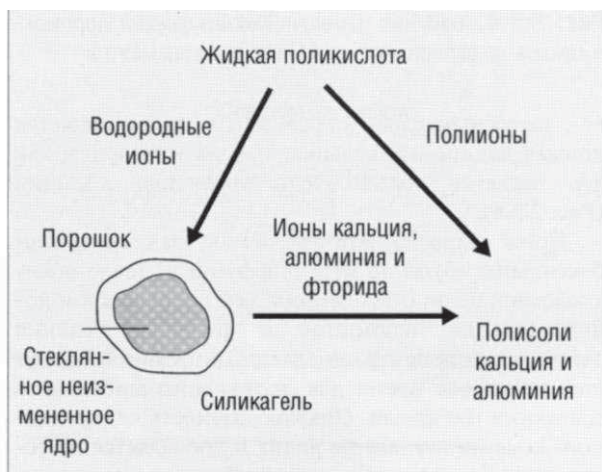


Рис. 2.3.6. Начальные стадии реакции отверждения стеклоиономерного цемента

кислоты. Если теряется вода, не происходит завершения реакции отверждения. В обоих случаях в результате пломбировочный материал будет ослабленным. Дополнительная влага может абсорбироваться пломбой, но в ней могут быть остатки крови или слюны, что приведет к ухудшению эстетических свойств пломбы, которая будет тусклой с выраженным белым оттенком. Загрязнение влагой может вызвать появление дефектов пломбы. Поэтому, следует избегать проникновения в пломбу как загрязненной влаги, так и ее пересыхания.

Затвердевание

После фазы образования геля наступает фаза твердения, которая может продолжаться до 7 дней. Требуется около 30 мин для того взаимодействия с ионами алюминия, которые обеспечивают конечную проч-

ность цемента. В отличие от ионов кальция трехвалентные ионы алюминия обеспечивают высокую степень сшивания полимерных молекул поперечными связями (Рис. 2.3.8).

В период образования алюминиевых солевых мостиков вода связывается в геле двуоксида кремния, который окружает нерастворенное остаточное ядро каждой частицы стекла. Когда цемент полностью прореагирует, показатель его растворимости становится минимальным. Конечная структура стеклоиономера показана на Рис. 2.3.9. В нее входят частицы стекла, каждая из которых окружена гелем двуоксида кремния в матрице из поперечно-связанной полиакриловой кислоты.

В то время как в других пломбировочных материалах стекло должно противостоять высвобождению ионов, в стеклоиономерных цементах контролируемое высвобождение ионов кальция и алюминия является важным свойством для затвердения. Правильный

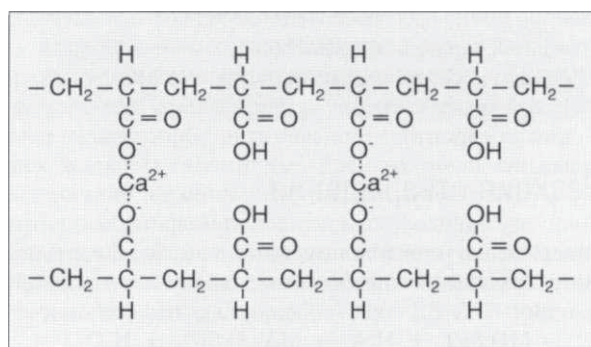


Рис. 2.3.7. Фаза гелеобразования в процессе отверждения

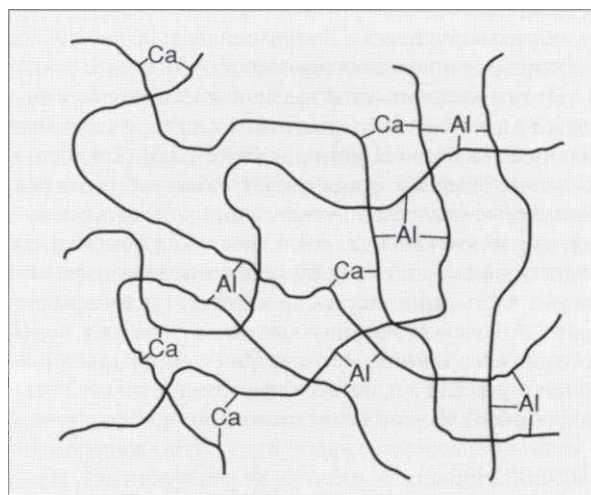


Рис. 2.3.8. Фаза окончательного затвердевания в процессе отверждения

выбор стекла для производства стеклоиономеров обеспечивает получение хороших его рабочих характеристик, низкой растворимости, соответствующего высвобождения фторида и эстетичности пломб.

Клиническое значение

Стеклоиономерные цементы отверждаются медленно, в этот период необходима их изоляция от воздействия среды полости рта, чтобы избежать растворения или загрязнения.

СВОЙСТВА

Рабочие характеристики

Состав стекла в значительной мере влияет на процесс отверждения стеклоиономера и в конечном итоге определяет приемлемость рабочих характеристик цемента. Соотношение $Al : Si$ в стекле для стеклоиономерных цементов выше, чем в стекле для силикатных цементов, так как полиакриловая кислота и ее аналоги намного слабее фосфорной кислоты. Одним из результатов повышения этого соотношения является уменьшение рабочего времени цемента.

Однако более ранние составы стеклоиономерных цементов были склонны к пролонгированному рабочему времени и времени твердения. Эта серьезный недостаток ранних вариантов цемента был в основном устранен за счет введения в состав стеклоиономера оптимальной концентрации винной кислоты. Как полагают, винная кислота имеет две функции. Прежде всего, она быстро реагирует с ионами кальция, высвобождаемыми из стекла, с образованием тартрата кальция, что обеспечивает эффект удлинения рабочего времени. За этим следует увеличение скорости образования поперечных связей алюминия с полиакрилатом, что ускоряет отверждение (Рис. 2.3.10).

Изменяя состав стекла и размер частиц, а также вводя винную кислоту, в последние годы были значительно улучшены рабочие характеристики цементов (Таблица 2.3.1). Вследствие этих изменений состава стеклоиономерные цементы теперь обладают более выраженным «острым» твердением.

Адгезия

Одним из достоинств стеклоиономерного цемента является возможность внесения в полость всей массы восстановительного материала (нет необходимости в послойном и последовательном внесении), который



Рис. 2.3.9. Структура стеклоиономерного цемента

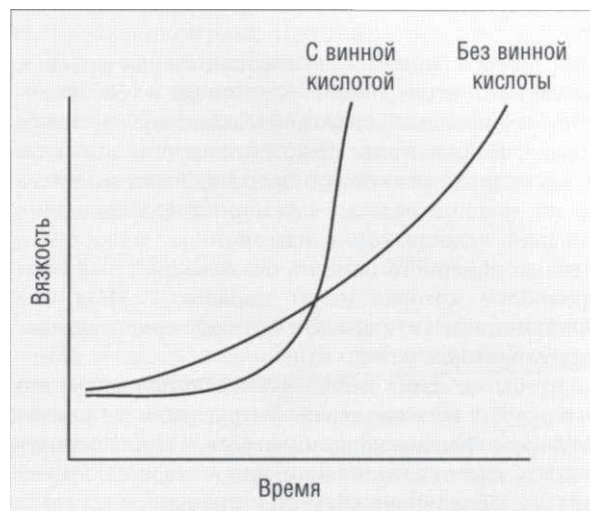


Рис. 2.3.10. Влияние винной кислоты на кривую вязкость-время при отверждении стеклоиономерного цемента

способен образовать связь с дентином и эмалью. Выказывалось предположение, что ионы полиакрилата либо реагируют со структурами апатита (замещая ионы кальция и фосфата и создавая промежуточный слой из полиакрилатных, кальциевых и фосфатных ионов), либо связываются непосредственно с кальцием апатита (Рис. 2.3.11).

Адгезионная связь с дентином может обеспечиваться механизмом водородной связи с коллагеном в сочетании с ионной связью с апатитом в структуре дентина. Адгезионная прочность этой связи при сдвиге не особенно высокая (2-7 МПа), но клинический опыт указывает на ее долговечность, если мате-

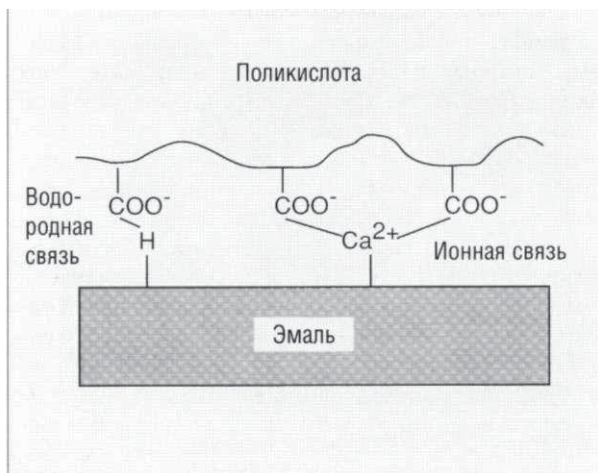


Рис. 2.3.11. Механизмы адгезии стеклоиономерных цемента

риал был использован для восстановления дефекта, вызванного эрозией эмали. Какими бы не были особенности процесса образования связи, она настолько прочна, что при отрыве стеклоиономерного цемента линия разрушения обычно проходит через цемент, а не по границе раздела адгезионного соединения. Главным недостатком в адгезионном соединении стеклоиономерного цемента оказывается его низкая прочность, которая имеет порядок 7 МПа при растяжении, и это связано с хрупкой природой данных материалов.

Чтобы добиться хорошей связи с дентином, его поверхность вначале должна быть обработана кондиционером. Лучшим кондиционером является полиакриловая кислота, хотя танин также оказался эффективным. Типичные значения прочности связи с дентином при растяжении приведены в *Таблице 2.3.2*.

Основной целью обработки стенок полости является создание чистой и гладкой их поверхности. Лимонная кислота не должна использоваться, так как она открывает дентинные каналы, увеличивая проницаемость дентина и вероятность раздражения пульпы зуба. Кроме того, она деминерализует дентин, что может привести к ухудшению связи с апатитами структуры дентина.

Эстетика

Главное требование к любому восстановительному материалу, предназначенному для применения на передних зубах, состоит в том, что он должен хорошо подходить по цвету, чтобы его трудно было отличить от окружающих тканей зуба. Этого можно добиться при соответствующей полупрозрачности и цвете

Таблица 2.3.1 Рабочие характеристики старых и новых стеклоиономерных цемента

Материал	Время смешивания	Рабочее время	Время схватывания	Окончательное время твердения
ASPA	60 с	90 с	6 мин	24 ч
Современный СИЦ	20 с	75 с	2 мин	7 мин

Таблица 2.3.2 Влияние обработки поверхности на адгезионную прочность при растяжении в соединениях стеклоиономерных цемента с эмалью и дентином

Обработка поверхности	Адгезионная прочность, МПа
Эмаль	
Без обработки	3,2
Лимонной кислотой	5,6
Полиакриловой кислотой	7,1
Дентин	
Без обработки	3,1
Лимонной кислотой	3,7
Полиакриловой кислотой	6,8

пломбировочного материала. Цвет стеклоиономерных цемента определяется цветовой гаммой стекла. Его также можно изменять добавлением цветных пигментов, например, оксида железа или черного углерода.

В то время, как цвет не представлял большой проблемы, полупрозрачность стеклоиономерных цемента в ранних поколениях материала больше подходила к дентину, чем к эмали. И поэтому с эстетической точки зрения стеклоиономерные цементы всегда считались хуже полимерных композитов. Цементы выглядели лишенными блеска и безжизненными, и это ограничивало их применение как пломбировочного материала на видимых поверхностях зубов. Существуют две причины непрозрачности стеклоиономерных цемента, а именно:

1. Фазовое разделение стекла. Эта проблема до некоторой степени может быть преодолена снижением содержания алюминия, кальция и фторида в стекле, но одновременно это отрицательно сказывается на прочности материала и удлиняет как рабочее время, так и время отверждения.
2. Несовпадение коэффициента преломления. Эта проблема может решаться путем снижением содержания алюминия и повышением содержания фторида. Однако, последнее приведет к разделению фаз. В целом, стеклоиономерные цементы с хорошими оптическими свойствами обладают плохими характеристиками отверждения.

Прозрачность восстановительного материала может быть охарактеризована и измерена путем оценки обратной ей величины — *непрозрачности*. Непрозрачность равна нулю для прозрачного материала, а значение 1,0 соответствует белому непрозрачному материалу. Непрозрачность или *контрастное отношение* определяется как отношение интенсивности отраженного света от материала, помещенного на темном фоне, к интенсивности отраженного света от материала, помещенного на белом фоне с известным коэффициентом отражения (70% для стоматологического цемента).

Контрастное отношение не является абсолютным свойством материала, так как оно зависит от толщины материала и спектрального состава падающего света. Этот показатель, обозначенный как $S^{0.70}$ (см. раздел 1.8.), дает среднее значение для эмали 0,39 и среднее значения для дентина 0,70. Ранние композиции стеклоиономерных цемента показывали значения $S^{0.70}$ в интервале 0,7–0,85. Этот параметр был улучшен, и сейчас его значения приближаются к эмали с $S^{0.70}$ равным 0,4 для некоторых новых составов.

На непрозрачность материала влияет поглощение им воды, которая снижает степень непрозрачности, делая материал более прозрачным. Таким образом, клинически, реставрация может выглядеть более темной после контакта со слюной.

Выбор подходящего цвета и прозрачности представляет трудную задачу, так как на эти свойства влияют оптические свойства подлежащего материала. В некоторых случаях лучше отказаться от более прозрачного материала, а выбрать более непрозрачный, позволяющий маскировать подлежащие с измененным темным цветом ткани зуба. В таких случаях стеклоиономерные цементы являются наиболее подходящим пломбирочным материалом.

Очень важно, чтобы подобранное соответствие цвета и прозрачности эмали и стеклоиономерного цемента сохранялось в специфических условиях среды полости рта в течение длительного времени. Потеря эстетического качества материала может быть обусловлена его окрашиванием, что в большинстве случаев потребует замены пломбы.

Стеклоиономерные цементы менее восприимчивы к окрашиванию по сравнению с силикатными цементами, которые как восстановительные материалы предшествовали им. При сравнении с композитами преимущества стеклоиономерных цемента по цветостойкости объясняли большей адгезией матрицы к стеклу стеклоиономерного цемента по сравнению со связью между полимером и наполнителем в композите. Однако, за последние годы композиты были значительно улучшены и сегодня они более устойчивы к поверхностному окрашиванию. Было также установлено, что окрашивание краев вокруг пломб из стеклоиономерного цемента менее выражено, чем у полимерных композитов. Это может быть отражением более прочной связи, между стеклоиономерным цементом и тканями зуба. Другой фактор, который вносит свой вклад в повышенную цветостойкость стеклоиономеров, связан с тем, что усадка при твердении стеклоиономерных цемента может быть значительно меньше, чем у полимерных композитов. Действительно, стеклоиономерные материалы твердеют за счет кислотно-основной реакции сшивания поликислотных цепей, т.е. процесса с меньшей усадкой, чем полимеризация. Следовательно концентрации напряжений на границе раздела цемент-зуб будет ниже, и адгезионное соединение будет более устойчивым к изменениям окружающей среды.

Растворимость

Высокая растворимость в полости рта силикатных цемента являлась их основным отрицательным качеством. До некоторой степени это можно отнести к неправильному препарированию кариозных полостей и неаккуратности в работе с материалом. Хотя в целом это относится в той или иной степени ко всем стоматологическим цементам, и стеклоиономерные цементы не являются исключением.

Соблюдение техники пломбирования является одним из эффективных методов снижения растворимости материала. Процессы, приводящие к потере материала в полости рта, довольно сложные, так как зависят от множества факторов, таких как состав цемента, техника пломбирования и характер среды полости рта. Причины растворения стеклоиономерного цемента можно распределить по трем основным категориям:

- растворение не полностью отвержденного цемента;
- долговременная эрозия;
- абразивное действие.

Растворение не полностью отвержденного или незрелого цемента происходит в период протекания процесса отверждения, который может длиться в течение 24 часов. Временная защита слоем лака на основе нитроцеллюлозы, полиметилметакрилата или полиа-

мида может оказаться эффективной для уменьшения растворения в этой стадии. Этот защитный слой должен сохраниться по крайней мере 1 час, так как именно это время требуется для стеклоиономерного цемента, чтобы приобрести свойства, характерные для полностью отвержденного материала. В настоящее время есть некоторые противоречия, как по вопросу качества, так и по вопросу продолжительности защиты различными лаками. В некоторых клиниках для этой цели используется светоотверждаемый полимер без наполнителя, так как он изолирует пломбу на более длительное время.

Высокое соотношение порошок-жидкость также способствует снижению растворимости, поскольку ускоряет процесс отверждения, в то время, как жидкий замес обладает прямо противоположным эффектом и вдобавок отрицательно сказывается на механических свойствах пломбы (Рис. 2.3.4).

По завершении отверждения (обычно в течение 2-3 суток, что проявляется в резком снижении количества водовыщелачиваемых веществ из материала), цемент сохраняется в таком состоянии, не подвергаясь растворению. С этого времени материал переходит в долгосрочную фазу, уровень растворения которой определяется условиями среды полости рта пациента.

Потеря материала в этой фазе может усиливаться при воздействии кислот или повышенном истирании пломбы. Вероятность значительного кислотного воздействия может быть очень существенной в участках накопления зубного налета, например у края десны. Стеклоиономерные цементы обладают большей устойчивостью к воздействию кислот по сравнению с силикатными цементами, на что указывает снижение загрязнения их поверхности.

Стеклоиономерные цементы широко применяются там, где они могут подвергаться механическому стиранию или абразии, например, абразивному воздействию зубной щеткой. Эти материалы имеют плохую износостойкость, что ограничивает область их применения, их не рекомендуют применять в качестве постоянного восстановительного материала для жевательных зубов.

В тесте *in vitro*, в котором образцы цемента закреплялись небольшими держателями, на которые направлялась струя жидкости из разведенной кислоты, попытались оценить потерю материала при сочетании абразивного и кислотного воздействия. По полученным результатам сделано заключение, что цементы на основе полиакриловой кислоты более устойчивы к абразивно-эрозивному воздействию, чем цементы на основе полималеиновой кислоты. Однако, это наблюдение основывается только на лабораторном тесте, и для окончательного заключения требуются клинические испытания.

Высвобождение фторида

Растворение пломбировочных материалов в полости рта считается отрицательным свойством, так как это приводит к их разрушению. Однако в случае стеклоиономеров при этом также высвобождается фторид, что существенно повышает резистентность к возникновению кариеса эмали, прилежащей к пломбе. В литературе продолжается дискуссия о противокариозном действии стеклоиономеров. В частности, еще не выяснено связано ли это только с выходом фторидов или также с другими факторами, например, с высвобождением иных ионов, антимикробными свойствами или с хорошей адгезией. Тем не менее, попытки были предприняты придать свойства, присущие только стеклоиономерным цементам, амальгамам и композитным материалам.

Перед врачом-стоматологом сегодня стоит задача сделать правильный выбор между стеклоиономерными цементами и композитами, учитывая, что первые менее прочны, но в определенной степени обеспечивают защиту тканей зуба окружающих пломбу, а последние, будучи более стабильными и прочными, но не обладают противокариозными свойствами.

Клиническое значение

Стеклоиономерный цемент обладает свойством высвобождения фторида, высокой адгезивностью и предназначен для объемного (не послойного) пломбирования

КЛИНИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Стеклоиономерные цементы разрабатывались с целью удовлетворения потребности клинической практики в материале с широким спектром применения, а входящие в этот класс материалы имели бы различные свойства.

И хотя все эти материалы созданы на единых принципах, состав каждого из них определяет качества, наиболее подходящие для конкретного применения, и очень важно их четко помнить. Клинические показания для применения стеклоиономерных цемента отражены в *Таблице 2.3.3*, однако в данном разделе будут рассмотрены только пломбировочные материалы, окрашенные в цвета натуральных зубов.

Пломбировочные материалы, окрашенные в цвета натуральных зубов

Общие данные

В настоящее время существуют три группы материалов:

- традиционные системы порошок-жидкость с поликислотами в водном растворе;
- безводные системы с высушенной кислотой в составе порошка;
- инкапсулированный материал.

Инкапсулированный материал обеспечивает точное соотношение порошок-жидкость, требует активации капсулы и смешивания в амальгамосмесителе.

Некоторые свойства ряда стеклоиономерных пломбировочных цемента, окрашенных в цвета натуральных зубов, представлены в *Таблице 2.3.4*. Как свидетельствуют данные этой таблицы, различия между ними не столь существенны, чтобы определить превосходство одного материала над другим.

Характерной особенностью всех этих материалов является низкая величина их диаметральной прочности, которая свидетельствует о низкой прочности этих материалов при растяжении. И поэтому стеклоиономерные цементы не должны использоваться там, где возможны воздействия высоких растягивающих напряжений, таких как при восстановлении режущих краев передних зубов, бугорков жевательных поверхностей и для штифтовых корневых вкладок. В тех же случаях, когда пломба поддерживается со всех сторон тканями зуба, стеклоиономерный цемент защищен (в некоторой степени) от больших силовых нагрузок.

Размер частиц порошка стекла обеспечивает достижение высокого соотношения порошок-жидкость. Это улучшает показатели прочности на сжатие и диаметральной прочности этих материалов (показатели прочности значительно выше, чем у цемента для цементирования коронок и прокладочных цемента, описываемых ниже). Растворимость материала также понижается по мере возрастания соотношения порошок-жидкость.

Выбор оттенка цвета

Эстетические качества стеклоиономерных цемента долгое время считались их недостатком, но последние изменения составов привели к значительным улучшениям.

Выбор оттенка пломбировочного материала следует производить до изолирования зубов и препарирования полости. Цвет коффердама, если он используется, изменяет цвет зуба. Это изменение оттенка увеличи-

Таблица 2.3.3 Клиническое применение стеклоиономерных цемента

Пломбировочные материалы, окрашенные в цвета натуральных зубов

- Абразивные и эрозивные поражения
- Полости III класса с вовлечением дентина корня
- Кариес жевательной поверхности временных зубов
- Временные пломбы на передних и жевательных постоянных зубах
- Восстановления режущего края передних зубов
- Основы и прокладки для полостей
- Цементные основы под композиты, амальгамы и керамику
- Заполнение поднутрений

Цементы для фиксации

- Цементирование коронок и мостовидных протезов

Таблица 2.3.4 Прочность на сжатие и прочность при диаметральной разрыве некоторых стеклоиономерных цемента для пломбирования зубов

<i>Материал (Производитель)</i>	<i>Прочность на сжатие, МПа</i>	<i>Прочность при диаметральной на разрыве, МПа</i>
Chemfill-II (De Trey)	230	19
Ketac-Fil (ESPE)	170	10
Legend (SS White)	220	16
Opus-Fil (DSD)	220	18
RGI (Rexodont)	220	16

вается еще в большей степени, если поверхность эмали будет высушена после изолирования зуба.

Использование стеклоиономеров для восстановления губной поверхности передних зубов при обширных кариозных поражениях не рекомендуется. В таких случаях следует применять композитные материалы. Тем не менее, для пациентов с высоким риском возникновения кариеса зубов предпочтительней будет стеклоиономерный цемент, высвобождающий фториды, хотя при этом добиться желаемых эстетических качеств будет труднее.

Другой аспект эстетики стеклоиономерных цементов заключается в изменении цвета в процессе отверждения. В целом, оттенок становится немного темнее после полного окончательного отверждения материала. Это потемнение, как полагают, связано с усилением прозрачности материала по мере завершения его твердения, которое может продолжаться до 24 часов.

Препарирование полости

Высокие адгезионные свойства стеклоиономерных цементов позволяют использовать щадящий подход при обработке кариозной полости для пломбирования зуба. Для этой цели требуется лишь минимальное удаление тканей зуба без создания ретенционных пунктов внутри полости или «ласточкиного хвоста» на жевательной поверхности. И только при кариозных полостях больших размеров ретенционные пункты могут способствовать лучшей фиксации пломбы. При замене пломбы необходимо полное удаление старой реставрации, не препарируя здоровые ткани зуба. Края полости должны быть перпендикулярными по отношению к поверхности зуба, а не скошенными.

Изолирование

Стеклоиономерные цементы являются гидрофильными материалами, и поэтому рекомендуется тщательное изолирование полости во время ее обработки и пломбирования. Загрязнение остатками крови или слюны может нарушить адгезию пломбы, ее прочность и эстетический вид. Следует подчеркнуть, что соблюдение техники пломбирования зуба стеклоиономерным цементом исключает выпадение пломбы, так как связь цемента с дентином и эмалью, по своей прочности близка когезионной прочности самого цемента.

Препарирование поверхностей дентина

Структура поверхности дентина неоднородна. Наибольшие различия в структуре дентина отмечаются между участками, препарированными для удаления кариозных тканей, и склерозированным дентином.

Патологическая стираемость и эрозийные поражения

Эти поражения, располагающиеся, в пришеечном участке зуба, требуют восстановительного лечения для непосредственной защиты пульпы и улучшения внешнего вида. Поскольку стеклоиономерные цементы обладают высокой адгезией, формирования полости не требуется, препарирование проводится лишь для получения гладкой (при эрозиях) и чистой поверхности.

Очистку поверхности поражения следует проводить жидкой суспензией пемзы в воде в течение нескольких секунд мягкой резиновой чашечкой или щеткой. С поверхности должны быть тщательно удалены любые остатки органической природы. Далее поверхность обрабатывается в течение 30 секунд кондиционером, представляющим собой водный раствор полиакриловой кислоты. Кондиционер наносится мягким ватным тампоном легким протирающим движением. Эта процедура обеспечит чистоту поверхности, и приведет также к открытию дентинных канальцев. Некоторые специалисты утверждают, что открытие дентинных канальцев противопоказано, так как увеличивает проницаемость дентина и увеличивается вероятность реакции пульпы. Это, очевидно, не будет проблемой у пациентов, у которых в анамнезе не отмечалось повышенной чувствительности, так как дентинные канальцы склерозированы и в пульповой камере образовался вторичный дентин. В то же время у пациентов с жалобами на повышенную чувствительность обработку поверхности дентина кислотой проводить не следует. Остается противоречивым подход к необходимости предварительной аппликации полиакриловой кислоты на поверхность дентина. В некоторых исследованиях было показано, что такая процедура улучшит прочность связи с дентином, в то время, как в других работах такого эффекта не получено.

Полости III, V класса и другие кариозные поражения

По завершении препарирования кариозной полости, ее стенки покрыты т.н. смазанным слоем дентина, который довольно прочно связан с подлежащим дентином. Этот слой должен быть обязательно удален, так как в нем содержатся органические остатки. Для этой цели используется полиакриловая кислота, которая оказалась эффективным кондиционером поверхности дентина. Взамен этой кислоте предлагались и ряд других кондиционеров, например, лимонная кислота, ЭДТА и хлорид железа. Однако их нанесение после препарирования дентина может явиться причиной осложнений, о которых уже упоминалось выше.

Защита пульпы

Более широкое применение стеклоиономерных цементов в последние годы способствовало проявлению интереса к некоторым проблемам использования этого материала. В их числе — проблема токсического воздействия на пульпу, а также необходимость наложения прокладки при пломбировании этим цементом. По нашему опыту известно, что прямой контакт цемента с пульпой вызывает локализованный некроз

и явится причиной угнетения процесса рекальцификации в этом участке. Однако в тех случаях, когда остаточный слой дентина сохранен, произойдет формирование дентинного мостика. Если же полость очень глубокая и в ней имеются микровскрытия пульповой камеры, рекомендуется осторожно удалить вручную кариозные массы и наложить повязку из гидроокиси кальция на зону проекции пульпы. После этого при благоприятной ситуации можно заполнить полость стеклоиномерным цементом.

Клинические наблюдения показывают, что у отдельных пациентов отмечается повышенная чувствительность пульпы при пломбировании зубов стеклоиномерными цементами. До настоящего времени механизм ее возникновения не ясен. Некоторые исследователи предполагают, что это может быть связано с техническими особенностями работы, индивидуальной чувствительностью пациента, микробным загрязнением или даже микробной инвазией.

Однако многие исследователи указывают на низкие уровни присутствия микробов при использовании стеклоиномерных цементов, что не наблюдалось при использовании цинк-фосфатного или цинк-поликарбоксилатного цементов. Это указывает на выраженные антимикробные свойства прокладочных стеклоиномерных цементов. Тем не менее, для всех типов стеклоиномерного цемента, если они используются у пациентов с повышенной чувствительностью или при очень глубоких кариозных поражениях, рекомендуется применение прокладок.

В клинической практике нередки случаи, когда в самой глубокой части полости не удастся полностью удалить размягченные массы из-за возможной перфорации пульпы. В этих случаях следует также использовать гидроокись кальция, которая благодаря стимулирующей способности к образованию вторичного дентина и щелочности, хорошее средство в этих обстоятельствах. Гидроокисью кальция закрывают дно полости, оставляя достаточно поверхности дентина и эмали на стенках полости для обеспечения прочной связи со стеклоиномерным цементом.

При наличии плотного слоя склерозированного дентина на дне кариозной полости нет необходимости в использовании гидроокиси кальция. Но обработки полости лимонной или фосфорной кислотами следует также избегать.

Позирование, смешивание и пломбирование

При использовании для приготовления пломбы порошка и жидкости необходимо строго придерживаться инструкции производителя, добиваясь, чтобы необходимое количество порошка смешивалось с жидкостью.

Энергичное встряхивание флакона с порошком пе-

ред началом работы предотвратит его уплотнение. Избыток порошка на стеклянной пластинке для замешивания нельзя ссыпать обратно в флакон. Порошок быстрым движением перемещается шпателем в жидкость и не более, чем двумя порциями. Максимальное время замешивания 20 секунд. Введения большого количества порошка с самого начала следует избегать, так как это создаст видимость удовлетворительно густого замеса даже в том случае, если соотношение порошок-жидкость может быть слишком низким.

При использовании предварительно дозированной капсулы, ее следует встряхнуть перед активацией. Смешивание должно проводиться в высокоскоростном амальгамосмесителе, обычно работающем на скорости в пределах 4000 об./мин в течение 10 секунд. Весь процесс активации, смешивания и внесения материала в полость зуба должен выполняться без каких-либо задержек.

Необходимо избегать загрязнения пломбировочных материалов слюной во время введения в полость, отверждения и конечной обработки. Полость и окружающая ее зона должна быть сухой, но не следует излишне высушивать поверхности пломбы.

Шлифование и полирование

По истечении определенного инструкцией времени для полного отверждения пломбы, необходимо удалить матрицу, если она использовалась, а пломбу, немедленно покрыть водонепроницаемым лаком. Нанесение лака защитит ее от загрязнения слюной и дегидратации. Эта стадия идеальна для проведения механической обработки пломбы шлифованием. Однако удаление избыточного материала с помощью бормашины в этот период может окончательно нарушить структуру поверхности пломбы, что сделает невозможным добиться хорошего ее полирования в будущем. Поэтому большой избыток пломбы может быть удален острым лезвием. Поскольку материал еще достаточно мягок и связь с тканями зуба очень тонкая, процесс выравнивания должен осуществляться в направлении от пломбы к зубу, а никак ни наоборот. Применение ручных инструментов для иссечения излишка материала также чревато опасностью нарушения целостности края пломбы.

Предполагалось, что после начального отверждения обработка может производиться вращающимися инструментами, такими как белый камень или гибкими дисками, покрытыми тонким слоем вазелина. Использование водного орошения на этой стадии не рекомендуется, так как материал еще подвержен растворению. Заключительную обработку не следует пытаться проводить в день пломбирования. Лучше это оставить до следующего посещения пациента предпочтительнее в течение 24 часов.

Рядом исследований показано, что если конечная обработка выполняется всего через 8 минут, состояние поверхности будет очень плохим независимо от того, каким инструментом она обрабатывалась, в том числе и с применением вазелина. Ситуация может измениться в связи с разработкой в перспективе быстро отверждающихся материалов, но до настоящего времени, ранняя конечная обработка иономерных цементах противопоказана.

Через 24 часа материал отверждается в достаточной степени для завершающей обработки, которую выполняют либо тонким алмазным или 12-гранным вольфрам-карбидным бором. Это должно выполняться в присутствии достаточного количества воды, чтобы избежать дегидратации. К этому моменту присутствие воды при обработке допустимо, так как повышенная растворимость в воде характерна для раннего периода твердения. Заключительное полирование может осуществляться целым рядом абразивных дисков опять в присутствии воды.

Однако идеально гладкой поверхности в результате ее полирования у иономерного цемента получить невозможно независимо от того, какой бы метод не использовался. Это связано с большим размером частиц стекла, используемого в составе этих цементах.

Защита поверхности пломбы

Для защиты поверхности пломбы крайне важно применение лака. Растворы природных и синтетических полимеров (ацетат целлюлозы) обычно рекомендуют готовить в таких органических растворителях, как эфир, ацетон или хлороформ. Полиуретановые лаки, которые полимеризуются при контакте с водой, и нитроцеллюлозные (лак для ногтей), могут также использоваться как альтернативное слабо проникаемое и менее растворимое защитное покрытие.

Светоотверждаемые полимерные адгезивы для эмали или дентина, которые поставляют с композитами, обеспечивают эффективную герметичность и достаточно долговую защиту цементу. Однако их существенным недостатком является то, что небольшой слой адгезива может остаться, особенно у края десны, и его не удастся убрать на более поздней стадии. Кроме того, под влиянием кислорода может нарушиться процесс полимеризации при отверждении адгезива, в результате чего поверхностный слой покрытия не отвердится и останется липким. Но, если наносить адгезивы только тонким слоем, он легко будет удаляться. Проблему можно было бы разрешить при использовании полоски-матрицы, но такой способ слишком громоздкий. Дальнейшее шлифование и полирование можно также проводить в течение 24 часов.

Использование вазелина, для предохранения поверхностного слоя пломбы не эффективно, так как он быстро вымывается ротовой жидкостью.

Стеклоиономерный материал очень чувствителен также к высушиванию, в результате которого происходит его дегидратация. Изолирование зуба с помощью коффердама на длительное время, может привести к выраженной дегидратации пломбы, с большой последующей усадкой материала, что в свою очередь может явиться причиной дефектов пломбы или ее выпадения. Таким образом, стеклоиономерные материалы, используемые для восстановления зубов (пломбы, вкладки, накладки) должны быть защищены слоем лака.

Клинические качества

Стеклоиономерные цементы предназначены для лечения абразивных и эрозивных поражений зубов, а также для фиксации коронок, мостов и вкладок. С разработкой новых и усовершенствованных материалов данного класса спектр их применения расширяется. В настоящее время стеклоиономерные цементы используют также для пломбирования полостей III и небольших по размеру полостей V класса, окклюзионных полостей (особенно в молочных зубах), в качестве корневых вкладок и адгезивных прокладок под композитные пломбы.

Их основные достоинства как материалов для пломбирования — легкость внесения в полость одной порцией, высокие адгезивные свойства, противокариозная защита благодаря высвобождению фторида, хорошо известны клиницистам.

Однако, полагают, что еще недостаточно было опубликовано клинических исследований, в частности по отдаленным результатам лечения зубов с кариозными поражениями III и V классов. Поэтому окончательные выводы об эффективности лечения делать еще трудно. Некоторые успехи, достигнутые при использовании стеклоиономерных цементах в пломбировании полостей V классов, отражены на Рис. 2.3.12.

К сожалению, в большинстве исследований по оценке первых составов цементах не содержится информации о выполнении требований по соотношению порошок-жидкость при замешивании цемента или защиты пломбы в период длительного ее отверждения. Таким образом, причины появляющихся дефектов пломб и их выпадения были связаны не только с качеством материала, но и являлись следствием ошибок в методике работы с этими особенными материалами.

Для объективной оценки эффективности стеклоиономерных цементах нужны дополнительные результаты отдаленных клинических наблюдений, в том числе с применением новых композиций.

Стеклоиономерные цементы не рекомендуются для восстановления полостей II класса постоянных зубов. Однако пломбирование временных моляров оказалось успешным. Для этих цементах достаточно минимальное препарирование полости, а краевая герметичность за счет адгезионных свойств и способность выделять фториды могут компенсировать в некоторой степени ограничения в рабочем времени. Весьма обещающие результаты были получены при использовании новых высоко вязких стеклоиономерных цементах, которые иногда называют конденсируемыми стеклоиономерными цементами для лечения временных зубов. Эти цементы имеют более высокую вязкость за счет добавления полиакриловой кислоты к порошку и уменьшенного размера частиц самого порошка (~3 мкм). Одним из главных достоинств этих цементах является их сходство с амальгамой по манипуляционным характеристикам. И хотя их прочностные свойства мало изменились по сравнению с обычными стеклоиономерными цементами, их устойчивость к износу выше, что было достигнуто путем снижения размера частиц стекла. К этим материалам относятся следующая продукция и выпускающие ее фирмы:

Продукция	Производитель
Chemflex	Dentsply, Weybridge, Великобритания
Fuji IX	GC UK Ltd, Великобритания
Hi-Fi	Shofu, Tonbridge, Великобритания
Ketac-Molar	ESPE UK Ltd, Knutsford, Великобритания

СТЕКЛОИОНОМЕРНЫЕ ЦЕМЕНТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ СЕРЕБРО-СЕРЕБРЯНЫЕ КЕРМЕТЫ

По своей природе стекло крайне хрупкое и способно разрушаться относительно легко по сравнению с металлами. В этой связи, возникла идея включения серебра в стекло для увеличения ударной вязкости создаваемого материала. Серебро должно действовать как поглотитель напряжений, а также улучшить характеристики износостойкости. По другим свойствам материала, таким как прочность на сжатие, сопротивление изгибу и растворимость, серебряные керметы, практически не отличаются от стеклоиономерных цементах.

Как и стеклоиономерные цементы, серебряные керметы способны образовывать связь с эмалью и

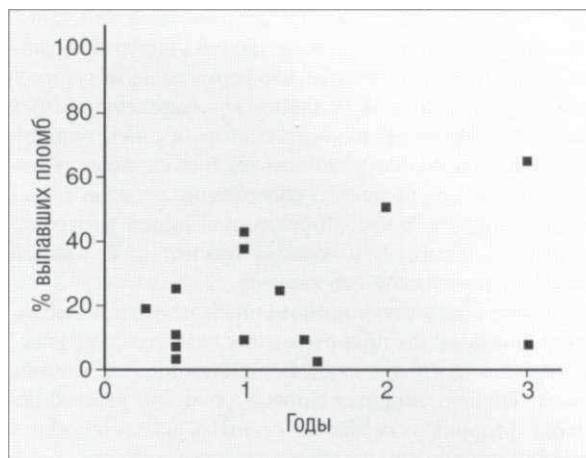


Рис. 2.3.12. Обобщенные данные по сохранности пломб в полостях V класса, изготовленных из ASPA-цемента, взятые из публикаций за период 1977-1983 гг.

дентином одинаковой прочности. Перед внесением кермета в полость зуба, поверхность дентина рекомендуется обрабатывать полиакриловой кислотой в качестве кондиционера.

Состав и форма выпуска

Серебряные керметы выпускаются в форме композиции порошок-жидкость, в двух отдельных флаконах для ручного смешивания и в предварительно дозированной капсулированной форме, при которой капсулы для смешивания помещаются в высокоскоростные амальгамосмесители. В некоторых композициях порошок является простой смесью стекла и серебра, в то время, как в других серебро введено в состав стеклянных частиц порошка.

Последний вариант делают из смеси стекла и серебра равных объемов (17,5/82,5 масс.%). Размер частицы серебра примерно 3-4 мкм. Смесью формуют в шарики, а затем спекают при 800°C до тех пор, пока стекло и серебро не сплавятся вместе и образуют плотную смесь. Спекшееся твердое вещество затем размалывают до получения частиц нужного размера для смешивания и манипуляций. Частицы округляются в процессе измельчения, что помогает смешиванию с поликислотами. Таким образом, каждая частица содержит смесь стекла и серебра тесно связанных друг с другом процессом спекания. Дополнительно, приблизительно 5%, вводится TiO₂ для улучшения эстетики, этот оксид является белым пигментом. Жидкость состоит из водного раствора сополимера акриловой и/или малеиновой кислоты (37%) и винной кислоты (9%).

Устойчивость керметов к износу достаточна для

того, чтобы пломбировать небольшие полости I класса. Вместе с тем, имеющиеся неопубликованные данные свидетельствуют о том, что керметы не могут противостоять износу в больших многоповерхностных полостях. Поэтому их применение в значительной степени ограничено лечением ранних кариозных поражений. Из-за большого содержания серебра в частях порошка, пломба обладает хорошей рентгеноконтрастностью, что очень важно для ранней диагностики вторичного кариеса.

Также как у стеклоиономерных цементах высвобождение фторида происходит и у керметов, что обеспечивает защиту от кариеса прилегающей к пломбе эмали. Однако, имеются данные о том, что высвобождение фторида у керметов не столь высокое, как у стеклоиономерных цементах, и эти материалы не обеспечивают профилактический эффект в той степени, как это наблюдается у стеклоиономерных цементах. В целом, клинические наблюдения показывают, что долговечность керметовых пломб не оправдала ожидания, что породило сомнение в целесообразности использования этого материала и, особенно в связи с продолжающимся улучшением традиционных стеклоиономерных цементах и созданием стеклоиономерных цементах, модифицированных полимерами.

Клиническое значение

Клиническая эффективность серебряных керметов оказалась неудовлетворительной и свидетельствует о том, что дальнейшее их применение нецелесообразно.

СТЕКЛОИОНОМЕРНЫЕ ЦЕМЕНТЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРАМИ

Некоторые из главных недостатков стеклоиономерных цементах можно суммировать следующим образом:

- короткое рабочее время и продолжительное время отверждения;
- низкая прочность и низкая ударная вязкость;
- растрескивание при высыхании;
- плохая сопротивляемость воздействию кислот.

С появлением активируемых светом полимерных

композиций врачи-стоматологи стали утверждать, что рабочие характеристики стеклоиономерных цементах далеки от идеальных. Тем не менее, этот материал продолжает использоваться из-за того, что он высвобождает фторид и имеет высокие адгезионные свойства. Производители нашли возможность улучшить рабочие характеристики цементах введением в их состав полимера, который полимеризуется под действием голубого света от аппарата светового отверждения. Эти материалы стали известны под названием модифицированных полимером стеклоиономерных цементах. И хотя иногда их также называют гибридами или светоотверждаемыми стеклоиономерными цементами, эти термины не следует использовать, так как они недостаточно точны и могут внести путаницу, если имеются в виду композитные материалы.

Состав

Этот материал выпускают как в форме системы порошок-жидкость, с порошком из рентгеноконтрастного фторалюмосиликатного стекла и фотоактивируемой жидкости в темном флаконе (для защиты от окружающего света), а также в капсулированной форме. Состав жидкости может меняться от одного продукта к другому, но, в общем, представляет собой водный раствор гидрофильных мономеров, например, гидроксиэтилметакрилата (HEMA, ГЭМА), полиакриловой кислоты или сополимера полиакриловой кислоты с некоторыми присоединенными метакрилоксигруппами, винной кислоты и фотоинициатора. Выбор полимера ограничен тем фактом, что стеклоиономерные цементы являются водоосновными материалами, и поэтому полимер должен быть водорастворимым. ГЭМА является очень эффективным гидрофильным мономером в этом отношении, так как он легко растворяется в воде.

Реакция отверждения

Кислотно-основная реакция отверждения является по существу той же самой, что и для стеклоиономерных цементах, и она инициируется при смешивании порошка и жидкости. Этот материал отличается от других стеклоиономерных цементах тем, что эта реакция идет намного медленнее, создавая более длительное рабочее время.

Быстрое отверждение обеспечивается механизмом фотоотверждения, вызывающим полимеризацию ГЭМА, и для сополимер-содержащих материалов — образованием дополнительных поперечных связей через подвесные метакрилатные группы, как показано на Рис. 2.3.13. Таким образом сразу после смешивания, материал может быть отвержден в течение

ние 30 секунд светом. Если на материал не воздействуют светом, он будет самостоятельно отверждаться в течение 15-20 минут. Следует оценить, что фотоактивируемая реакция полимеризации предшествует образованию алюминиевых солевых мостиков. Поэтому эти материалы продолжают отверждаться по механизму кислотно-основной реакции в течение некоторого времени после того, как завершился процесс полимеризации.

Как известно, некоторые системы отверждаются по механизму редокс-реакции (реакции холодного отверждения окислительно-восстановительного типа) и содержат в комплекте активатор и инициатор, а в одном случае даже с применением технологии микроинкапсулирования. В этом кроется их преимущество, так как в случае невозможности проникновения света от источника на всю глубину пломбы, редокс-реакция обеспечит полную глубину отверждения полимерного материала. Это означает, что при использовании таких систем нет необходимости в послойном нанесении модифицированных полимером стеклоиономерных цемента.

Однако следует проявлять осторожность и помнить, что такой материал все же может отверждаться не на всю глубину, что требует его послойного внесения в полость, и он может давать полимеризационную усадку, которая может нарушать связь с тканями зуба.

Свойства

Добавление полимеров к стеклоиономерным цементам значительно улучшает многие их свойства. Поэтому такие известные преимущества стеклоиономерных цемента, как способность образовывать связь с дентином и эмалью, а также высвобождать фторид, успешно сочетаются с удлинением рабочего временем и быстрым отверждением после освещения видимым светом. Пломбу также можно полировать непосредственно после ее отверждения.

Многие полагают, что прочность, устойчивость к высушиванию и воздействию кислоты модифицированных полимером стеклоиономеров значительно улучшены. Связь с эмалью и дентином такая же хорошая, если не выше, чем стеклоиономерных цемента, так как полимерный компонент придает дополнительную прочность на разрыв отвержденному цементу. В Таблице 2.3.5 приведены сравнительные данные двух видов материалов одного и того же производителя.

Применение

Модифицированные полимером стеклоиономерные цементы внедрены сравнительно недавно и были разработаны специально для прямого пломбирования, а

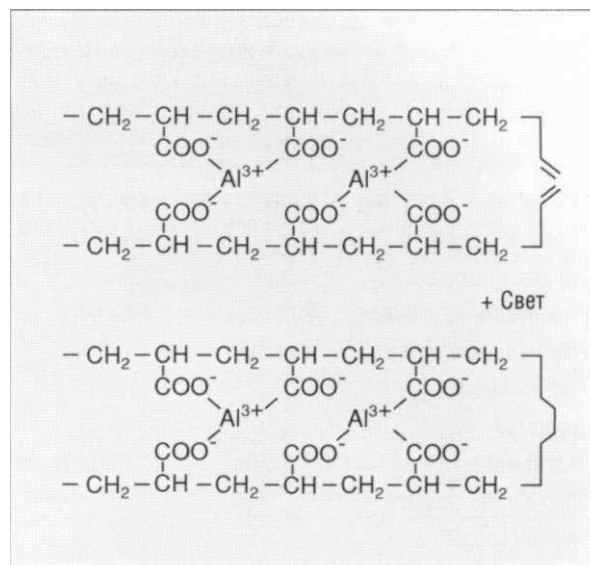


Рис. 2.3.13. Сочетание активируемого светом процесса полимеризации, создающего межмолекулярные поперечные связи, и кислотно-основного механизма при отверждении модифицированного полимером стеклоиономерного цемента

также для основ и прокладок под композиты, амальгамы и керамические реставрации. При использовании в сочетании с композитами эти цементы создают прочную связь с прокладкой, и поэтому не возникает необходимости в протравливании поверхности модифицированного полимером стеклоиономерного цемента.

Эти материалы стали очень популярными, и в перспективе они могут заменить стеклоиономерные цементы в качестве пломбировочного материала и многих видов основ и прокладок под пломбы. Модифицированные полимером стеклоиономерные цементы по своим качествам превосходят стеклоиономерные цементы при восстановлении жевательных постоянных зубов, временных зубов и сопоставимы с новыми конденсируемыми стеклоиономерными цементами. Некоторые из этих последних пломбировочных материалов перечислены ниже.

Продукция	Производитель
Fuji-II-LC	GC UK Ltd, Newport Gagnell, Великобритания
Vitremer	3 M Dental, Loughborough, Великобритания
Photak-Fil Quick	ESPE UK Ltd, Knutsford, Великобритания
Restore-PF VLC	First Scientific Ltd, Abertillery, Великобритания

Таблица 2.3.5 Сравнение свойств стеклоиономерного цемента (СИЦ) и стеклоиономерного цемента, модифицированного полимером (МПСИЦ)

Свойства	СИЦ	МПСИЦ
Рабочее время	2 мин	3 мин 45 с
Время отверждения	4 мин	20 с
Прочность на сжатие	202 МПа	242 МПа
Прочность при диаметральной разрыве	16 МПа	37 МПа
Адгезионная прочность соединения с бычьей эмалью зуба на сдвиг	4,6 МПа	11,3 МПа
Адгезионная прочность соединения с дентином бычьего зуба на сдвиг	4,3 МПа	8,2 МПа

Имеются существенные различия в составе и свойствах этих материалов. Модифицированные полимером стеклоиономерные цементы отличаются друг от друга в зависимости от количества и типа введенного в их состав полимерного компонента и от использованных механизмов отверждения. Таким образом, каждый материал будет иметь такие рабочие характеристики, которые лучше всего удовлетворяют требования конкретного врача-стоматолога.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Стеклоиономерные цементы в значительной мере способствовали развитию восстановительной стоматологии. Сегодня врачам доступно большое количество композиций цемента, предназначенных для многочисленных вариантов их применения. Новые модифицированные полимером стеклоиономерные цементы ввели в практику материалы с превосходным качеством. Однако, эти улучшения еще недостаточны, чтобы они могли конкурировать с полимерными композициями для восстановления режущего края передних зубов и пломбирования постоянных жевательных зубов.

Клиническое значение

Современные стеклоиономерные цементы имеют значительно улучшенные свойства по сравнению с первоначальными цементами ASPA. Они эффективно применяются в стоматологической практике. Работа по их совершенствованию продолжается. Внедрение конденсированных полимером стеклоиономерных цемента свидетельствует о том, что в перспективе могут появиться еще более улучшенные композиции этих материалов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Atkinson AS, Pearson GJ (1985) The evolution of glass-ionomer cements. Br Dent J 159:335
- Billington RW, Williams JA, Pearson GJ (1990) Variation in powder/liquid ratio of a restorative glass-ionomer cement used in dental practice. Br Dent J 169: 164
- Ellis J, Anstice M, Wilson AD (1991) The glass polyphosphate cement: a novel glass-ionomer cement based on polyvinyl phosphonic acid. Clin Mater 7: 41
- Espelid I, Tveit AB, Tomes KH, Alvheim H (1999) Clinical behaviour of glass ionomer restorations in primary teeth. J Dent 27: 437
- Frankenberger R, Sindel J, Kramer N (1997) Viscous glass-ionomer cements: a new alternative to amalgam in the primary dentition? Quintessence Int 28: 667
- Kilpatrick NM, Murray JJ, McCabe JF (1995) The use of a reinforced glass-ionomer cermet for the restoration of primary molars: a clinical trial. Br Dent J 179: 175
- Knibbs PJ (1988) Glass-ionomer cement: 10 years of clinical use. J Oral Rehabil 15: 103
- McKinney JE, Antonucci JM, Rupp NW (1988) Wear and microhardness of a silver-sintered glass-ionomer cement. J Dent Res 67: 831
- McLean JW, Gasser O (1985) Glass-cermet cements. Quintessence Int 16: 333-343
- Paterson RC, Watts A (1987) Toxicity to the pulp of a glass-ionomer cement. Br Dent J 162: 110
- Qvist V, Lauerburg L, Poulson A, Teglers PT (1997) Longevity and cariostatic effects of everyday conventional glass-ionomer and amalgam restoration in primary teeth: three-year results. J Dent Res 76: 1387
- Smales RJ (1981) Clinical use of ASPA glass-ionomer cement. Br Dent J 151: 58
- Smith DC (1968) A new dental cement. Br Dent J 125: 381
- Walls AWG (1986) Glass polyalkenoate (glass-ionomer) cements: a review. J Dent 14: 231
- Wilson AD, Kent BE (1972) A new translucent cement for dentistry. Br Dent J 132: 133-135

Глава 2.4

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПЛОМБИРОВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ВВЕДЕНИЕ

Большое разнообразие пломбировочных материалов (например, амальгамы, композитные полимеры, стеклоиономерные цементы и модифицированные полимером стеклоиономерные цементы) накладываются на дентин в непосредственной близости от пульпы.

Поскольку эти материалы могут иметь отрицательное влияние на пульпу зуба, была разработана группа материалов под названием *промежуточные пломбировочные материалы* (П П М) (или *материалы для основ и прокладок под пломбы*) для нанесения их на дентин до пломбирования полости основным восстановительным материалом. Эти материалы включают лаки для полостей, основы и прокладки, а поскольку предполагается, что они там останутся постоянно, эти материалы не следует путать с временными пломбировочными материалами.

Различие между основами для пломбируемых полостей и прокладками состоит в том, что первые — это густо замешанный материал, толстый слой которого вносится в подготовленную препарированием кариозную полость, а прокладки — это тонкий слой материала, наносимый на препарированный дентин. Таким образом термином *прокладка для полости* обозначается изолирующий материал, тонким слоем (менее 0,5 мм) которого покрывается дентин для сохранения пульпы в здоровом состоянии, благодаря его адгезии с тканями зуба или антимикробному действию. В отличие от этого, *основа для полости* — это материал для замещения дентина, который позволяет уменьшить до

минимума объем основного пломбировочного материала в полости или заполнить имеющиеся в ней поднутрения. При нанесении промежуточных материалов на живой дентин, они выполняют профилактическую, паллиативную или терапевтическую функции. Выбор лака для полости, основы или прокладки должен быть обоснован необходимостью защиты пульпы. Кроме того, требуется четко понимать возможный механизм взаимодействия между содержащимися в них компонентами и пломбировочными материалами в конкретной клинической ситуации.

ЗАЩИТА ПУЛЬПЫ

Для того, чтобы правильно выбрать, какой из промежуточных материалов использовать для конкретной восстановительной процедуры, важно понять природу и механизмы возможного отрицательного влияния на пульпу. Известны три возможных источника раздражения пульпы, а именно:

- термические раздражители;
- химические раздражители;
- бактериальные и эндотоксические.

Роль первых двух факторов давно и неоспоримо признана, а сравнительно недавно было показано, что третий фактор, вероятно, наиболее важен в появлении раздражения пульпы.

Термические раздражители

В интактном зубе изменения температуры передаются пульпе через эмаль и дентин. Механизм раздражения заключается в том, что болевые афферентные волокна могут принимать термические раздражители и вызывать болевую реакцию. Такое прямое термическое раздражение пульпы, однако, мало вероятно, за исключением ситуаций при препарировании полости или при повышении температуры в результате экзотермической реакции определенной части пломбировочных материалов, находящихся в непосредственной близости от пульпы. При обнажении дентинных канальцев может наблюдаться течение жидкости по дентинным канальцам, которое обычно называют гидродинамическим эффектом. Именно этот процесс обуславливает повышение чувствительности у шейки зуба, которую возможно устранить путем изоляции этого места. Наверняка гидродинамический эффект вызывает кратковременную латентную боль, вызываемую термическим раздражением под амальгамовыми пломбами даже самых малых размеров. Если дентинные канальцы открыты, а под амальгамовой пломбой образовалась небольшая щель, в дентинных канальцах начинается отток жидкости вниз по канальцам при закрытии и открытии этой щели под действием нагрузок на пломбу. Это может происходить вследствие расширения и сжатия амальгамы при воздействии крайних температур или при окклюзионной нагрузке. Поэтому нанесение лака или тонкой прокладки на дно полости делается для приостановки движения жидкости по дентинным канальцам, а не для теплоизоляции, как это думали раньше.

Химические раздражители

Многие стоматологические материалы, которые имеют контакт с дентином, могут выделять токсические по отношению к пульпе вещества. Их токсичность может определяться их органической структурой, либо уровнем pH.

Одно время полагали, что акриловые полимеры вызывают раздражение пульпы при пломбировании без прокладки. Однако тесты на токсичность позволяют сделать вывод, что эти материалы хорошо переносятся мягкими тканями пульпы. Акриловые полимеры широко использовали в качестве костных цементов при костной пластике в области бедра без каких-либо побочных воспалительных реакций. Это говорит о том, что токсическое воздействие на пульпу связано с другими компонентами этих материалов.

До недавнего времени большинство исследователей не учитывали влияние микробной инвазии, которая, как сейчас полагают, играет основную роль в возникновении воспаления пульпы. Однако

токсичность может быть связана с низким pH некоторых материалов, таких как цинк-фосфатные и цинк-поликарбоксилатные цементы.

Бактерии и эндотоксины

Значительный интерес и много дискуссий вызывает такое явление как *микропроницаемость*. К сожалению, этот термин не совсем точно характеризует проникновение ротовой жидкости, микробов и их токсических побочных продуктов между пломбировочным материалом и стенками полости. Как было найдено, эти факторы и являются источником раздражения пульпы.

В экспериментах на стерильных животных было показано, что реакция пульпы на некоторые материалы существенно отличалась от той реакции, которая наблюдается у животных с нормальной микробной флорой. Например, цинк-фосфатные цементы не вызвали воспаления пульпы (и даже сопровождались образованием дентинного мостика) при нанесении на вскрытую пульпу в отсутствие микробов. В противоположность этому у контрольных животных отмечалось резкое воспаление пульпы и образование абсцессов. Другие материалы приводили к воспалительной реакции пульпы и у стерильных животных, что демонстрирует важную роль химической токсичности.

Более глубокое понимание механизма токсического воздействия на пульпу не исключает того, что изоляция некоторых материалов от подлежащего дентина соответствующей прокладкой необходима, чтобы полностью защитить ее от повреждений. Тем не менее, если в прошлом думали, что первостепенной ролью промежуточных материалов была защита пульпы от токсического действия пломбировочных материалов, то в настоящее время больше внимания уделяется предупреждению воздействия микробных токсинов. В этой связи, применение промежуточных материалов имеет целью:

- устранение возможности для проникновения микробов в пульпу зуба с использованием адгезионной техники таким образом, чтобы не существовало микропространства между пломбировочным материалом и тканями зуба;
- создание противомикробного барьера для защиты пульпы от их бактериальных токсинов.

Фактор адгезии настолько важен, что этому вопросу специально посвящена глава 2.5. В данной главе мы рассмотрим только использование лаков, основ и прокладок. Сначала обсудим химические свойства этих материалов, а затем рассмотрим, вопросы их клинического применения.

Клиническое значение

Первостепенная роль прокладочного материала состоит в защите пульпы путем создания барьера для микробного проникновения и предупреждения движения жидкости вниз по дентинным канальцам.

ЛАКИ, ОСНОВЫ И ПРОКЛАДКИ ДЛЯ ПОЛОСТЕЙ

Категорию основ и прокладок для полостей представляют следующие группы материалов:

- лаки;
- цементы с гидроксидом кальция;
- цементы на основе оксида цинка;
- стеклоиономерные цементы;
- модифицированные полимером стеклоиономерные цементы;
- светоотверждаемые полимеры.

Лаки для полостей

Представление о материале и составе

Лаки для полостей представляют собой прозрачную или слегка желтоватую жидкость, содержащую природные полимеры, такие как копал, канифоль и сандалак, или синтетические полимеры, такие как полистирол. Полимеры растворяют в спирте, эфире или ацетоне, и наносят на дно полости кисточкой или ватным тампоном. После испарения растворителя на поверхности остается тонкая пленка полимера. Этот процесс можно повторять трижды для обеспечения одинакового по толщине покрытия полимером.

Применение

Лаки имеют следующие основные назначения:

- создание барьера для проникновения химических веществ;
- предупреждение проникновения компонентов поверхностного слоя пломбировочного материала, когда он еще находится в неотвержденном состоянии.

Кальций-гидроксидные цементы

Состав и компоненты материала

Этот материал существует в виде двух паст белого или слегка желтоватого цвета. Одна паста содержит смесь гидроксида кальция (50%), оксида цинка (10%) и сульфонида (40%). Вторая состоит из дисалицилата бутиленгликоля (40%) с различным количеством двуокиси титана и сульфата кальция.

Механизм твердения

Равные объемы двух паст смешивают вместе в течение 30 секунд, после чего материал схватывается и твердеет приблизительно в течение 2 минут. Механизм твердения для этих материалов еще не раскрыт полностью, но полагают, что он включает реакцию образования хелатных связей между оксидом цинка и дисалицилатом бутиленгликоля.

Свойства

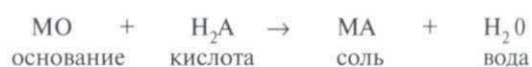
Эти материалы имеют низкую прочность на сжатие, около 20 МПа. Однако этого достаточно для того, чтобы противостоять давлению, которое возникает при конденсации амальгамовых пломб.

Цемент имеет высокую щелочность непосредственно после его замешивания со значением pH 11-12. Полагают, что именно это свойство цемента стимулирует способность пульпы зуба к отложению вторичного дентина. При наложении пасты на очаг микровскрытия пульпы, в ней наблюдается трехслойный некроз тканей толщиной около 1,5 мм, который в дальнейшем минерализуется, превращаясь в кальцинированную ткань.

По мере образования дентиноподобного слоя и снижения раздражающего воздействия на пульпу любого типа раздражителя, формирование вторичного дентина прекращается.

Цементы на основе оксида цинка

Используемые в стоматологии цементы на основе оксида цинка приготавливаются путем смешивания порошка и жидкости. Порошки являются основаниями, а жидкости — кислотами. При их смешивании идет кислотно-основная реакция по общей формуле:



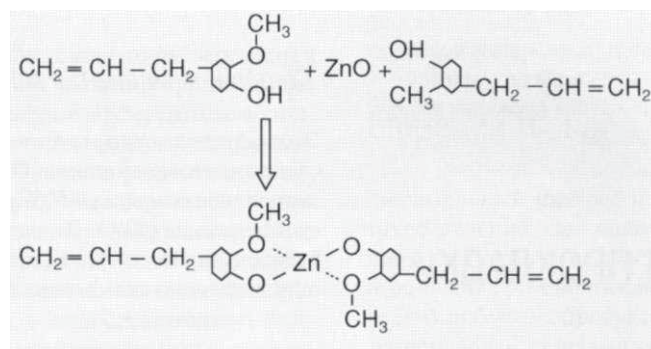


Рис. 2.4.1. Реакция образования хелатной связи между оксидом цинка и эвгенолом с образованием эвгенолята цинка

В пропорциональном отношении, в этих цементах преобладает порошок, и поэтому в конечном материале содержатся непрореагировавшие частицы порошка, удерживаемые в солевой матрице.

Цинк-оксид-эвгенольные цементы

Группа цинк-оксид-эвгенольных цементах представлена большим разнообразием составов для применения по соответствующим показаниям.

Немодифицированный цинк-оксид-эвгенольный цемент

Его выпускают в виде белого порошка, состоящего из оксида цинка и до 10% оксида магния, который смешивают с прозрачной жидкостью, представляющей собой эвгенол с оливковым или хлопковым маслом. Последние добавляют, чтобы смягчить вкус эвгенола и изменить вязкость жидкости.

Процесс отверждения

Цемент замешивают, добавляя порошок к жидкости небольшими порциями до получения плотной консистенции. Это должно занимать около одной минуты при соотношении порошок-жидкость примерно 3:1.

Первоначально оксид цинка абсорбирует некоторое количество эвгенола, который остается в поверхностном слое частиц порошка и реагирует с образованием аморфного эвгенолята цинка (Рис. 2.4.1). Он связывает частицы, непрореагировавшей порции порошка между собой. Для иницирования этой реак-

ции необходимы малые количества воды, которая затем становится побочным продуктом реакции отверждения. Отвержденный материал содержит непрореагировавший оксид цинка и эвгенол.

Материал выпускают двух типов — медленно и быстро твердеющие цементы. Медленно твердеющий цемент отверждается около 24 часов, а для быстрого требуется всего 5 минут. Время твердения зависит от природы порошка, размера его частиц и добавления таких ускорителей, как ацетат цинка или уксусная кислота.

Свойства

Отвержденный цемент имеет pH в интервале от 6,6 до 8,0, и он мало или совсем не влияет на пульпу при покрытии им дна полости. Присутствие свободного эвгенола обеспечивает антимикробный эффект для тканей пульпы и за счет этого снимаются болевые ощущения. Тем не менее, цемент не рекомендуется для использования при вскрытой пульповой камере, так как прямой контакт с ней может вызывать определенное раздражение.

Одним из основных недостатков цинк-оксид-эвгенольных цементах является их высокая растворимость в ротовой жидкости. Эвгенол постоянно высвобождается, и так как он растворяет материал, цемент постепенно разрушается. У него также слабые механические свойства — прочность на сжатие составляет всего только 15 МПа. Это в сочетании с высокой растворимостью делает его непригодным для применения в качестве основы и прокладки в полости. Известно, что эвгенол также замедляет отверждение полимеров, поэтому эвгенол-содержащие цементы не могут быть использованы при пломбировании зубов с восстановительными материалами на основе полимеров.

Применение

Медленно отверждающийся цемент обычно используется для заполнения корневого канала. Его различные модификации будут подробно представлены в главе 2.6. Быстро отверждающийся цемент в основном используют для периодонтальных повязок.

Модифицированный цинк-оксид-эвгенольный цемент

Для устранения некоторых недостатков обычного цинк-оксид-эвгенольного цемента были созданы и внедрены модифицированные составы этого материала, имеющие повышенную прочность на сжатие и пониженную растворимость. Модификации состояли в добавлении полимеров к порошку и/или к жидкости:

- 10% гидрогенизированной смолы или канифоли добавляют к порошку;
- полистирол или метилметакрилат, растворенные в жидкости цемента.

Свойства и применение

Добавленный полимер повышает предел прочности на сжатие до 40 МПа. Это достаточно высокий уровень для материала, который используют в качестве основы или прокладки. Его можно также использовать как временный пломбировочный материал, так как он менее растворим в полости рта, чем обычный цинк-оксид-эвгенольный цемент.

ЭБК цемент

Другой модификацией цинк-оксид-эвгенольного цемента является ЭБК цемент, который представляет собой комплект из белого порошка и розовой жидкости. Порошок состоит из оксида цинка (60–75%), спеченного кварца или глинозема (20–35%) и гидрогенизированной смолы или канифоли (6%). В жидкости — 37% эвгенола и 63% этоксибензойной кислоты (ЭБК). Компонент ЭБК стимулирует образование кристаллической структуры в цементе, которая придает большую прочность уже отвержденному материалу.

Свойства и применение

При использовании указанных выше добавок и модификаций удастся достичь значительного улучшения предела прочности на сжатие (60 МПа) и снижения растворимости. Это делает ЭБК цементы пригодными для прокладок и в качестве временных пломбировочных материалов.

Стеклоиономерные и модифицированные полимером стеклоиономерные прокладочные цементы

В последние годы концепция использования стеклоиономерных цемента в качестве прокладок для композитных реставраций приобрела широкое признание. Стеклоиономерная прокладка способна образовывать связь с дентином, а композит может быть связан со стеклоиономерным цементом и протравленной эмалью. Полагают, что способность этих цемента к выделению фторида обеспечивает дополнительную защиту эмали и дентина, которые прилежат к пломбе.

В настоящее время имеется широкий выбор стеклоиономерных прокладочных цемента. Их химические свойства подробно обсуждаются в главе 2.3. Все эти материалы являются рентгеноконтрастными, что особенно важно, когда их используют для пломбирования жевательных зубов. Предпринимаются попытки, сократить их рабочее время и время твердения для того, чтобы уменьшить время ожидания до внесения в полость пломбировочного материала. Медленное твердение можно считать отрицательным свойством прокладочных материалов, особенно при работе с композитами, требующими и без того больших временных затрат.

Большое значение имеет качество связи между стеклоиономерными цементами и композитами. Для прокладок, которые требуют протравливания стеклоиономерного материала фосфорной кислотой, чтобы получить прочную связь с композитным полимером, процесс протравливания должен продолжаться не более 20 секунд. Лучшие условия для протравливания создаются применением более вязкого травящего геля в шприце. Его нужно осторожно нанести на 20 секунд на поверхность эмали, после чего всю поверхность (включая и стеклоиономерный цемент) подвергают дополнительному травлению гелем в течение 20 секунд. Следует иметь в виду, что чрезмерное травление стеклоиономерного цемента может вызвать образование микроскопических трещин поверхности и проникновение в него кислоты, которую невозможно удалить при промывании полости. Это может приводить к повышению чувствительности пульпы и разрушению пломбы. Предпочтительней использовать полимер с низкой вязкостью для того, чтобы получить прочную связь между композитом и стеклоиономерным цементом.

Проблемы, связанные с избирательным травлением, можно полностью избежать, используя модифицированные полимером стеклоиономерные цементные прокладки, которые не требуют протравливания для достижения прочной связи с полимерными композитами. Типичные примеры такой продукции, выпускаемой в настоящее время, показаны ниже.

Продукция	Производитель
Vitrebond	3M Dental, Loughborough, Великобритания
Photak-bond	ESPE UK Ltd, Knutsford, Великобритания
Baseline VLC	Dentsply, Weybridge, Великобритания
Fujibond LC	GC UK Ltd, Newport Padnell, Великобритания

Преимущество этих материалов заключается в том, что они обеспечивают прочную адгезию между зубом и композитным полимером благодаря большей когезионной прочности по сравнению с ранее применявшимися стеклоиономерными цементными прокладками.

Полимеры, отверждаемые видимым светом

За последнее время на рынке появился целый ряд полимерных материалов для основ и прокладок, место которых среди материалов данного назначения еще не ясно. Предполагают, что по своим свойствам они будут похожи на светоотверждаемые материалы, с некоторым терапевтическим воздействием в результате высвобождения кальция и фторида.

Включенные в эту группу материалы — полимеры Бис-ГМА, содержащие гидроксид кальция, фосфиновые полимеры, содержащие стеланный наполнитель с высвобождающимся фторидом, а также полимеры Бис-ГМА с гидроксидом кальция и высвобождающее фторид стекла. Чем эти материалы отличаются от светоотверждаемых композитов (другим, чем природой наполнителя) еще не выяснено.

Поскольку наполнители покрыты полимерной оболочкой, их влияние на окружающие ткани остается дискуссионным вопросом, хотя полимеры могут быть достаточно проницаемыми, чтобы материал смог высвободить некоторое количество фторида и гидроксида кальция. Тем не менее, у этих материалов не были выявлены особые преимущества перед многими другими основами и прокладками.

ВЫБОР ПРОМЕЖУТОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Амальгамы

Выбор материала для прокладки до внесения амальгамовой пломбы зависит от глубины кариозной полости — малой, средней или большой.

Полости минимальной глубины

Для кариозных поражений такого типа полость должна быть отпрепарирована только на глубину, достаточную для заполнения соответствующей массой амальгамы. Не рекомендуется без достаточных показаний удалять здоровый дентин, в том числе и для создания места для помещения прокладочного материала, так как благодаря слою сохранившегося дентина нет угрозы термического раздражения пульпы. Не следует также вносить в полость излишнее количество прокладочного материала, так это приведет к уменьшению массы амальгамы, вследствие чего в пломбе могут появиться различного рода дефекты.

При мелких кариозных полостях защита пульпы необходима для предотвращения тока жидкости в дентинных канальцах, возникающего в результате окклюзионного давления, теплового расширения металла и проникновения микробов вниз по дентинным канальцам.

Для этой цели на всю поверхность дентина полость наносится тонким слоем лак, который эффективно герметизирует дентинные канальцы, предупреждая движение жидкости и снижая возможность появления микропроницаемости. И хотя лак будет постепенно растворяться (будучи толщиной всего несколько микронов), постепенное отложение продуктов коррозии амальгамы поможет герметизировать края и обеспечить противомикробный барьер.

Кариозные полости в дентине средней глубины

При распространении кариозного процесса глубже того уровня, который относят к минимальному, появляется угроза непосредственного температурного раздражения пульпы. Это особенно относится к воспаленной пульпе, порог температурного раздражения которой снижен.

При наличии кариозной полости нет необходимости стимулирования роста репаративного дентина, так как этот процесс уже происходил в ответ на кариозную атаку и даже при устранении прямого раздражителя пульпы. Хорошим выбором в такой ситуации является модифицированный цинк-оксид-эвгенольный цемент, так как эвгенол обладает успокаивающим действием на воспаленную пульпу и уничтожает любые остаточные бактерии в полости. Этот материал также обладает высокими теплоизоляционными свойствами. Далее наносится лак, так как прокладка не покрывает весь обработанный дентин.

Глубокий кариес

При опасности вскрытия пульпы целесообразно не удалять размягченный слой дентина способный к ре-

генерации. Как правило, этот слой довольно трудно удалить ручным инструментом. В этих случаях рекомендуется применять цемент из гидроксида кальция, которым покрывают самые глубокие участки полости. Этот цемент стимулирует образование вторичного дентина и реминерализацию инфицированного, но живого дентина. Затем полость заполняют цинк-оксид-эвгенольным цементом в качестве основы и покрывают изоляционным лаком.

Несмотря на все изложенное выше, применение прокладок под амальгаму стало предметом существенных разногласий. Еще в 1980 году Osborn высказался о том, что в основах и прокладках под амальгамовые пломбы нет необходимости. Кроме того, во многих исследованиях было отмечено, что вторичный кариес является основной причиной выпадения амальгамовых пломб. За последние годы распространенность кариеса зубов и характер его развития изменились в значительной степени. Это прежде всего связано с широким использованием фторидов в различных формах, и улучшением гигиены полости рта. Вторичный кариес в настоящее время по убеждению многих авторов практически не встречается у пациентов после пломбирования зубов с использованием высокомед-ных амальгам. Вполне вероятно, что применение этой амальгамы также способствовало снижению уровня распространенности кариеса зубов среди населения.

Композиты

Полностью отвержденный композит практически не обладает цитотоксичностью, а воспаление пульпы под пломбами из этих материалов, как правило, возникает из-за проникновения микроорганизмов и эндотоксинов. Для преодоления проблемы микропроницаемости было разработано несколько разновидностей адгезионной техники, три из которых применяются в настоящее время:

- кислотное протравливание эмали;
- основа из СИЦ/МПСИЦ;
- адгезивы для дентина.

Кислотное протравливание эмали обеспечивает хорошую краевую герметизацию, и сегодня оно является рутинной процедурой при использовании композитного полимерного пломбировочного материала. Для того чтобы избежать послеоперационной чувствительности, очень важно не только получить хорошую краевую герметизацию, но и обеспечить химическую связь пломбы со стенками и дном полости. Патологических изменений в пульпе, как правило, не отмечается при обеспечении надежной связи полимерного композита с дентином. Это можно достичь

при использовании стеклоиономерного цемента или модифицированного полимером стеклоиономерного цемента методом «сэндвич-техники» или применением адгезивов для дентина.

Восстановление режущего края резцов и фиссурные герметики

При необходимости восстановить небольшие дефекты эмали, например, при отколах угла режущего края передних зубов или при нанесении фиссурных герметиков, использование основ и прокладок не требуется. Обработка полости в этом случае ограничивается техникой кислотного протравливания эмали, которая полностью предупреждает возникновение краевой микропроницаемости и описана в начале этого раздела учебника.

Профилактическая полимерная пломба

При начальных кариозных поражениях, разрушающих эмаль зубов и затрагивающих поверхностный слой дентина, края пломбы находятся полностью в пределах эмали. Поэтому травление эмали обеспечит надежную краевую герметичность. В таких случаях нет необходимости защищать поверхность дентина от воздействия токсических веществ. А в связи с тем, что композит является хорошим теплоизолятором, не возникает и проблема термического раздражения пульпы. В отличие от эмали, дентин не рекомендуется обрабатывать фосфорной кислотой в качестве травящего раствора, так как при этом будет удален защитный смазанный слой, который образовался во время препарирования зуба, что снова приведет к открытию дентинных канальцев. Следствием этого является значительное увеличение проницаемости дентина. Поэтому разумно защитить поверхность дентина от воздействия кислоты. Для достижения этого существует несколько путей.

Лаки из природных смол и цинк-оксид-эвгенольный цемент *не могут* использоваться, так как они мешают отверждению композитного полимера. Для этой цели *рекомендуются* синтетические лаки (например, полистирольный лак). По завершении препарирования полости вся ее поверхность и эмаль на поверхности зуба вокруг покрываются тонким слоем лака. Затем по краю полости создается скос и только эта поверхность скоса остается открытой для травления кислотой. Однако, этот способ оставляет основную массу пломбы несвязанной с дентином. Поэтому существует другой вариант, предусматривающий использование стеклоиономерных цементов или модифицированных полимером стеклоиономерных цементных

прокладок, причем последний является более эффективным материалом, поскольку способен отверждаться «по команде» (светом). С улучшением адгезивов для дентина все большее число стоматологов применяют именно эти материалы. Подобно лакам они защищают дентин от воздействия кислоты, однако при этом обеспечивается связь пломбы с дентином. Таким образом полностью предупреждается возникновение микропроницаемости за счет связи материала с эмалью путем кислотного ее травления и связи с дентином с помощью дентиновых адгезивов. Другие типы адгезивов для дентина и механизм их действия будут подробно рассмотрены в разделе 2.5.

Кариес проксимальных и жевательных поверхностей

Большие размеры кариозных полостей и вероятность того, что не все края пломбы будут располагаться в пределах эмали, создают опасность возникновения микропроницаемости токсических агентов и воспаления пульпы. Обеспечение краевой герметичности становится еще более трудным, если край уходит под десну и распространяется на дентин корня.

И если техника кислотного травления для связи композитов с эмалью очень эффективна, то с дентином подобного соединения не получается. Поэтому будет неправильным полагаться лишь на адгезионную связь, обеспеченную препаратами для дентина, чтобы гарантировать герметичность всех краев пломбы. Однако следует иметь в виду, что микропроницаемость все же *будет происходить*. Это неизбежно. В таких ситуациях гидроксид кальция явится наилучшим прокладочным материалом. Его следует наносить лишь на небольшую часть дентина, оставляя открытой основную его поверхность для адгезионной связи.

Стеклоиономерные прокладочные материалы могут вызвать умеренное воспаление пульпы в результате нанесения их непосредственно после препарирования дентина. И хотя адгезионная связь с дентином ограничивает микропроницаемость, микробы были обнаружены в порах под пломбировочным материалом, так как он не обладает антибактериальным свойством. Поэтому разумно защитить любые участки, расположенные близко к пульпе, цементом с гидроксидом кальция до нанесения стеклоиономерной прокладки и композитного восстановительного материала.

Абразивные и эрозионные поражения

Поскольку этот тип поражения включает протяженные участки дентина, полимерный композит должен

быть связан с дентином посредством адгезива или стеклоиономерной цементной прокладки. При абразивных поражениях дентин остается обнаженным в течение продолжительного периода и это вызывает образование вторичного дентина, который защищает пульпу от внешних раздражителей. В этой ситуации используется метод сэндвича, когда стеклоиономерный цемент наносится непосредственно на дентин и затем покрывается полимерным композитом. До недавнего времени это было более эффективным средством связи полимерного композита с дентином, чем использование дентиновых адгезивов. Однако следует отметить, что быстрый прогресс отмечен и в совершенствовании этих адгезивов для дентина, так что следует регулярно анализировать новые данные по этой проблеме.

Стеклоиономерные цементы и модифицированные полимером стеклоиономерные цементы

Приведенные выше данные о прокладочных материалах, применимы и ко всему классу этих пломбировочных материалов. Прокладки для них вообще не требуется за исключением очень глубоких полостей с угрозой микровскрытия пульпы, а в этом случае может потребоваться цемент на основе гидроксида кальция (см. раздел 2.6.).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Fisher FJ, McCabe JF (1978) Calcium hydroxide base materials: an investigation into the relationship between chemical structure and antibacterial properties. Br Dent J 144: 341
- Hilton TJ (1996) Cavity sealers, liners and bases: current philosophies and indications for use. Oper Dent 21:4
- Mahler DB, Marantz RL (1980) Clinical assessments of dental amalgam restorations. Int Dent J 30: 327
- Oilo G (1984) Early erosion of dental cements. Scand J Dent Res 92: 539
- Osborne JW (1980) Dental amalgam: clinical behaviour up to eight years. Oper Dent 5: 9
- Smith DC (1971) Dental cements. Dent Clin North Am IS: 3
- Wilson AD (1978) The chemistry of dental cements. Chem Soc Rev 7: 265

Глава 2.5

АДГЕЗИВЫ ДЛЯ ЭМАЛИ И ДЕНТИНА

ВВЕДЕНИЕ

Создание класса адгезивов и адгезионных технологий в восстановительной стоматологии дало много преимуществ клинической практике, к которым можно отнести такие как:

- улучшение эстетики восстановления
- сохранение натуральных тканей зуба
- упрочнение ослабленной структуры зуба
- снижение краевой проницаемости
- снижение вероятности возникновения чувствительности пульпы
- расширение возможностей в восстановительной стоматологии.

В последние годы были разработаны и выпущены многочисленные и разнообразные адгезивы и адгезионные системы, многие из которых не смогли выдержать проверку временем. Такие адгезивы были не способны удовлетворить весьма серьезные требования, которые предъявлялись к ним как к адгезивам для стоматологии. Согласно этим требованиям стоматологические адгезивы должны:

- образовывать прочную адгезионную связь с эмалью и дентином;
- образовывать надежную адгезионную связь в короткие сроки и на продолжительное время;
- препятствовать проникновению бактерий;
- быть безопасными при использовании;
- быть простыми в применении.

К адгезионным системам, которые выдержали проверку временем, относятся:

- Адгезионные системы для эмали, включающие технику кислотного протравливания для микроме-

ханической связи полимеров с эмалью, которые широко используются сегодня при пломбировании полимерными композитами и компомерами передних и жевательных зубов, фиксации полимерными материалами мостовидных протезов, виниров и ортодонтических брекетов (скоб).

- Стеклоиономерные цементы и модифицированные полимером стеклоиономерные цементы с их способностью образовывать связь с эмалью и дентином используются в качестве прямых адгезивных реставраций, а также в качестве связанных с дентином основ под композитные пломбировочные материалы и фиксирующих цементов для непрямого восстановления.

Препараты для образования адгезионной связи с дентином имеют непростую историю. Многие из них появлялись и исчезали, но на каждой стадии своего развития их свойства совершенствовались. Можно считать, что некоторые из современных адгезивов для дентина, которые представлены на рынке, действительно выдержали испытание временем.

Вопрос о том, почему некоторые материалы и методы долго используются в клинической практике, а другие появляются, чтобы закончить свое существование, связан с конкретными требованиями, которым должны отвечать адгезивы, а именно — образовывать связь с различными материалами (например, композитами, металлами, керамикой), а также с эмалью и дентином.

Принципы адгезии обсуждались в разделе 1.10., а с адгезионными свойствами стеклоиономерных цементов мы имели дело в разделе 2.3. Поэтому в данной главе будут рассмотрены только методы образования связи композитов и полимеров с эмалью и дентином с применением препаратов, обеспечивающих адгезию к дентину.

Таблица 2.5.1 Типичный состав эмали и дентина

	Эмаль		Дентин	
	% масс.	% об.	% масс.	% об.
Органические вещества	1	2	20	30
Неорганические вещества	95	86	70	45
Вода	4	12	10	25

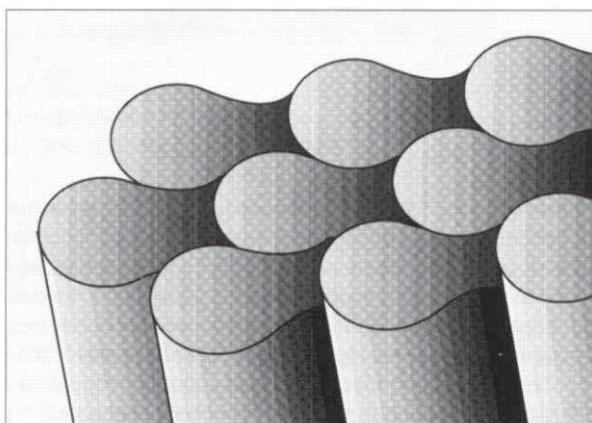


Рис. 2.5.1. Призматическая структура эмали

СВЯЗЬ С ЭМАЛЬЮ

Структура эмали

Эмаль является наиболее минерализованной тканью в человеческом организме и она уникальна в том смысле, что имеет внеклеточное происхождение. Зрелая эмаль зуба человека содержит 96% минералов, 1% органических веществ и 3% воды по массе (Таблица 2.5.1). Минеральная фаза состоит из миллионов мелких кристаллов гидроксиапатита с формулой $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, плотно упакованных в форме призм, соединенных в единую структуру органической матрицей. Благодаря ионному замещению (например, фосфата) апатит эмали по соотношению $\text{Ca} : \text{P}$ (1,6 : 1) не соответствует чистому апатиту (2:1).

Призмы гидроксиапатита удлиненные в форме стержней диаметром в пределах 5 мкм. В поперечном сечении они напоминают форму замочной скважины, с головкой и хвостом. Располагаются призмы перпендикулярно поверхности зуба (Рис. 2.5.1).

Кристаллы гидроксиапатита имеют уплощенную

гексагональную структуру (Рис. 2.5.2), затрудняющую совершенно плотную без пустот их упаковку. Пространства, остающиеся между кристаллами, заняты водой и органическим материалом. Большая часть воды прочно связана в структуре эмали и не легко удаляется при высушивании. Поверхностный слой эмали имеет тенденцию содержать больше неорганического материала, чем более глубокие слои, и защищен слоем пелликулы толщиной около 1 мкм.

Техника кислотного травления

Поверхность эмали имеет неоднородную структуру, которую можно видоизменить при нанесении на нее кислотных агентов. Это было впервые обнаружено Вуопосе в 1955 году. Он пришел к выводу, что при нанесении раствора фосфорной кислоты на поверхность эмали она становится более способна к адгезионному соединению с другими материалами. Именно

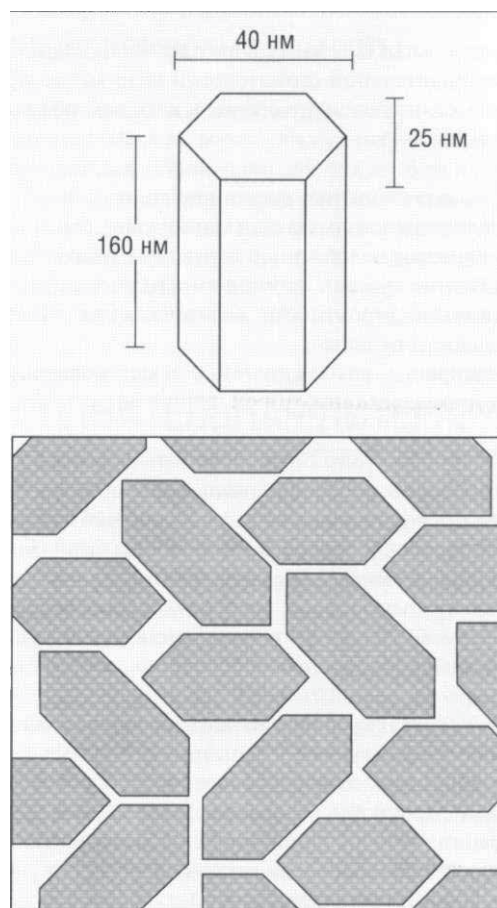


Рис. 2.5.2. Структура и упаковка кристаллов апатита эмали

в это время и была разработана техника кислотного травления для обеспечения связи композитных пломбировочных материалов с эмалью. Результатом кислотного травления является увеличение шероховатости поверхности эмали на микроскопическом уровне (Рис. 2.5.3) и повышение поверхностной энергии, улучшающей ее смачиваемость (см. ниже).

Основной недостаток композитов заключается в том, что сами они не обладают адгезионными свойствами по отношению к тканям зуба, поскольку полимеры неполярны. Модификация поверхности эмали кислотным протравливанием позволяет образоваться настолько тесной микромеханической связи между эмалью и полимерным компонентом композита, насколько удастся достичь межмолекулярного взаимодействия между ними.

Это открытие позволило создать широкую гамму стоматологических технологий, в числе которых — герметизация фиссур, непосредственное приклеивание ортодонтических брекетов, фиксация мостовидных протезов и тонких облицовок — виниров. Много исследований было посвящено изучению взаимодействия между протравленной эмалью и полимерами, благодаря которым в настоящее время техника кислотного травления является составной частью восстановления зубов с использованием композитов.

Как уже упоминалось, нанесение достаточно сильного кислотного раствора (такого, как фосфорная кислота) на эмаль зубов изменяет свойства ее поверхности. Это происходит двумя путями, а именно:

1. Процесс травления увеличивает шероховатость поверхности эмали. При нанесении на нее фосфорной кислоты инициируется кислотно-основная реакция, при которой гидроксилapatит переходит в раствор и, при этом могут развиваться различные изменения локального характера. В частности, отмечается растворение призм по периферии (Рис. 2.5.3) и в их центральной части. Кроме того, образуются участки беспризмной структуры эмали. Схематически модель травления показана на Рис. 2.5.4. Суммарный эффект указанных изменений поверхности эмали приведет к увеличению ее шероховатости и, соответственно, к увеличению площади адгезионного соединения. В этом случае появляется возможность образования связи с изменившейся структурой поверхности на основе микромеханического взаимного сцепления. Шероховатость поверхности обеспечивает дополнительное преимущество, состоящее в том, что увеличивается площадь для возможного соединения за счет механизмов химической адгезии, даже если только за счет вторичных химических связей.
2. Кислота обладает эффектом повышения поверхностной энергии эмали путем удаления загрязне-

ний с ее поверхности. Это обеспечивает лучшую смачиваемость эмали адгезивом (см. раздел 1.10.). Типичная величина поверхностного натяжения полимерного адгезива составляет 34-38 мДж/м². Необработанная эмаль имеет более низкую энергию по сравнению с этими значениями, и, таким образом, не создаются условия для хорошего смачивания. Обычно поверхность эмали покрыта слоем пелликулы, которая имеет крайне низкое значение поверхностной энергии (28 мДж/м²). Этот слой удаляют кислотой, и в результате, открывается подлежащая поверхность эмали с ее высокой энергией поверхности (42 мДж/м²). Пока эта поверхность, обладающая высокой энергией, будет оставаться сухой, полимер сможет хорошо соединяться с ней. Микромеханическое взаимное сцепление обеспечит прочную связь полимера с эмалью. Таким образом, по своей сути адгезия полимера к эмали, после ее кислотного травления, носит механический характер.

Клинические аспекты

Сочетание повышенной шероховатости поверхности и увеличенной способности к смачиванию ее полимером, вызванные кислотным протравливанием эмали, обеспечивают прочную ее связь с композитом. Однако, как и при любой кажущейся на первый взгляд простой технологии, могут допускаться ошибки при ее выполнении до тех пор, пока врач не станет строго выполнять все правила для обеспечения надежной связи. Различают несколько стадий для проведения кислотного протравливания, которые можно обозначить следующим образом:

- выбор пациента;
- очистка эмали;
- нанесение травящего состава.

Выбор пациента

Первое правило в достижении хорошей адгезивной связи состоит в том, что соответствующие поверхности должны быть свободными от загрязнений. При наличии на них микроскопических остатков воды или слюны, добиться получения прочной связи будет невозможно. Высокополярная природа поверхностных загрязнений не позволит неполярному полимеру тесно соприкасаться с поверхностью эмали.

Лучшим методом предупреждения загрязнения поверхности эмали является применение коффердама, а в тех случаях, когда коффердам использовать невозможно, применение адгезивных технологий для восстановления зубов вообще не рекомендуется.

Техника кислотного травления не рекомендуется



Рис. 2.5.3. СЭМ поверхности эмали после протравливания 35% раствором фосфорной кислоты в течение 40 с

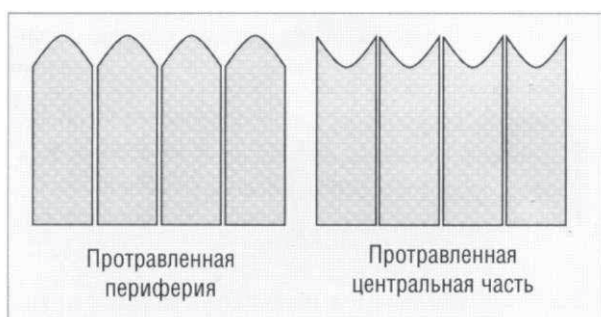


Рис. 2.5.4. Влияние фосфорной кислоты на эмаль с удалением периферической и центральной частей призм

также к использованию у пожилых и тяжело больных пациентов и у детей с повышенной эмоциональной чувствительностью.

Технику кислотного протравливания не следует пытаться проводить у пациентов, для которых эта процедура может занимать слишком много времени.

Очистка эмали

Как и с любыми другими адгезионными соединениями очень важно, чтобы поверхность эмали, покрытая слоем пелликулы и, возможно, зубным налетом была тщательно очищена до начала процесса травления.

Если этого не сделать, то полимер эффективно вступает в связь с загрязнениями, а не с эмалью. Очистку эмали лучше всего проводить взвесью пемзы и воды со щеткой примерно в течение 30 секунд. Следует избегать использования профилактических паст, рекомендованных различными производителями, поскольку они могут содержать в своем составе масла, которые остаются на поверхности эмали после чистки

и будут препятствовать смачиваемости поверхности эмали полимером.

Завершается процесс очистки тщательным промыванием водой и высушиванием участка травления эмали.

Нанесение травящего состава

Большое количество исследований было посвящено поиску и оценке наиболее эффективного метода протравливания поверхности эмали.

После высушивания поверхности эмали и надлежащего изолирования зуба от слюны, водный раствор фосфорной кислоты в качестве травящего состава наносится на эмаль ватным тампоном. Следует заметить, что между эффективностью протравливания и концентрацией фосфорной кислоты существует обратная зависимость. Высокие ее концентрации менее эффективны для получения требуемого характера травления. Оптимальными оказались концентрации в пределах 30-40%. Избыточно высокие концентрации фосфорной кислоты вызывают слабые изменения поверхности эмали, вероятно, потому, что недостаточное присутствие воды и быстрая ее реакция с побочными продуктами, замедляют скорость растворения минералов эмали. Поэтому, раствор фосфорной кислоты, поставляемый в наборе цинк-фосфатного цемента, не рекомендуется к использованию, так как он имеет чрезмерно высокую концентрацию кислоты (приблизительно 65%).

Важно, чтобы поверхность эмали не протиралась во время травления, так как эмалевые призмы, которые начинают выступать над поверхностью, очень хрупкие и могут ломаться при малейшей нагрузке. Протирающее движение приведет к разлому призм, а бороздки и трещины для образования полимерных тяжей будут закрыты их обломками.

Важно также чтобы остатки фосфорной кислоты и все продукты реакции, образовавшиеся во время процесса травления, были тщательно удалены. К сожалению, часто эта процедура выполняется небрежно, тогда как для полного вымывания кислоты требуется интенсивное орошение участка травления большим количеством воды. После этого необходимо высушивание (не менее 20 секунд) до получения абсолютно сухой поверхности. Если для изоляции зуба используются ватные тампоны, их следует заменить для обеспечения сухого поля.

Поскольку вода является высокополярным веществом, то неполярный полимер не соединится с влажной поверхностью эмали.

Удаление влаги при высушивании участка протравленной эмали увеличит смачиваемость поверхности полимером и позволит ему легко заполнять микропространства, образовавшиеся в процессе травления. Важно, чтобы воздушная струя пистолета, используемого для высушивания, не содержала масла и воды. Протравленная и высушенная эмаль должна иметь тускло-белый цвет, напоминающий иней.

Нанесение ненаполненных полимеров

Когда полимер наносят на сухую и хорошо протравленную поверхность эмали, он легко заполняет все неровности поверхности и образует полимерные тяжи, которые проникают в эмаль на глубину до 30 мкм. Это дает очень эффективную связь микромеханического взаимодействия.

Большинство специалистов рекомендуют наносить на поверхность эмали полимер с низкой вязкостью (т.е. либо ненаполненный Бис-ГМА, либо один из многих полимерных адгезивов для дентина) до внесения композита. Смысл применения такого промежуточного полимера-адгезива в том, что низкая вязкость адгезионного агента обеспечивает лучшее проникновение в микроскопические пространства протравленной эмали, чем это может быть достигнуто при прямом нанесении композита.

Смачиваемость эмали полимерным композитом и ненаполненным полимером низкой вязкости одинаково хорошая, но высокая вязкость композитов препятствует равномерному растеканию его по поверхности эмали. Кроме того, его высокая вязкость мешает образованию тяжей за счет затекания в микропространства эмали и вызывает образование воздушных включений. Это имеет двойное последствие: создаются зоны ингибирования процесса отверждения полимера и формируется пограничный дефект, который может быть причиной последующего разрушения связи.

Прочность связи или адгезионная прочность

При четком соблюдении техники травления эмали, обеспечивается прочная связь между эмалью и композитом.

Она настолько эффективна, что отделить полимер от эмали практически невозможно. Однако это не означает, что неудач, связанных проблемой связи эмали с пломбировочным материалом не бывает. При этом очень важно установить причины ее нарушения и таким образом определить наиболее слабое звено в адгезионном соединении.

Клиническое значение

Если нарушение связи произошло вдоль адгезионной границы между эмалью и полимером, то это указывает на загрязнение поверхности эмали до внесения полимера.

АДГЕЗИОННОЕ СОЕДИНЕНИЕ С ДЕНТИНОМ

Структура дентина

Дентин включает в себя примерно 70% неорганических веществ, 20% — органического материала и 10% воды (*Таблица 2.5.1*). Неорганический материал в основном представлен гидроксилатапатитом, органический — преимущественно коллагеном. Характерной особенностью дентина является наличие в нем дентинных канальцев, проходящих по всей его толще. Наличие этих канальцев делает дентин проницаемым для медикаментов, химических веществ и токсинов, которые могут достигать пульпы зуба и вызывать ее повреждения.

Неоднородный состав дентина делает его особенно трудным субстратом для образования адгезионной связи. Второй проблемой является различный уровень давления между пульпой и дентином на дне кариозной полости, вызывающий истечение жидкости из дентинных канальцев. Это обстоятельство делает невозможным добиться полного высушивания полости. С другой стороны, избыточное высушивание дентина может привести к необратимому повреждению пульпы.

При эрозивных поражениях, поверхностный слой дентина обычно склерозируется, нередко он покрыт зубным налетом, и, возможно, камнем. Важно, чтобы эти отложения были удалены до создания адгезионного соединения с дентином с помощью пемзы и воды. Кроме того, поверхность дентина может быть также покрыта слоем разрушенного дентина, известного под названием смазанного слоя (*Рис. 2.5.5*).

Смазанный слой состоит в основном из желатиноподобного коагулированного белка толщиной 0,5-5 мкм, как правило, загрязненного микроорганизмами, участвовавшими в кариозном процессе. Проблемы образования связи с дентином можно суммировать следующим образом:

- дентин является гидрофильным, в то время как большинство адгезивов — гидрофобны;

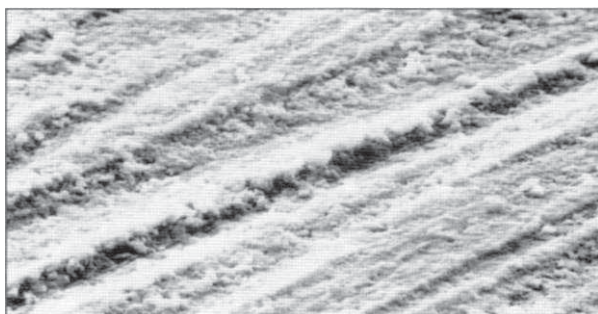


Рис. 2.5.5. СЭМ смазанного слоя дентина

- дентин является живой тканью;
- дентин содержит как неорганические, так и органические вещества;
- дентин покрыт смазанным слоем.

Компоненты адгезивов для дентина

Образование адгезионного соединения с дентином предполагает использование праймеров и связывающих веществ, как это обсуждалось в главе 1.10. Адгезионные системы для дентина содержат три важных компонента:

- праймер;
- связывающее вещество;
- герметик.

Однако в стоматологической литературе встречается название праймеры, которым обозначают *кондиционеры для дентина*, состоящие из набора кислот, с помощью которых модифицируют поверхность и свойства дентина. Связывающие вещества — это именно те компоненты, которые обеспечивают приклеивание или адгезию к дентину, и они известны в стоматологической литературе и в производстве под названием *праймеры*. Функция *герметика* — заполнять дентинные каналы и герметизировать поверхность дентина, создавая поверхностный слой, содержащий метакрилатные группы, который обеспечит связь с полимером композита. Этот компонент называют по-разному: клей, полимер или *адгезив*. Последний термин особенно вводит в заблуждение, так как на самом деле адгезию обеспечивает связывающее. Путаница в терминологии для различных компонентов адгезионных систем для дентина вносит дополнительные трудности для понимания других, часто используемых терминов. Поэтому, чтобы бо-

лее не усложнять эту проблему, в дальнейшем, при обсуждении этих препаратов мы будем использовать терминологию, которая наиболее часто используется в стоматологической литературе — дентинные кондиционеры, праймеры и герметики¹. Позже мы обсудим, возможные комбинации этих разных компонентов, облегчающих их использование в клинике.

Роль кондиционера, праймера и герметика для дентина

Кондиционер дентина

Основное назначение дентинных кондиционеров состоит в модификации смазанного слоя, образующегося на дентине в процессе препарирования полости или в результате использования абразивных паст. Одной из главных отличительных черт адгезионных систем для дентина является большое разнообразие кондиционеров, которые использовали в течение многих лет. Они включали малеиновую кислоту, ЭДТА, шавелевую, фосфорную и азотную кислоты. Все эти препараты являются кислотами, и они в различной степени, модифицировали смазанный слой дентина. Нанесение кислот на поверхность дентина вызывает кислотно-основную реакцию с гидроксилапатитом. Это приводит к его растворению, в результате чего открываются дентинные каналы, и образуется деминерализованный поверхностный слой дентина обычно глубиной 4 мкм (Рис. 2.5.6). Чем сильнее была кислота, тем более выражен получаемый эффект. Так, для ЭДТА, который обладает мягким кислотным действием, характерно только частичное раскрытие каналов (Рис. 2.5.7), в то время как при воздействии азотной кислоты, наблюдается их интенсивное раскрытие (Рис. 2.5.8). Этот эффект схематически представлен на поперечном срезе дентина на Рис. 2.5.9.

Некоторые из дентинных кондиционеров могут содержать в своем составе глутаровый альдегид, также предназначенный для модификации дентина. Он хорошо известен как сшивающий агент для коллагена и широко используется для дубления шкур в производстве кожи. Процесс поперечной сшивки создает более прочный дентинный субстрат, улучшая прочность и стабильность коллагеновой структуры. Существуют некоторые опасения при использовании глутарового альдегида, основанные на ряде наблюдений в других областях его применения, свидетельствовавших о тканевом некрозе.

¹ В отечественной литературе термин *герметик* применяется для обозначения материалов для изолирующих покрытий углублений фиссур поверхности жевательных зубов с целью профилактики кариеса. В адгезионных системах или наборах для дентина этот материал обычно называют *адгезив*.

Праймеры

Роль праймера состоит в его действии как адгезива в составе препаратов для соединения с дентином, так как он представляет средство, обеспечивающее соединение гидрофобных композитов и компомеров с гидрофильным дентином. Таким образом, праймеры действуют как посредники и состоят из бифункциональных мономеров, растворенных в соответствующем растворителе. Бифункциональный мономер фактически является модификатором, который способен соединяться с двумя различными материалами. Эта ситуация аналогична применению аппретов для обработки стеклянных наполнителей в композитах, где в качестве аппретов используется силан (см. главу ПО.). Общая формула модификатора в дентинных праймерах приведена ниже:

Метакрилатная группа (М) — Разделительная группа (S) — Реакционная группа (R)



Метакрилатная группа (М) способна взаимодействовать со связующим в полимерных композитах и образовывать прочную ковалентную связь. Другими словами, метакрилатная группа должна служить надежным средством для сополимеризации с мономерами композита.

Разделительная группа (S) должна обеспечивать необходимую гибкость молекулам аппрета, создавая условия для проявления химической активности реакционных групп. Если эта молекула слишком жесткая (из-за ограничений ее пространственного строения), у нее может отсутствовать способность реакционной группы найти наиболее выгодную конформацию для взаимодействия, что приведет в лучшем случае к нарушениям механизма связи, а в худшем к тому, что для связи будет доступно только ограниченное число мест.

Реакционные группы (R) являются подвесными или концевыми полярными группами. Ряд полярных функциональных групп приведен в Таблице 2.5.2. Полярность связи является следствием асимметричного распределения в ней электронов. Реакции между полярными молекулами происходят в результате действия сил притяжения между положительными и отрицательными их зарядами (см. раздел 1.3.). Таким образом, подвесные и концевые полярные группы в аппрете могут взаимодействовать с подобными полярными молекулами в дентине, такими как гидроксильные группы апатита и аминокислоты коллагена. Притяжение может носить чисто физический характер, но иногда оно приводит к образованию химической связи. Природа такой реакционной группы определяет с чем мо-



Рис. 2.5.6. Трансмиссионная электронная микроскопия дентина после аппликации азотнокислого праймера на его поверхность

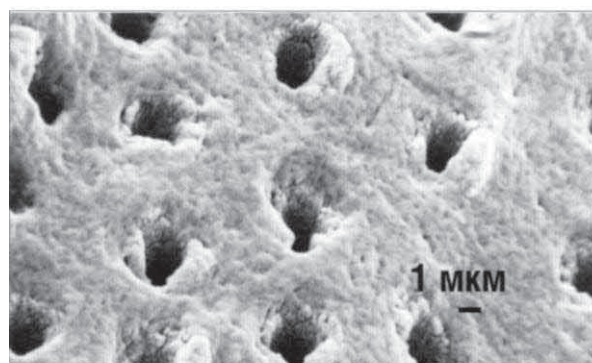


Рис. 2.5.7. СЭМ поверхности дентина после аппликации праймера на основе ЭДТА

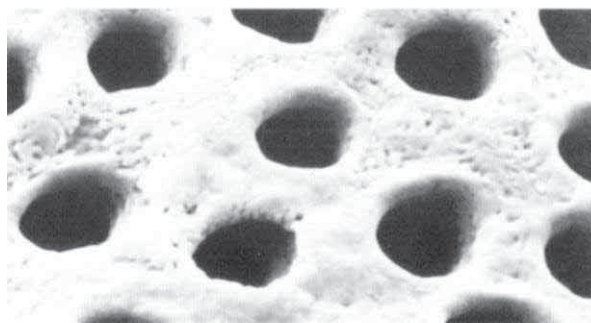


Рис. 2.5.8. СЭМ поверхности дентина после аппликации праймера на основе азотной кислоты

жет образовываться связь — с апатитом дентина или с коллагеном. В некоторых случаях могут быть вовлечены обе связи.

И хотя все аппреты, используемые в составе дентинных праймеров, содержат полярные реакционные группы, они могут меняться от одного препарата к другому. Все они предназначены для образования прочной связи с дентином, но производители и исследователи еще не нашли наилучший состав праймера.

В *Таблице 2.5.3* приведены примеры аппретов на основе гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА), наиболее часто применяющихся в составе праймеров.

ГЭМА способен проникать в деминерализованный дентин и образовывать связь с коллагеном путем взаимодействия с гидроксильными и аминогруппами коллагена. Действие связующего вещества в растворе праймера состоит в создании сетчатой надмолекулярной структуры переплетенных полигидроксиэтилметакрилата и коллагена (Рис. 2.5.10).

Очень важно, чтобы праймер был способен полностью проникать и насыщать деминерализованный слой коллагена. Если этого не происходит, тогда остается тонкий слой деминерализованного коллагена. Этот слой не будет упрочнен полимером и образуется слабая межфазная зона. Для того, чтобы достичь хорошей глубины проникновения, аппрет растворяют в этаноле или ацетоне. Эти растворители очень активно замещают воду по мере проникновения в деминерализованный дентин, увлекая с собой сам аппрет. Однако, важно, чтобы дентин не был избыточно деминерализован, так как глубина деминерализации может стать слишком большой для полного проникновения праймера.

Для насыщения деминерализованного дентина, важно, чтобы достаточное количество дентинного праймера было нанесено на его поверхность. Для этого могут потребоваться многослойные покрытия и достаточное время для проникновения и впитывания праймера. Следует также избегать избыточного давления струей воздуха, поскольку в данной ситуации требуется лишь нежное испарение растворителей.

Клиническое значение

Метод нанесения праймера определяет вероятность возникновения микропроницаемости.

Дентинный герметик

Первые дентинные герметики были простыми светочувствительными или двойного отверждения ненаполненными полимерными композициями на основе бис-ГМА или УДМА. И хотя аппликация такого ненаполненного полимера, как Бис-ГМА на протравленную кислотой поверхность дентина приводит к образованию полимерных тяжей, такая механическая связь, как было установлено, не давала необходимой прочности соединения полимера и дентина. Главное различие состоит в том, что в случае отсутствия праймера гидрофобный полимер будет плохо смачивать и растекаться на поверхности гидрофильного дентина. Действие праймера состоит в придании поверхности

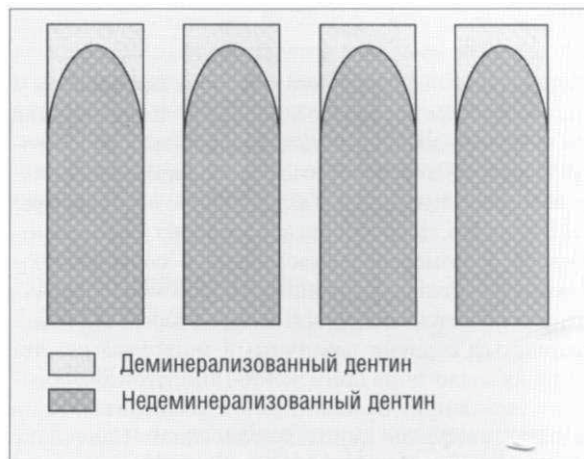


Рис. 2.5.9. Схема поперечного среза дентина после аппликации кислотного праймера

дентина гидрофобных свойств, тем самым, предупреждая отделение полимера от стенок дентинных канальцев в результате полимеризационной усадки и обеспечивая образование плотного удерживания в канальцах полимерных тяжей. Например, метакрилатные концевые группы праймера на основе ГЭМА могут образовывать связи с полимерным герметиком, когда его впоследствии наносят на подготовленную поверхность дентина.

Поверхность дентина, таким образом, тщательно запечатывают полимером, который связан с ним через праймер. А герметик, в свою очередь, теперь будет прочно связан с полимерным композитом. Полученный слой взаимопроникновения дентина и полимера обычно обозначают как *гибридную зону*, которая схематично представлена на Рис. 2.5.11.

Большинство последних составов дентинных герметиков представляют собой смесь Бис-ГМА и ГЭМА. Введение ГЭМА помогает улучшить смачивание герметиком поверхности дентина.

Несмотря на некоторую способность самого герметика проникать в дентинные канальцы и создавать этим дополнительную микромеханическую связь, прочность этой связи в конечном состоянии зависит от праймера.

Соединение с влажным дентином

Связывающий агент или аппрет, как компонент аппликационной системы для дентина, применяют в виде раствора в летучих растворителях — этаноле или аце-

тоне. Эти растворители способны очень активно замещать воду в дентине, и в процессе образования соединения они увлекают адгезив в слои дентина вместе с собой. Поэтому нет необходимости в избыточной дегидратации поверхности дентина, которая может оказаться пагубной для него. Чрезмерное высушивание дентина может привести к разрушению коллагена в деминерализованном слое, который соединится с минерализованным дентином с образованием плотной структуры, трудно проницаемой для праймера (Рис. 2.5.12). При избыточной дегидратации дентина, остатки коллагена могут восстанавливаться в присутствии воды.

В противоположность этому, если деминерализованный слой коллагена остается увлажненным, сохраняется его пористая структура, и праймер может легко проникать в этот слой, образуя межмолекулярную «переплетенную» связь (Рис. 2.5.13). Таким образом, требуется удалять только избыточную влажность поверхности. Однако инструкции производителей будут различаться в зависимости от состава праймера. Некоторые праймеры содержат воду в качестве носителя и в этом случае возможно, что деминерализованный коллаген после высушивания сможет повторно в достаточной степени увлажняться для того, чтобы праймер проник в коллагеновую структуру.

Клиническое значение

Эффективность праймера в адгезионных системах для дентина в образовании гибридной зоны зависит не только от применяемых бифункциональных мономеров и входящих в состав растворителей, но также и от содержания воды в дентине.

Техника тотального протравливания

В то время, когда впервые появились дентинные адгезионные системы и препараты, многие были серьезно озабочены травлением поверхности дентина. До разработки таких препаратов врачи-стоматологи нередко принимали пациентов с жалобами на повышенную чувствительность после протравливания эмали кислотой, которая попадала и на дентин. Полагали, что это было связано с гидродинамическим эффектом и возможным проникновением кислоты в пульпу. Поэтому было много возражений против протравливания дентина.

Разработка дентинных адгезивов обеспечила герметичное закрытие поверхности и позволила предупредить возникновение послеоперационной чувствительности. Это объясняется отсутствием гидродинамического эффекта при наличии связи

Таблица 2.5.2 Полярность функциональных групп на наиболее распространенных примерах

Тип соединения	Структура функциональной группы
Спиртовая группа	$\begin{array}{c} \text{d+} \\ \\ \text{---C---OH}^{\text{d-}} \\ \end{array}$
Аминная	$\begin{array}{c} \text{d+} \\ \\ \text{---C---NH}_2^{\text{d-}} \\ \end{array}$
Карбоксильная кислотная	$\begin{array}{c} \text{O}^{\text{d-}} \\ \\ \text{---C}^{\text{d+}} \\ \\ \text{OH}^{\text{d-}} \end{array}$
Альдегидная	$\begin{array}{c} \text{O}^{\text{d-}} \\ \\ \text{---C}^{\text{d+}} \\ \\ \text{H} \end{array}$

Таблица 2.5.3 Связующие вещества, используемые для адгезионного соединения с дентином

C=C(C)C(=O)OCCOP(=O)(O)Cc1ccccc1

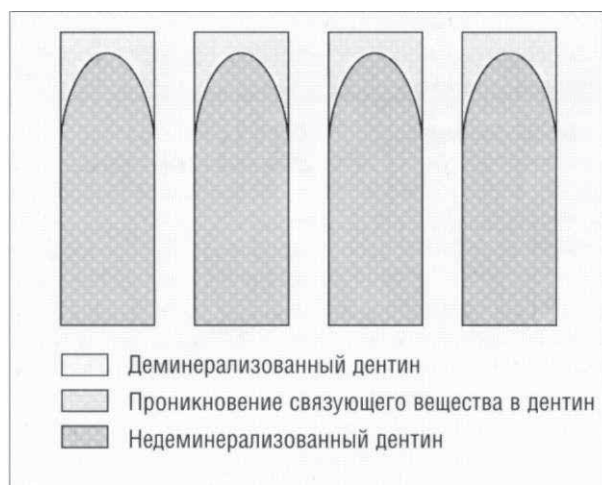


Рис. 2.5.10. Проникновение связующего вещества в деминерализованный дентин

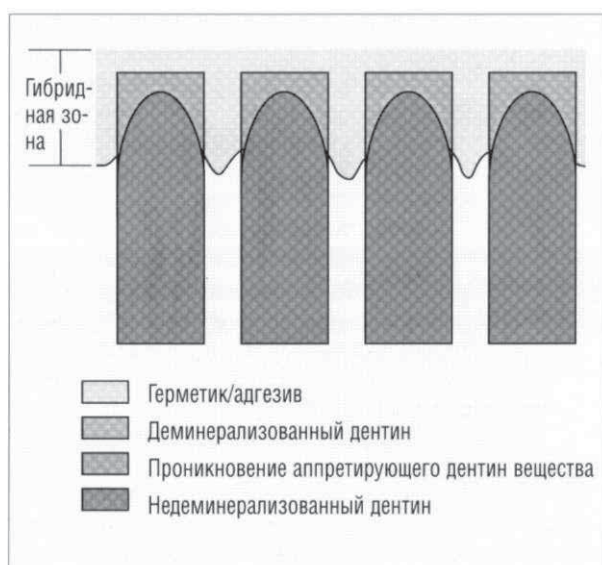


Рис. 2.5.11. Создание гибридной зоны с помощью дентинного адгезива

между дентином и пломбой. Постепенно стало ясным, что применение 35% раствора фосфорной кислоты приводило к минимальному ее проникновению в дентин (4-5 мкм), и мало вероятно, что кислота в таком случае могла достичь пульповой камеры. Была предложена раздельная техника протравливания, которая включала изолированное протравливание дентина фосфорной кислотой низкой концентрации или применение ЭДТА. Однако, процесс оказался сложным, требующим больших временных затрат. В конце концов, появилась концепция тотального протравливания, т.е. протравливание

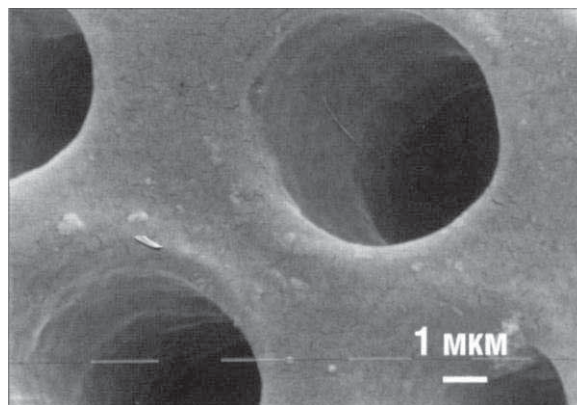


Рис. 2.5.12. Деминерализованная поверхность дентина после высушивания воздухом

как эмали, так и дентина одновременно в течение 20 секунд 35% раствором фосфорной кислоты. Эта процедура должна проводиться сразу же после завершения препарирования тканей зуба. Интактная эмаль, без препарирования, требует обычного способа травления.

Формы выпуска адгезионных систем для дентина

Трехстадийный процесс

При разработке некоторых из ранних вариантов дентинных адгезивов была поставлена цель образовать прямую связь адгезива со смазанным слоем дентина. Однако, представляя собой слой разрушенной дентинной ткани, этот слой оказался не подходящим субстратом для прямой связи с адгезивом. Первыми препаратами для соединения с дентином, показавшими эффективные результаты, были препараты, образующие гибридную зону в соединении, разработанные в середине 80-х годов. Они были в виде комплекта нескольких отдельных материалов, которые могли применяться по трехстадийной технологии (*трехстадийные системы*), состоящие из кондиционера дентина, праймера и дентинного герметика (адгезива), назначение и функции которых описаны выше. Примеры некоторых выпускающихся систем представлены в *Таблице 2.5.4*. Дентинным кондиционером обычно является 35% раствор фосфорной кислоты; праймером может быть либо однокомпонентный светоотверждаемый бифункциональный мономер в растворителе или смесь двух химически отверждаемых компонентов. Герметиком дентина может также быть однокомпонентный светоотверждаемый полимер или химически отверждаемый и, часто, двойного отверждения. Таким

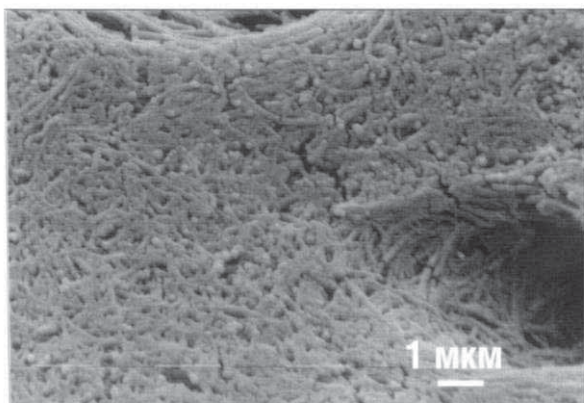


Рис. 2.5.13. Деминерализованная поверхность дентина, выдержанная во влажных условиях с целью предупреждения разрушения коллагеновой структуры

образом, в одной упаковке системы может быть пять шприцев/флаконов.

Сложность использования этих трехстадийных адгезионных систем обусловлена не только большим числом флаконов в одном наборе, которые легко можно перепутать, но и тем, что процедура требует до 8-10 различных манипуляций. Поэтому и врачи, и производители заинтересованы в системе, которая намного бы упростила процесс соединения восстановительных материалов с дентином.

Клиническое значение

Вполне логично предположить, что упрощение процесса создания связи с дентином приведет к получению более стабильных и надежных результатов при восстановлении зубов.

Разработка новых препаратов для соединения с дентином уже привела к выпуску широкого ассортимента адгезионных систем, с упрощенной процедурой применения и сохранением хорошей связи между дентином и восстановительными материалами. В результате появилось большое количество двухстадийных адгезионных систем для дентина.

Двухстадийный процесс

Как упомянуто выше, трехстадийные системы состояли из кондиционера, праймера и герметика. Снижение числа компонентов может быть достигнуто за счет совмещения их функций. Для этого было использовано два различных подхода. Были разработаны новые двухстадийные препараты, в которых комбинировали

в одном случае праймер и герметик (Таблица 2.5.5), а в другом — дентинный кондиционер с праймером (Таблица 2.5.6). Первый вариант часто называют дентинным адгезивом в одном флаконе, а второй — *самопротравливающим праймером*.

В однофлаконовых адгезионных системах манипуляция кислотного протравливания до пропитывания праймером/адгезивом выполняется по-прежнему отдельно. После кислотного травления было необходимо добиться одновременного проведения процесса гибридации деминерализованного дентина и герметичного запечатывания дентинных канальцев. Для того, чтобы достичь этого во многих однофлаконовых системах требуется многократные аппликации праймера/адгезива. Это обеспечит полное насыщение деминерализованного дентина смесью полимеров, которые находятся в праймере/адгезиве.

Клиническое значение

Снижение числа манипуляций для двухстадийных систем по сравнению с трехстадийными адгезионными препаратами для соединения с дентином оказалось не столь эффективным, как можно было ожидать

Преимущества однофлаконовых адгезионных систем заключаются в следующем:

- Практикующий врач-стоматолог работает лишь с одним флаконом, а не с множеством, использующихся при работе с трехстадийной системой;
- Не может быть ошибки в очередности использования компонентов.
- Легко проверить наличие всех компонентов препарата адгезионной системы.

Существует лишь одно противопоказание к использованию однофлаконовой системы, когда пучок света генерируемый аппаратом для светового отверждения не способен проникать в полном объеме, как, например, при фиксации полимером штифтов или использовании адгезива под амальгамовые пломбы.

Некоторые производители считают, что при пломбировании компомерами небольших полостей кислотное протравливание можно не проводить, а применять однофлаконовые адгезивы, нанося их непосредственно на эмаль и дентин. И хотя этот метод не повлияет на прочность связи компомера с дентином, связь с эмалью будет проблематична.

Известна по крайней мере одна стоматологическая фирма (Dentsply), которая выпустила двухстадийный дентинный кондиционер для использования с компомерами. Он состоял из водного раствора итаконовой и малеиновой кислот и требовал проведения

Таблица 2.5.4 Компоненты некоторых адгезионных систем для дентина для трехстадийного применения

Продукция	Стадия 1 Кондиционер дентина	Стадия 2 Праймер	Стадия 3 Герметик	Число манипуляций
Scotchbond Multipurpose (3M Dental)	35% H ₃ PO ₄	ПКК сополимер ГЭМА Вода	Бис-ГМА ГЭМА	7
Optibond FL (Kerr Corp.)	35% H ₃ PO ₄	ГФДМ ГЭМА Этанол	Бис-ГМА ГЭМА	8
All-Bond 2 (Bisco)	32% H ₃ PO ₄	Бут.1: НТГ-ГМА Ацетон, этанол, вода Бут. 2: БФДМ КХ, ацетон	Бис-ГМА УДМА ГЭМА	12

ПКК – поликарбоновая кислота; ГЭМА – гидроксиэтилметакрилат; ГФДМ – глицерофосфорной кислоты диметакрилат; НТГ-ГМА – n-толиглицин -глицидилметакрилат; КХ – камфорохинон; БФДМ – бифенилдиметакрилат.

малого числа манипуляций. Однако серьезную конкуренцию ему составили одностадийные адгезивы для компомеров. Кроме того, не совсем ясно, в каких случаях этот двухстадийный кондиционер может быть использован самостоятельно, а когда с кислотным кондиционером.

Механизм действия самопротравливающих праймеров основан на одновременном действии деминерализации и процесса проникновения праймера, и в результате такого взаимодействия образуется гибридный слой. Преимущество этих препаратов состоит в том, что при их использовании можно не проводить высушивания полости, отрицательно влияющее на состояние дентина. Аппликация на второй стадии ненаполненного(ых) полимера(ов) обеспечит герметичное запечатывание дентинных канальцев и образование поверхностного слоя с большим количеством реакционно способных метакрилатных групп.

Одностадийный процесс

Наипростейшим адгезивом будет такой адгезив, который можно применять всего в одну стадию. Производители еще не нашли способа объединить все необходимые компоненты в один флакон. Хотя это кажется логичным продолжением работ в данном направлении, но ограниченная совместимость компонентов не позволяет это осуществить. Наиболее близко разработчики подошли к созданию одностадийного варианта дентинного адгезива. Адгезив содержит два компонента, которые необходимо смешать перед

нанесением или аппликацией на поверхности эмали и дентина без предварительной обработки (Таблица 2.5.7). Процедура создания адгезионного соединения включает четыре этапа:

1. дозирование и смешивание двух компонентов;
2. аппликация на поверхность эмали и дентина;
3. высушивание;
4. отверждение светом.

Преимущество этого подхода не только в его простоте, но также и в том, что возможно он позволяет избежать нежелательного высушивания дентина.

Общим показанием для применения одностадийных дентинных адгезивов является их использование с компомерами и в тех местах, которые испытывают небольшие нагрузки, так как прочность их связи с эмалью и, в меньшей степени с дентином, не такая высокая, как получаемая с трех- или двухстадийными адгезионными системами.

Одностадийные препараты могут также быть использованы для устранения повышенной чувствительности с помощью простой аппликации на поверхность причинного зуба.

Читайте инструкции

Полная классификация адгезионных систем для соединения с дентином приведена в Таблице 2.5.8. Нужно подчеркнуть, что различные препараты имеют свои особенности, и некоторые указания в инструкциях по их применению могут также отличаться. Невозможно изложить все тонкости и нюансы требуемых манипуляций для каждого из них. Тем не менее, должно быть

ясно из приведенного выше описания препаратов для соединения с дентином, что не существует универсальной техники для образования связи с дентином, и каждая система имеет свою собственную уникальную технологию.

Клиническое значение

Крайне важно внимательно изучить инструкции по применению каждого индивидуального препарата для соединения с дентином, так как они существенно различаются между собой в зависимости от используемых компонентов и от того, в каком виде они представлены потребителю.

Выбор препарата

для соединения с дентином

Биосовместимость

При выполнении каждой манипуляции при лечении зуба необходимо предвидеть возможную реакцию со стороны пульпы и особенно при аппликации кислоты на поверхность дентина. Известно, что эффективность применения дентинных адгезивов зависит от их различной для каждого способности образовывать полимерные захваты-тяги для достижения связи с дентином. Потенциальной проблемой является тот факт, что под влиянием давления в пульпе вскрытие дентинных канальцев может вызвать поступление жидкости из них и ее подъем до поверхности дентина. Это может вызывать нарушение связи, так как жидкость препятствует проникновению адгезива в дентинные канальцы и адаптацию к поверхности дентина. Тщательное высушивание поверхности дентина до аппликации адгезива могло бы предупредить эту проблему, однако сама процедура воздействия струи воздуха на дентин может привести к появлению послеоперационной чувствительности пульпы и плохой адгезии материала.

Врачи-стоматологи с опасением отнеслись к применению адгезивных систем из-за открытия дентинных канальцев и последующего увеличения проницаемости дентина, о чем упомянуто выше. Сомнения высказывались и по поводу возможной ответной реакции пульпы на аппликацию кислот на поверхность дентина. В разделе 2.6. будут даны некоторые соображения по поводу прямого покрытия пульпы.

Пришеечные абразивные (клиновидные) дефекты у взрослых лиц сопровождаются образованием склерозированного высоко минерализованного дентина, который предотвращает проникновение раздражителей в пульпу зуба. Поэтому аппликация кислоты на

Таблица 2.5.5 Компоненты ряда двухстадийных препаратов для соединения с дентином, а также составов для адгезивов «в одном флаконе»

	Стадия 1	Стадия 2	Число
Продукция	Кондиционер дентина	Праймер/ герметик	манипуляций
Scotchbond	35% H_3PO_4	ПКК кополимер	7
One (3M Dental)		ГЭМА Бис-ГМА Этанол и вода	
Optibond FL Solo Plus (Kerr Corp.)	35% H_3PO_4	ГФДМ ГЭМА Бис-ГМА Этанол	5
One-Step (Bisco)	32% H_3PO_4	БФДМ ГЭМА Бис-ГМА Ацетон	8

Сокращения – см. таблицу 2.5.4.

такой дентин не вызовет угрозы раздражения пульпы. В случае кариозного поражения дентина, кажется, что ситуация изменится, но рядом исследований было показано, что дентинные адгезивы и связанные с ними кислотные праймеры и в этом случае не оказывают отрицательного действия на пульпу.

Таким образом, воспаление пульпы может происходить преимущественно при нарушении связи дентина и пломбировочного материала, в результате чего возможно проникновение в нее микроорганизмов. Возможность возникновения воспаления пульпы зависит от прочности и долговечности связи с дентином, насколько легко в клинических условиях можно образовать эту связь и от свойств применяемого пломбировочного материала. Препараты для адгезионного соединения с дентином сами по себе не обладают антимикробной активностью, хотя в некоторых случаях были попытки включить в их состав антибактериальные препараты.

Клиническое значение

Развитие проницаемости дентина и связанная с этим вероятность проникновения микробов в пульпу зуба зависит от прочности адгезионной связи пломбировочного материала и дентина.

При работе со всеми препаратами для адгезионного соединения с дентином следует избегать прямого контакта кожных покровов с жидкостью праймера/адгезива, так как регулярное их воздействие может приводить к развитию замедленной аллергической реакции или контактному дерматиту.

Прочность и долговечность связи с дентином

Разрыв адгезионной связи может иметь серьезные последствия, так как это способствует повторному внедрению микробов и органических остатков по краю полости. Это вызовет окрашивание краев пломбы и может привести к повышению чувствительности пульпы. Отсутствие адгезионной связи может привести просто к выпадению пломбы даже при наличии некоторых ретенционных пунктов.

Существует целый ряд потенциальных причин разрушения связи между пломбой и дентином, а именно:

- полимеризационная усадка;
- разные уровни теплового расширения и сжатия;
- внутренние напряжения от окклюзионной нагрузки;
- химическое воздействие, такое как гидролиз.

Возможные последствия полимеризационной усадки композитов были обсуждены в главе 2.2. В связи с тем, что для достижения максимальной прочности связи при использовании дентинных адгезивов потребуется около 24 часов, полимеризационная усадка может прервать возможность ее возникновения.

Клиническое значение

Пациентам следует рекомендовать избегать значительных жевательных нагрузок (приема твердой пищи) после пломбирования зубов в течение первых 24 часов.

Возможность разрыва связи пломбировочного материала из-за его полимеризационной усадки с денти-

Таблица 2.5.6 Компоненты двухстадийных адгезионных систем для дентина с вариантами самопротравливающих праймеров

Продукция	Стадия 1 Кондиционер дентина/праймер		Стадия 2 Праймер/герметик		Число манипуляций
Clearfil Liner Bond II (Kuraray Dental)	LB-Primer A:	Фенил-Р 5-NMCA КХ	LB-Bond:	MDP ГЭМА Бис-ГМА	7
	LB-Primer B:	ГЭМА Вода		Силанизированный коллоидальные кремниевые фотоинициаторы	
Clearfil SE Bond (Kuraray Dental)	SE-Primer:	МДР ГЭМА Гидрофильный диметакрилат КХ N,N-диэтанол р-толуидин Вода	SE-Bond:	MDP Бис-ГМА ГЭМА Гидрофильный диметакрилат КХ N,N-диэтанол р-толуидин Силанизированный коллоидальные кремниевые фотоинициаторы	6

Фенил-Р – 2-метакрилоилоксиэтил-фенилгидрофосфат; МДР – 10-метакрилоилокси метакрилат; 5-NMCA – п-метакрилоилокси- 5-аминосалицилат (также см. таблицу 2.5.4.)

Таблица 2.5.7 Компоненты выпускающихся одностадийных дентинных адгезионных препаратов (дентинных адгезивов)

<i>Продукция</i>	<i>Стадия 1</i>	
	<i>Дентинный кондиционер, праймер и герметик</i>	<i>Кол-во стадий</i>
Prompt-L-Pop (ESPE)	Часть 1: метакрирированные фосфаты, фотоинициаторы и стабилизаторы Часть 2: Фторидный комплекс, вода и стабилизаторы	4
F-2000 Primer/adhesive(3M)	Часть А: ГЭМА, Сополимер Vitrebond, вода, этанол, фотоинициатор Часть Б: Малеиновая кислота, вода	4

ном также зависит от формы полости. Это определяется так называемым С-фактором, который указывает на соотношение площади поверхности связи к площади свободной поверхности. Если размер свободной поверхности меньше площади поверхности границы раздела пломбы с дентином, то превалирует разрыв связи композит-дентин над сокращением пломбы. Это означает, что связь может быть достигнута только на плоской поверхности или в неглубоких полостях, и если она способна сопротивляться напряжениям, вызванным полимеризационной усадкой материала. Если бы возник такой случай восстановления, то бугорки жевательных зубов должны были бы деформироваться из-за вынужденной компенсации усадочных напряжений.

В случаях, когда имеются значительные поднутрения в области бугорков жевательных зубов, при наложении больших МОД пломб, может возникнуть разрыв в участках основания бугорков. Даже если этого не произошло, в коронке восстановленного зуба могут возникнуть большие напряжения, которые могут вызвать повышенную чувствительность пульпы.

При абразивных дефектах пришеечной области зубов действие эксцентрических или больших окклюзионных сил может вызывать разрыв связи пломбы и в конечном итоге ее выпадение. Для преодоления этой трудности было предложено применение пломбировочного материала с низким модулем упругости (нап-

ример, микронаполненного полимерного композита), так как предотвращает передачу напряжений границе раздела зуб-пломба.

Количество стадий при создании адгезионной связи

Если бы выбор дентинных адгезионных систем проводили, исходя из возможной сложности их применения, то одностадийным препаратам отдавали бы предпочтение. Однако малое число манипуляций необязательно означает, что они обладают лучшими функциональными свойствами.

Клиническое значение

Клиническая эффективность дентинных адгезионных препаратов с малым числом стадий или этапов применения требует дополнительной оценки.

В клинической практике встречаются ситуации, при которых применение некоторых адгезионных материалов для дентина нецелесообразно. Например, если полимерный адгезив светового отверждения используется при непрямом пломбировании вкладкой, он может нарушить посадку вкладки, так как полимер может отходить от стенок полости по линии внутренних углов. В таких ситуациях лучше применять препарат с двухкомпонентным праймером химического отверждения. Как упоминалось ранее, при отсутствии доступа света для отверждения материалов, (при фиксации полимерным цементом или адгезивом металлических штифтов и использовании адгезивов для амальгам), показано применение химически отверждаемого праймера.

Клиническая эффективность

Для пломбирования небольших полостей, края которых располагаются полностью в эмали, рекомендуется применять композиты с дентинными адгезивами с использованием методик, обеспечивающих наименьшую полимеризационную усадку. Для больших полостей, особенно, при распространении их под десну, восстановление прямым пломбированием композитами в сочетании с препаратами для адгезионного соединения с дентином противопоказано. В целом, проблеме усадки пломб в некоторой степени можно решать путем использования вкладок из композитных материалов. Однако остается проблема несоответствия коэффициентов расширения, поэтому предпочтительнее керамические вкладки, фиксируемые на полимерном цементе, так как в этом случае адгезионное соединение с дентином будет испытывать меньшие напряжения.

Таблица 2.5.8 Классификация препаратов для адгезионного соединения с дентином

Количество стадий/ Тип		Описание	Фирменное наименование
Три стадии	Тип 1	1. Аппликация и смывание травящего вещества для создания деминерализованного слоя дентина	All-Bond 2 (Bisco)
		2. Аппликация праймера	Optibond FL (Kerr)
		3. Аппликация герметика	Scotchbond Multipurpose (3M)
Две стадии	Тип 2	1. Аппликация и смывание травящего вещества для создания деминерализованного слоя дентина	Excite (Ivoclar/Vivadent)
			Gluma Comfort Bond (Heraeus Kulzer)
			One-Step (Bisco)
		2. Аппликация праймера и герметика в одном растворе	Optibond Solo Plus (Kerr)
			Prime&Bond NT (Dentsply)
Одна стадия	Тип 3	1. Аппликация самопротравливающего праймера	Scotchbond One (3M)
			Clearfill Liner Bond 2V (Kuraray Dental)
	Тип 4	2. Герметик наносится отдельно	Clearfill SE Bond (Kuraray Dental)
		1. Аппликация самопротравливающего праймера и герметика в одном растворе	One-Bond F (J.Morita)
			Prompt-L-Pop (ESPE)
			F-2000 primer/adhesive

Остается особый вопрос в применении новых двухстадийных и одностадийных адгезивов для дентина, который требует доказательств долговечности адгезионного соединения в клинических условиях, полученных с этими препаратами. К сожалению измерения адгезионной прочности при растяжении или сдвиге *in vitro*, как было показано, не дают прямых ответов на эффективность препаратов в клинике.

Существует альтернативный метод, заключающийся в использовании стеклоиономерных цемента в качестве адгезионно соединенной с дентином основы под композитные пломбы; в ряде клинических исследований было показано, что такой метод эффективен, несмотря на низкий показатель прочности адгезионной связи этих цемента с дентином.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Существует много различных дентинных адгезивов, и каждый из них обладает своими уникальными свойствами. Последнее поколение этих препаратов весьма перспективно, так как с их применением отсутствие механической ретенции уже не является ведущим фактором в случае неудачи; однако еще невозможно добиться надежной краевой герметизации с использованием адгезионных препаратов для дентина во всех клинических ситуациях.

Клиническое значение

Возможности применения в клинике адгезионных препаратов значительно расширились, это связано с большей уверенностью в успехе при работе с ними в клинике.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Armstrong SR, Keller JC, Boyer DB (2001) The influence of water storage and C-factor on the dentin—resin composite microtensile bond strength and debond pathway utilizing a filled and unfilled adhesive resin. *Dent Mater* 17: 268-276
- Bouillaguet S et al (2001) Bond strength of composite to dentin using conventional, one-step, and self-etching adhesive systems. *J Dent* 29: 55-61
- Choi KK, Condon JR, Ferracane JL (2000) The effect of adhesive thickness on polymerization contraction stress of composite. *J Dent Res* 79: 812-817
- Council for Dental Materials, Instruments and Equipment (1987) Dentine bonding systems: an update. *J Am Dent Assoc* 114: 91-95
- Davidson CL et al (1984) The competition between composite—dentin bond strength and the polymerization contraction stress. *J Dent Res* 63: 1396-1399

- Erickson RL (1992) Surface interactions of dentin adhesive materials. *Oper Dent* 5: 81-94
- Gwinnett AJ (1992) Moist versus dry dentin: its effect on shear bond strength. *Am J Dent* 5: 127-129
- Johnson GH, Powell LV, Gordon GE (1991) Dentin bonding systems: a review of current products and techniques. *J Am Dent Assoc* 122: 34-41
- Kanca J (1992) Resin bonding to wet substrate I. *Quintessence Int* 23: 39-41
- Moll K, Haller B (2000) Effect of intrinsic and extrinsic moisture on bond strength to dentine. *J Oral Rehabil* 27:150-165
- Nakabayashi N, Kojima K, Masuhara E (1982) The promotion of adhesion by the infiltration of monomers into tooth substrates. *J Biomed Mater Res* 16: 265-273
- Nakabayashi N, Watanabe A, Arao T (1998) A tensile test to facilitate identification of defects in dentine bonded specimens. *J Dent* 26: 379-385
- Pashley DH, Carvalho RM (1997) Dentine permeability and dentine adhesion. *J Dent* 25: 355-372
- Perdigao J et al (2000) New trends in dentin/enamel adhesion. *Am J Dent* 13: 25D-30D (special issue)
- Tay FR et al (2000) An ultrastructural study of the influence of acidity of self-etching primers and smear layer thickness on bonding to intact dentin. *J Adhesive Dent* 2:83-98
- Van Meerbeek B et al (1998) The clinical performance of adhesives. *J Dent* 26: 1-20
- Van Noort R et al (1989) A critique of bond strength measurements. *J Dent* 17: 61-67
- Watts A, Paterson RC (1991) A review of current proprietary bonding systems. *Restorative Dent Aug*: 56-61

Глава 2.6.

ЭНДОДОНТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

ВВЕДЕНИЕ

Эндодонтия имеет дело с морфологией, физиологией и патологией пульпы зуба и тканей, окружающих корень зуба. Эндодонтическое лечение направлено на сохранение зуба после повреждения пульпы и прилегающих околокорневых тканей. Лечение включает применение стоматологических материалов, в том числе для защитного покрытия вскрытой витальной пульпы, герметизации корневого канала после удаления пульпы, для лечения сильно разрушенного зуба после травмы, а также восстановления коронки зуба с помощью эндодонтических штифтов и культевых вкладок (Рис. 2.6.1).

ЗАЩИТНОЕ ПОКРЫТИЕ ВИТАЛЬНОЙ ПУЛЬПЫ

Различают две основных причины вскрытия пульпы, а именно:

- кариес зуба и патологическая стираемость тканей зуба;
- случайное вскрытие во время препарирования зуба и в результате травмы.

В обоих случаях требуется проведение корректирующего лечения для сохранения зуба. Характер этого лечения зависит от причины повреждения пульпы.

Изоляция пульпы

Еще в 1859 году сэр John Tomes заявил, что «лучше оставить слой пигментированного дентина для защиты пульпы, чем подвергаться риску принести в жертву зуб». На основании собственных наблюдений он пришел к выводу, что изменившийся в цвете и деминерализованный дентин может быть оставлен в глубоких полостях зуба под пломбой, и часто с удовлетворительными результатами. Это особенно эффективно, если подозревают наличие микровскрытий пульпы. Удаление такого дентина может привести к вскрытию пульпы, что приведет к ухудшению ситуации. Многими работами было показано, что деминерализованный, мало инфицированный дентин может подвергнуться реминерализации, как только источник инфекции будет устранен. Обнаружить деминерализованный дентин, который еще не поражен кариесом, можно при помощи красителей. Наложение соответствующего материал непосредственно на деминерализованный дентин обычно называют *непрямым покрытием пульпы* (НПП), хотя единого мнения по поводу клинической оценки этой манипуляции еще не существует. ~~Не~~ прямое покрытие направлено на сохранение витальности пульпы и, особенно в тех случаях, когда удаление всего пораженного кариесом дентина может приводить к ее вскрытию. Основным признаком невскрытой пульпы зуба — это отсутствие крови вблизи пульповой камеры. При обработке кариозной полости крайне важно, чтобы была удалена инфекция и приняты соответствующие меры, предотвращающие ее рецидив. Это может быть достигнуто пу-

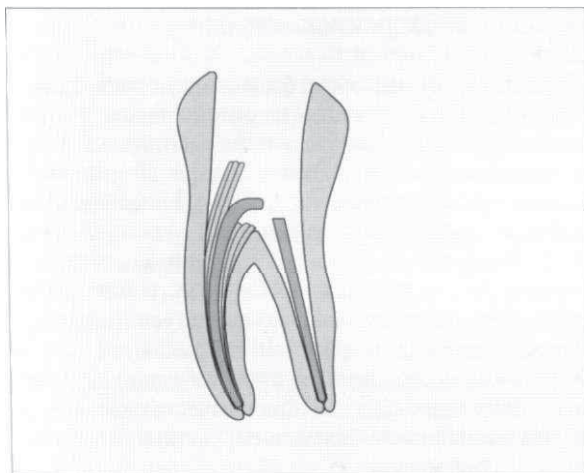


Рис. 2.6.1. Схематическое изображение зуба с запломбированными каналами

тем применением антибактериальной прокладки из гидроксида кальция или цинк-оксид-эвгенольного цемента, стимулирующей образование вторичного дентина. Разумеется, что полимерные композиты не должны накладываться непосредственно на прокладку с эвгенольной основой, так как она может нарушать процесс полимеризации.

С появлением адгезивных стоматологических материалов открылась новая возможность в лечении кариеса зубов — после внесения цемента с гидроксидом кальция накладывается адгезионная прокладка из стеклоиономерного или модифицированная полимером стеклоиономерного цемента. Альтернативой этому может быть применение полимерных композитов в сочетании с дентинными адгезивами. Цель этих инноваций заключается в создании противомикробного барьера в сочетании с высокоадгезивным герметиком, препятствующим проникновению бактерий в дентин и пульпу зуба, что способствует сохранению ее жизнедеятельности. Гидроксид кальция в этих случаях должен наноситься по возможности в минимальном количестве, с тем, чтобы как можно большая площадь дентина осталась доступной для последующей связи со стеклоиономерными цементами или полимерными композитами.

Сравнительно недавно был предложен метод прямого нанесения препаратов адгезионной системы для герметизации дентина путем создания гибридной зоны. Этим методом предупреждается появление повышенной чувствительности зуба и обеспечивается надежная защита от микробной инвазии. Однако много специалистов выступают против использования кислотного протравливания дентина вблизи от пульпы. В тоже время, имеются данные и о том, что кислота в таком случае прони-

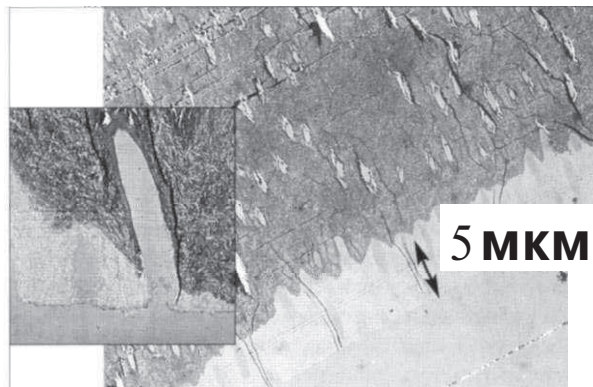


Рис. 2.6.2. Трансмиссионная электронная микроскопия участка зуба, показывающая глубину проникновения кислоты в дентин и большее увеличение зоны с дентинным каналцем при рассмотрении от непротравленного к протравленному дентину

кает на глубину всего лишь нескольких микрон, и это не может вызывать некротических изменений в пульпе зуба (Рис. 2.6.2). Что касается вопроса образования вторичного дентина, то все больше появляется в литературе сведений о том, что гидроксид кальция не единственный препарат, обладающий стимулирующим свойством.

Клиническое значение

Важнейшим свойством стоматологических материалов для непрямого защитного покрытия пульпы является их биосовместимость. При отсутствии микроорганизмов и блокировании микропроницаемости дентина эти материалы могут стимулировать образование вторичного дентина.

Прямое покрытие пульпы

Прямое покрытие пульпы — это повязка на вскрытую пульпу с целью сохранения ее жизнеспособности. Вскрытие пульпы может произойти при препарировании твердых тканей зуба или травме, и ее дальнейшее состояние будет зависеть от эффективности принятых мер по предупреждению попадания в нее бактерий. Несмотря на продолжающиеся дискуссии по вопросу сохранения пульпы, большинство специалистов полагают, что гидроксид кальция является одним из лучших препаратов для закрытия обнаженной пульпы.

Однако существует мнение, что успешное эндодонтическое лечение намного лучше непредсказуемых результатов лечения вскрытой пульпы путем защитного ее покрытия, которое может в

конечном итоге привести к ее резорбции, воспалению или некрозу. Тем не менее, у молодых лиц сохранение пульпы обеспечивает нормальное развитие зубов и не допускает их ослабления, которое может возникнуть в результате лечения корневых каналов.

Практика показывает, если прямое покрытие пульпы как метод лечения является сомнительным, то и спорным будет выбор подходящего материала для этой цели. По своему назначению материал для покрытия пульпы рассматривается, как раневая повязка на вскрытую пульпу. Такой материал либо пассивно отделяет пульпу от внешней среды, защищая от проникновения микробов, либо он вызывает определенные изменения в ней.

Существуют данные о том, что пульпа имеет способность защищать себя барьером из соединительной ткани, который со временем превращается в твердую ткань. Образованию твердой ткани предшествуют слабые раздражения пульпы, приводящие к поверхностному коагуляционному некрозу. Исходя из этого, материал для покрытия пульпы должен обладать следующими свойствами:

- стимулировать процесс биологического инкапсулирования в тканях пульпы, в результате которого образуется поверхностный минерализованный слой;
- не оказывать ни системного, ни локального побочного действия при сохранении пульпы;
- защитить пульпу от проникновения в нее микроорганизмов.

Другими словами материал для покрытия пульпы должен взаимодействовать с ней таким образом, чтобы инициировать образование твердой ткани и, когда этот процесс приостановился, сохранять свою защитную роль.

Если пульпа была вскрыта в результате кариозного процесса, процедура защитного покрытия пульпы противопоказана. Инфильтрация бактерий в пульпу является необратимым процессом и поэтому единственным решением в этом случае является полная пульпэктомия (удаление пульпы).

Материалы для покрытия пульпы

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. Однако в настоящее время предпочтение отдается препаратам для адгезионного соединения с дентином.

Цементы из гидроксида кальция

Первым видом препарата была жидкая паста гидроксида кальция, состоявшая из смеси гидроксида кальция и воды. С пастой было легче работать, если в нее добавляли метилцеллюлозу. В начале 60-х годов был создан цемент гидроксида кальция, способный отверждаться до твердого состояния. В этом цементе оксид кальция реагировал с салициловым эфиром в присутствии сульфонамидотолуольного пластификатора с образованием хелатных связей (см. раздел 2.4.). Такие твердеющие цементы выпускаются в виде комплекта, состоящего из двух или одной пасты, содержащих гидроксид кальция в качестве наполнителя в диметакрилатном связующем, полимеризующимся под действием света.

Проблема с неотверждающимися формами гидроксида кальция состояла в том, что они постепенно растворялись под пломбами, что ухудшало функциональное качество всего восстановления. Отверждающиеся цементы, обладающие более низкой растворимостью, стали все чаще использоваться в клинической практике. Нужно отметить, что при создании цемента гидроксида кальция перед производителем стояла нелегкая задача придать этому материалу сбалансированные свойства — обладать достаточно высокой растворимостью, необходимой для сохранения его терапевтического действия, и в то же время иметь устойчивые характеристики для противостояния растворению под пломбой. В литературе, однако, еще много дискуссий по вопросу о том, необходимо ли материалам для защитного покрытия пульпы обладать свойствами, стимулирующими образование вторичного дентина.

Как уже было отмечено ранее, при контакте с пульпой, паста вызывает некротические изменения в поверхностном слое пульпы (1,0-1,5 мм), который затем постепенно превращается в кальцифицированную ткань. Эксперименты с использованием радиоактивного кальция в составе пасты показали, что кальциевые соли, необходимые для минерализации дентинного мостика, поступают не из цемента, а из тканевых жидкостей пульпы. С образованием дентинподобного вещества, пульпа изолируется от источника раздражения, а формирование твердой ткани прекращается. Полагают, что высокое значение pH кальций-гидроксидного цемента вызывает такую реакцию пульпы, а также это тесно связано с его антимикробными свойствами.

Адгезионные системы для дентина

Дискуссии о применении адгезионных к дентину материалов в качестве препарата для прямого покрытия пульпы еще более противоречивы по сравнению с применением для этой цели препаратов гидроксида

кальция, и этот вопрос находится в стадии интенсивных исследований. Как было отмечено Stanley в 1998 г., результаты исследований последних лет по защитному покрытию пульпы весьма неоднородны, а иногда и некорректны, что снижает уверенность практикующих врачей в возможности применения этого метода лечения. Поэтому требуются дополнительные исследования для того, чтобы сделать определенное заключение по данному вопросу. При вскрытой пульпе очень важно достичь гемостаза, для чего рекомендуется использование слабого раствора гипохлорита натрия (1% или менее). Если кровотечение не останавливается в течение одной минуты, то показано эндодонтическое лечение.

Неясным и дискуссионным остается вопрос о возможности непосредственного нанесения дентинного адгезива с применением тотального протравливания дентина, и он требует дополнительных исследований. Как сообщают некоторые авторы, определенный успех был достигнут при прямом покрытии пульпы такими препаратами без кислотного протравливания, или адгезивами, не требующими этой стадии, (самопротравливающие праймеры), и, несмотря на то, что фосфорная кислота может действовать как эффективный гемостатик. Однако результаты, полученные отдельными специалистами, еще не могут служить обоснованием для обобщающей рекомендации по этой проблеме. Поэтому неудивительно, что большая часть врачей стоматологов продолжает использовать гидроксид кальция до нанесения дентинного адгезива.

Неудачи после прямого покрытия пульпы

Неудачи после прямого покрытия пульпы могут возникать по следующим причинам:

1. *Хроническое воспаление пульпы.* При воспалении ее заживление невозможно, в этих случаях показана полная пульпэктомия.
2. *Экстрапульпарный сгусток крови.* Такой кровяной сгусток предупреждает контакт здоровой ткани пульпы с цементом и препятствует процессу заживления раны.
3. *Некачественное пломбирование.* Если пломба не обеспечивает герметизации, проникновение бактерий приведет к ее разрушению.

Клиническое значение

Долгосрочный успех прямого покрытия пульпы зависит не только от реакций, вызываемых в ней самим материалом, но и от возможности врача-стоматолога предупредить возникновение микропроницаемости и обеспечить сохранение герметичности краевого прилегания.

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПЛОМБИРОВАНИЯ КОРНЕВЫХ КАНАЛОВ

Задачами современного неоперативного эндодонтического лечения являются:

- Обеспечить чистоту корневого канала. Цель состоит в снижении числа бактерий до непатогенного уровня.
- Обеспечить «апикальную герметизацию». Это предупреждает поступление жидкостей, которые могут стать питательной средой для микроорганизмов, а также выход токсических веществ из канала и их поступление в периапикальные ткани.
- Обеспечить «коронковую герметизацию». Она предупреждает повторное попадание микроорганизмов из полости рта.

Обтурационные штифты

Гуттаперча (ГП)

Гуттаперча представляет собой каучук, собираемый с деревьев вида *Taban*. Она была введена в Соединенном Королевстве в 1843 году и с тех пор используется в эндодонтии более ста лет. Каучук представляет собой полимеры изопрена (2-метил-1,3-бутадиен), а изопрен имеет пространственные изомеры и может иметь различную структуру, несмотря на один и тот же состав (Рис. 2.6.3). Если группа CH_3 и атом Н располагаются с одной и той же стороны изопренового изомера, он называется г^с-структурой, а получаемый полимер — (<ис-изопреном, известный также под названием *натуральный каучук*). Если группа CH_3 и атом Н располагаются на противоположных сторонах изопренового изомера, он называется т^{ад}-с-структурой, а производный полимер — т^{анс}-изопреном и известен под названием *гуттаперча* (Рис. 2.6.4). Различные конфигурации полимера в значительной мере определяют их свойства. В «мс-форме атом водорода и металльная группа препятствуют плотной упаковке, поэтому природный каучук аморфен, мягок и высоко эластичен, в то время как гуттаперча кристаллизуется (до 60% кристаллической формы), образуя твердый и жесткий полимер.

Природные каучуки, мягкие и липкие, превращаются в твердый материал после *вулканизации*, которая была открыта Charles Goodyear в 1839 году (см. раздел 1.2.). Вулканизация включает нагревание полимера в присутствии серы в количестве нескольких массовых процентов. Отверждение происходит из-за

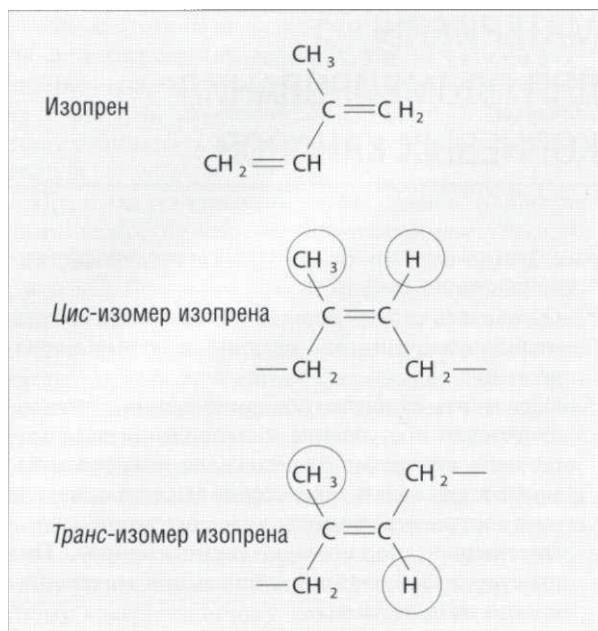


Рис. 2.6.3. Структура изопрена, цис-изомера и транс-изомера изопрена, на которых основаны природный каучук и гуттаперча

образования серных мостиков или поперечных связей между цепочками полимера, не давая молекулам полимера скользить друг относительно друга. Поперечно-сшитый каучук используют для производства резиновых коффердамов и перчаток.

Гуттаперча является термопластическим материалом, который размягчается при 60-65°C и расплавляется при температуре около 100°C, поэтому ее нельзя стерилизовать нагреванием. При необходимости дезинфекция может быть осуществлена в 5 % растворе гипохлорита натрия. Использование таких растворителей, как ацетона и спирта, следует избегать, поскольку они абсорбируются гуттаперчей, вызывая ее набухание, а затем после испарения гуттаперча возвращается к исходному состоянию, что приведет к нарушению герметичности закрытия апикального отверстия. При воздействии светом гуттаперча окисляется и становится хрупкой. Поэтому важно проверить эластичность штифтов до их применения.

Гуттаперча может принимать две различные структурные формы. При высокой температуре цепочки гуттаперчи принимают вытянутую форму, которая может быть сохранена при быстром охлаждении, так что она образует кристаллическую В-фазу, в то время как при более медленном охлаждении образуется более плотная а-фаза (Рис. 2.6.4). Гуттаперча а-фазы имеет лучшие термопластические характеристики, и поэтому ее предпочитают уплотнять в корневом канале в

размягченном горячем состоянии. Эта методика была впервые разработана в 1978 году. В дальнейшем она была модернизирована путем использования пластмассовых носителей-стержней (Thermofil) и инъекционных пистолетов (Obtura) для введения размягченной гуттаперчи. Однако при широком апикальном отверстии имеется опасность выхода материала за верхушку корня.

Альтернативный подход состоит в растворении гуттаперчи в хлороформе или ксилоле. Он размягчает ее и обеспечивает плотное прилегание к стенкам канала, повторяя его анатомическую форму. Однако размерная стабильность материала может нарушаться по окончании испарения растворителя, кроме того, имеются опасения, связанные с возможным цитотоксическим эффектом растворителей.

Основной формой использования гуттаперчи являются гуттаперчевые штифты или obturators, которые размягчаются, компактно уплотняются при горячей вертикальной и латеральной конденсации. Состав гуттаперчевых штифтов, выпускаемых различными производителями не одинаков, наиболее типичные их варианты приведены в Таблице 2.6.1. Дополнительные ингредиенты вводятся для устранения присущей каучуку хрупкости и для придания рентгеноконтрастности.

Металлические штифты

Металлы, включая золото, олово, свинец, медную амальгаму и серебро продолжительное время использовали в качестве материалов для пломбирования корневых каналов. Одно время чаще всего использовались серебряные штифты из-за своего бактерицидного действия. Серебро более жесткий и неподатливый материал, чем гуттаперча, и оно использовалось при затрудненном доступе для инструментальной обработки корневого канала. К сожалению, жесткость серебра делает невозможным его плотное прилегание к стенкам канала и поэтому основная роль принадлежит цементам, используемым для герметизации. Другие недостатки серебряных штифтов — это их тенденция к коррозии, приводящей

Таблица 2.6.1 Состав гуттаперчевых штифтов

Компонент	Количество, %	Целевое назначение
Гуттаперча	19-22	Смола
Оксид цинка	59-75	Наполнитель
Соли тяжелых металлов	1-17	Для рентгеноконтрастности
Воск или смола	1-4	Пластификатор

к апикальному окрашиванию мягких тканей, кроме того, их трудно удалять при повторном лечении. Однако коррозию может предупреждать покрытием штифта герметиком в пределах корневого канала, таким образом, он будет со всех сторон окружен герметизирующим цементом.

Акриловые или титановые штифты, которые сегодня заменили серебряные штифты, коррозии не поддаются.

ЦЕМЕНТЫ ДЛЯ ГЕРМЕТИЗАЦИИ КОРНЕВОГО КАНАЛА

Герметик или уплотнитель для корневого канала должен обладать следующими свойствами:

- легкость в использовании;
- отсутствие воздушных пузырьков и гомогенность при смешивании;
- растекание до толщины тонкой пленки;
- быть не растворимым;
- хорошо прилегать к стенке канала;
- обеспечивать рентгеноконтрастность;
- быть биосовместимым;
- обладать бактерицидностью или, по крайней мере, бактериостатичностью;
- при необходимости легко удаляться из канала.

Общепризнанно, что гуттаперчевые штифты используются в сочетании с цементом, который необходим для заполнения пространств между штифтом и стенкой корневого канала, предупреждая, таким образом, проникновение микроорганизмов. Он также смазывает штифты в процессе их уплотнения, заполняя неровности канала и боковые каналы.

Использование цемента для герметизации корневого канала без obturating штифтов не рекомендуется. При внесении цемента в канал большой массой, они подвергаются более интенсивному растворению и дают избыточную усадку при отверждении. В дополнение к этому, довольно трудно определить адекватное заполнение канала, к тому же существует опасность выхода цемента за верхушку корня в окружающие ткани.

В настоящее время принято считать, что заполнение канала цементом не может гарантировать от проницаемости тканей зуба, и поэтому основное внимание уделяется приданию этим материалам противомикробных свойств.

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

- цинк-оксид-эвгенольные цементы (например, Tubliseal, Kerr);

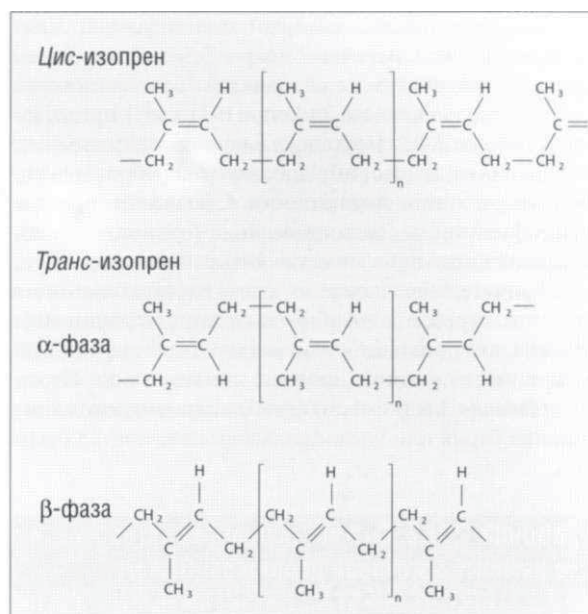


Рис. 2.6.4. Структура цис-изопрена (натуральный каучук) и α-фазы и β-фазы транс-изопрена (гуттаперча)

- 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).

Ниже приводится краткое описание составов наиболее широко применяемых цинк-оксид-эвгенольных цемента, затем обсуждаются некоторые их свойства и, наконец, подводится итог их клинического применения.

Цементы на цинк-оксид-эвгенольной основе

Существует много цемента на основе оксида цинка, используемых с эвгенолом, которые модифицируют различными добавками, чтобы придать свойства, необходимые для герметизации корневых каналов (см. раздел 2.4.). 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. Полный перечень ингредиентов, одного из широко употребляемых материалов (основанного на составе, предложенном Rickert в 1931 году) представлен в *Таблице 2.6.2*. 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. В герметизирующем цементе или герметике Grossman (*Таблица 2.6.3*) вместо серебра используются соединения бария или висмута.

Таблица 2.6.2 Состав цинк-оксид-эвгенольный цемента на основе рецептуры Rickert

Порошок	%	Жидкость	%
Оксид цинка	34-41	Гвоздичное масло	78-80
Серебро	25-30	Канадский бальзам	20-22
Смола живицы	16-30		
Диметилйодид	11-13		

Таблица 2.6.3 Состав герметика Grossman

Порошок	%	Жидкость	%
Оксид цинка	42	Эвгенол	100
Смола Staybelite	27		
Основная углекислая соль висмута	15		
Сульфат бария	15		
Борат натрия	1		

Таблица 2.6.4 Состав герметика Tubliseal (Kerr Mf. Co., США)

Основа	%	Катализатор
Оксид цинка	57-59	Эвгенол
Смола живицы	18-21	Полимеризованная смола
Триоксид висмута	7,5	Аннидалин
Йодид тимолола	3-5	
Масла и воски	10	

Размер частиц в приведенных выше составах достаточно большой, что обуславливает песочную консистенцию смеси, и особенно если тщательно не перемешивать шпателем. Для преодоления этого недостатка были разработаны системы паста-паста, которые стали пользоваться большим спросом. Типичный состав такого цемента для корневых канатов представлен в *Таблице 2.6.4*.

Полимеры

Преимущество полимерных систем заключается в том, что путем изменения химического состава этих материалов можно легко добиться короткого времени отверждения и в то же время сохранить достаточно продолжительное рабочее время. Эти материалы не содержат грубых частиц и, следовательно, имеют однородную консистенцию.

Из использующихся в настоящее время материалов достаточно продолжительное рабочее время имеют две полимерные системы: эпоксиаминный полимер (АН Plus, Dentsply De Trey, Германия) и поливиниловый полимер (Diaket, ESPE, Германия). Обе эти системы имеют очень сложный состав. В *Таблице 2.6.5* приведена композиция АН Plus. Этот материал отверждается по реакции полиприсоединения после смешивания двух паст. Диэпоксид, диглинидиловый эфир бисфенола-А и амин, либо 1-адамантанамин, либо N'-дибензил-5-оксанонан-диамин-1,9, реагируют с образованием олигомеров с эпокси- и аминными концевыми группами, которые затем могут реагировать с другими мономерами или олигомерами, как это показано в упрощенном виде на Рис. 2.6.5. Это дает очень эластичный термопластичный полимер высокой размерной стабильности, который все же подвержен полимеризационной усадке. Реакция полимеризации по механизму полиприсоединения протекает в течение нескольких часов, что обеспечивает продолжительное рабочее время. Рентгеноконтрастные наполнители обнаруживаются даже при тонком слое наносимого материала. Вязкость регулируется количеством (более 76 масс.%) и типом наполнителя. При среднем размере частиц наполнителя (менее 10 мкм) обеспечивается заполнение канала! очень тонким слоем и однородной консистенцией. Главной проблемой этих полимеров является высокий уровень полимеризационной усадки, что может нарушать герметизацию апикального отверстия.

Цемент,, содержав гидроксид кальция

Цементы, содержащие гидроксид кальция, представлены в форме основной пасты и пасты-катализатора

которые смешивают в одинаковых количествах. Они содержат полимер, подобный тому, который используется в композитах в форме паста-паста, при добавлении гидроксида кальция в качестве наполнителя вместо обычного стеклянного. Состав одного из этих материалов представлен в *Таблице 2.6.6*. Однако в литературе еще недостаточно сведений об их клинической эффективности. Известно, что у этих биосовместимых материалов продолжительное рабочее время, высоко щелочная среда, которая ингибирует жизнедеятельность микроорганизмов. В числе недостатков — высокая растворимость, что может обусловить появление микропроницаемости.

Стеклоиономерные цементы

Стеклоиономерные цементы состоят из фторалюмосиликатного стекла, которое реагирует с поликарбоновой кислотой. Поскольку они дают малую усадку при отверждении и обладают уникальной способностью к адгезионному соединению с дентином и эмалью, эти материалы являются хорошими obturаторами корневых каналов. Вызывает удивление, что лишь в начале 90-х годов был разработан специальный стеклоиономерный цемент для заполнения корневых каналов. Для этого были модифицированы стеклоиономерные цементы, предназначенные для пломб и прокладок, для придания им ряда новых свойств. В итоге был получен материал с удлинённым рабочим временем, его легко стало вводить в корневой канал, улучшилось прилегание к стенке корневого канала, обеспечено получение малой толщины слоя цемента, и его рентгеноконтрастность. Эти проблемы были решены путем снижения размера частиц стекла (менее, чем 25 мкм) и введением рентгеноконтрастного вещества. В клинике этот материал показал обнадеживающие результаты. Однако его рабочее время еще остается не совсем удовлетворительным, а перепломбирование канала осложнены высокой твердостью материала по сравнению с другими obturаторами корневых каналов.

Полидиметилсилоксаны

Этот герметик для корневых каналов представляет собой модифицированный состав поливинилсилоксановых оттисковых материалов, отверждаемых по реакции полиприсоединения, включающий полидиметилсилоксан, силиконовое масло, масляное производное парафинового ряда, платиновый катализатор и двуоксид циркония (см. раздел 2.7. о деталях химической реакции отверждения). Небольшой размер частиц наполнителя обеспечивает материалу оп-

тимальную текучесть и возможность получения толщины пленки в пределах 5 мкм. Благодаря этим свойствам материал заполняет мелкие трещины и микроканальцы. Подобно оттисковым материалам, герметик для корневых каналов не растворим, сохраняет свои размеры и обладает высокой биосовместимостью. Однако он не способен образовывать связь с дентином и у него отсутствуют антимикробные свойства. Его изолирующие свойства обеспечены хорошим прилеганием к стенке корневого канала и, в соответствии с данными производителя, он дает небольшое расширение (0,2%) при полимеризации. Однако для решения вопроса о приемлемости данного материала для пломбирования корневых каналов необходимы дополнительные клинические наблюдения.

КЛИНИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ КОРНЕВЫХ КАНАЛОВ

Материалы для корневых каналов контактируют с биологической тканью, не защищенной слоем эпителия, поэтому их биосовместимость представляет особую важность. Их физические свойства, имеющие отношение к достижению герметичности апикального отверстия, являются наиболее острой проблемой.

Биосовместимость

Общепринято, что биологически приемлемый материал должен быть инертным. Однако на практике не всегда этого можно достичь. Поэтому создатели материалов стремятся добиться благоприятного взаимодействия между материалом и биологической средой, в которой он находится, и которая не оказывала бы отрицательного влияния на сам материал.

Важно, чтобы материал не вызывал воспалительной реакции ткани, так как это может вызвать ее раздражение, боль и некротические изменения. Любая из этих форм проявления реакции организма может привести в конечном итоге к удалению зуба. Защитной реакцией на раздражение может быть образование промежуточного слоя твердой ткани, который не только изолирует инородный материал от живой ткани, но также помогает улучшить качество апикальной герметизации.

Постоянной проблемой эндодонтического лечения является возможность рецидива инфекции у верхушки корня зуба из-за присутствия там микроорга-

Таблица 2.6.5 Состав материала AN Plus (Dentsply De Trey)

Паста А	Паста Б
Эпоксиполимер	1-адамантан амин
Вольфрамат кальция	N,N'-дибензил-5-оксанонан-диамин-1,9
Оксид циркония	ТСД-диамин
Аэросил	Вольфрамат кальция
Оксид железа	Оксид циркония
	Аэросил
	Силиконовое масло

Таблица 2.6.6 Состав системы Sealapex (Kerr Mf. Co., США)

Основная паста	%	Каталитическая паста	%
Гидроксид кальция	46	Сульфат бария	39
Сульфонамид	38	Смола	33
Оксид цинка	12	Изобутилсалицилат	17
Стеарат цинка	2	Коллоидный оксид кремния	6
Коллоидный оксид кремния	2	Двуоксид титана	4
		Оксид железа	<1

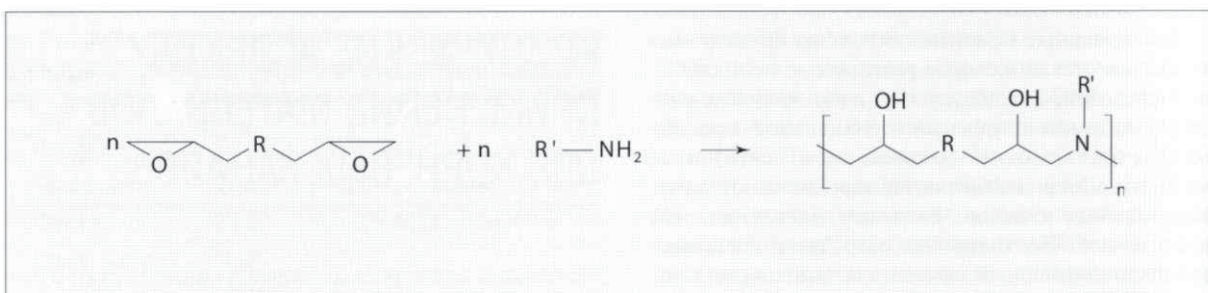


Рис. 2.6.5. Реакция отверждения материала AN Plus, основанная на реакции полиприсоединения при взаимодействии эпоксидных и аминных групп

низмов. Это диктует еще одно требование к материалам для заполнения корневых каналов — обладать противомикробным действием.

Можно себе представить, что довольно трудно объединить эти два требования к материалу, поскольку это предполагает необходимость учитывать высокую степень избирательности биологической реакции. Ведь хорошо известно, что материал, обладающий противомикробным действием, вызывает воспалительную реакцию в прилежащих тканях, а те материалы, которые ее не вызывают, имеют наилучшие бактериостатические свойства. Если согласиться, что полной герметизации корневого канала достичь невозможно, используемые материалы должны иметь достаточную антимикробную активность, чтобы предупредить инфильтрацию микробов в пространство канала и их пролиферацию. В тоже время, антимикробные свойства материала не должны достигаться за счет его биосовместимости.

Гуттаперча является биосовместимым материалом при очень низкой цитотоксичности, поэтому только используемые с ней цементы будут определять реакцию ткани.

Цементы на основе цинк-оксид-эвгенола имеют склонность вызывать некоторую воспалительную реакцию тканей, вероятно, связанную с присутствием свободного эвгенола. Поэтому важно добиваться, чтобы цемент не выходил за верхушку корня в периапикальные ткани. Следует избегать использования материалов, содержащих пара-формальдегид, который может вызвать резкую воспалительную реакцию, приводящую к некрозу ткани и резорбции кости. Некоторые цементы имеют в своем составе стероид и их использование также не рекомендуется.

Полимерные системы должны иметь сравнительно высокую биосовместимость, поскольку ни одна из них не содержит эвгенола, снижающего это свойство цементов на основе оксида цинка. Как известно, полимеры обладают некоторой токсичностью во время процесса отверждения, однако после полной полимеризации, вызванное воспаление быстро проходит. Умеренная цитотоксическая реакция на свежеприготовленный AN26 может быть связана с высвобождением формальдегида, который образуется как побочный продукт процесса полимеризации. Поскольку для полимеризации AN26 необходимо некоторое i

мя, у пациентов может появляться некоторая степень чувствительности, которая может быть связана с его использованием. Как было показано, AN Plus высвобождает лишь небольшое количество формальдегида (3,9 мг/кг) по сравнению с AN26 (1347 мг/кг). Тем не менее, AN26 обладает цитотоксичностью, хотя она значительно снижается после отверждения материала. По сравнению с ним Diaket сохраняет некоторую степень токсичности даже после окончания процесса полимеризации.

Было установлено, что полимеры, содержащие гидроксид кальция, наряду с высокой биосовместимостью, стимулируют образование цемента, подобно тому, как это происходит при покрытии пульпы защитными препаратами с гидроксидом кальция.

Изолирующие свойства

Трудность интерпретации доступной информации по изолирующим свойствам заключается в отсутствии стандартного подхода к методикам их изучения, а это ограничивает значение получаемых данных. Это особенно касается исследований герметизирующих свойств, как *in vivo*, так и *in vitro*, при проведении в которых было использовано столь большое количество методов, что сравнение полученных результатов весьма ненадежно, и поэтому возможна лишь только обобщающая их оценка.

Прежде всего, легко заметить, что не существует различия между результатами использования цинк-оксид-эвгенольных цемента и материалами на основе полимеров. Однако следует иметь в виду, что успех лечения во многом определяется методическим качеством его проведения, поэтому приемлемые результаты, вероятно, могут быть получены с любым из этих материалов. Ранее уже отмечалось, что противомикробная герметизация намного важнее, чем физическая герметичность, хотя достижение и той и другой весьма желательно. Сама по себе физическая герметичность может быть недостаточно надежной, если герметизирующий материал не служит антимикробным барьером.

Физические свойства

Поскольку результаты эндодонтического лечения в высшей степени зависят от врачебной техники, важно выбрать такой материал, рабочие характеристики которого в наибольшей степени подходят для данного специалиста. Рабочее время, время отверждения и текучесть цемента определяют их рабочие характеристики, в то время, как толщина цементной пленки, растворимость и размерная стабильность являются

важными факторами в определении герметизирующей способности.

Цемент Rickert имеет рабочее время около 15 минут, он легко растекается, но образует толстую пленку из-за крупной зернистости порошка. Препарат Grossman's Sealer имеет рабочее время 1 час и хорошую текучесть, его растворимость ниже, чем у цемента Rickert. Препарат Tubliseal является цементом в форме двух паст, у него короткое рабочее время (20 минут) в сочетании с хорошей текучестью и малой толщиной пленки.

Полимерный герметик Diaket очень быстро схватывается, он липкий и вязкий, а также труден при манипуляциях. По сравнению с ним AN Plus имеет значительно более продолжительное рабочее время, лучшую текучесть и меньшую толщину пленки. После полимеризации оба материала практически нерастворимы.

Наполненные гидроксидом кальция полимеры имеют хорошие рабочие характеристики, но все же требуют некоторой клинической оценки до того, как будут рекомендованы для широкого применения. В равной степени это относится и к стеклоиономерным и поливинилсилоксановым герметикам для пломбирования корневых каналов.

Клиническое значение

Несмотря на внедрение в практику большого числа материалов для заполнения корневых каналов, врачи-эндодонты предпочитают использовать для этих целей цинк-эвгенольный цемент.

Заключение

Идеальной физической герметизации апекса корневого канала предпочли запечатывание антимикробными материалами. По всей видимости, только со стеклоиономерными цементами, с присущей им способностью образовывать связь с дентином, можно достичь герметичной изоляции. В настоящее время доминирует точка зрения, что антимикробная герметизация может быть достигнута лишь при сочетании гуттаперчевых obturiрующих штифтов и цементов-герметиков для корневых каналов. На рынке существует большой выбор цемента и систем паста-паста.

Отрицательные результаты лечения могут быть связаны с присутствием остаточных бактерий в результате неадекватного химико-механического очищения, особенно, в трудно проходимых каналах многокорневых зубов и боковых канальцах. С использованием современных материалов сегодня возможно получить адекватную антимикробную obturацию корневого канала.

КОРНЕВЫЕ ШТИФТЫ И КУЛЬТЕВЫЕ СИСТЕМЫ

Большая потеря тканей зуба часто требует эндодонтического лечения и, как следствие этого, совсем немного тканей остается от коронки зуба. Принято считать, что для восстановления такого зуба существует необходимость укрепления его в продольном направлении. Для укрепления зубов после эндодонтического лечения и при значительных разрушениях коронковой части используются вкладки на штифтах и корневые вкладки (Рис. 2.6.6). Однако, многие полагают, что использование штифтов это лишь пассивное их включение в традиционные методы восстановления, получившее на удивление небольшую поддержку. И сегодня некоторые стоматологи задаются вопросом, а действительно ли нужны штифты? Хорошо известно, что удаление больших объемов тканей зуба непременно приводят к ослаблению его структуры. Переломы коронки, часто связываемые с эндодонтическим лечением, являются следствием удаления тканей зуба до такой степени, что коронка уже не способна противостоять действующим на нее силам. В литературе все еще часто встречаются публикации в поддержку использования систем металлических штифтов, которые якобы являются средством укрепления зуба. Однако это возможно лишь в тех случаях, когда штифтовые вкладки соединяются с тканями зуба и таким образом создаются условия, обеспечивающие его целостность. До настоящего времени не имеется достоверных данных о существовании хотя бы одной эффективной системы. В этой связи мы полагаем, что первичной функцией восстановления с помощью штифтов является не укрепление зуба, а обеспечение сохранности его коронковой части, когда значительное количество тканей уже утрачено. И поэтому можно заключить, что при сравнительно небольших поражениях коронки зуба, в использовании штифтов вообще нет необходимости. При разрушении большей части наддесневой структуры использование корневой вкладки становится существенным и необходимым условием восстановления коронки для передних зубов, в то время, как для жевательных зубов все еще можно будет применять вкладку с опорой на стандартные штифты.

Культевые вкладки обладают следующими преимуществами:

- обеспечивают максимум ретенции с минимальным удалением зубной ткани;
- служат средством для передачи напряжения с реставрации на штифт и зуб;
- штифт способен передать напряжения на оставшиеся структуры зуба без создания высоких на-

ряжений, которые могут привести к перелому зуба;

- штифт можно извлечь в случае неудачного лечения
- возможность изготовления эстетических реставраций зубного ряда.

Типы систем штифтов

Штифты изготавливаются промышленным способом или отливаются в зуботехнических лабораториях. При использовании заводских штифтов основная реставрация может изготавливаться из различных материалов (амальгама, композит, стеклоиономерный цемент или модифицированный полимером стеклоиономерный цемент). В настоящее время многие стоматологи предпочитают использовать штифты заводского производства. Их преимущество в том, что их применение гораздо проще и дешевле чем отливка культевой вкладки, которая к тому же требует двух посещений врача и изготовления временных протезов. Однако литые вкладки гораздо прочнее и их можно отливать с ободком вокруг зуба (Рис. 2.6.7) для противостояния раскливающим силам и таким способом предупреждать возможность перелома зуба.

Сегодня доступны следующие типы изготовленных заводским способом штифтов:

- металлические штифты;
- армированные волокном полимерные штифты;
- керамические штифты.

Изготовленные заводским способом штифты

Металлические штифты

Эти штифты изготавливают из нержавеющей стали, хромо-никелевой стали и титана. Штифты выпускаются широким ассортиментом, который включает:

- гладкие штифты (без резьбовой нарезки) с параллельными сторонами (например, Para-Post, Whale-dent);
- гладкие конические штифты (например, Endo-Post, Kerr);
- с резьбовой нарезкой и параллельными сторонами (например, Kurer Anchor System, Teledyne);
- конические штифты с резьбовой нарезкой (например, Classic Post System, Dentatus).

В рамках данного учебника подробно описать различные варианты всех доступных сегодня систем штифтов не представляется возможным. Однако

вкратце можно отметить, штифт должен иметь максимально возможную длину, но на 4-5 мм не достигать апикального отверстия, где происходит герметизация корневого канала. Диаметр штифта должен быть как можно тоньше для минимального препарирования тканей зуба, вместе с тем он должен быть достаточно прочным, чтобы не сломаться самому. В то же самое время должен быть достаточно жестким, чтобы не изгибаться под нагрузками, так как в таком случае будет нарушаться краевая герметичность. Увеличение диаметра штифта приведет к ослаблению зуба и сделает его подверженным поломке. Такие ретенционные качества, как наличие нарезки или придание шероховатости поверхности улучшают качество реставрации, но не следует забывать, что резьба создает локальные концентрации напряжения, которые могут способствовать перелому зуба. В этом контексте самонарезающие штифты обеспечивают хорошую ретенцию, но также создают угрозу для перелома зубов. Конические штифты имеют наименьшую ретенцию и, чем больше конусность, тем больше вероятность перелома корня из-за эффекта расклинивания.

Полимерные штифты, армированные волокнами

Армированные волокнами эпоксидные полимерные композитные материалы занимают все больше места в восстановительной стоматологии, и эндодонтия не является исключением. Волокна располагают по длине штифта, что обеспечивает прочность и не ухудшает его гибкость. В настоящее время есть два типа армированных волокнами полимерных штифтов:

- штифты, армированные углеродным волокном (например, Composipost и Aestheti Post от RTD, Meylon, Франция; Carbonite от Harald Nordon SA, Montreux, Швейцария);
- штифты, армированные стекловолокном (например, Snowpost от Carbotech, Ganges, Франция; Parapost Fidber White от Coltene/Whaledent, New Jersey, США; Aestheti Plus Post от RTD, Meylon, Франция; Glassix от Harald Nordon SA, Montreux, Швейцария).

Применение полимерной матрицы означает, что штифт имеет возможность соединяться с оставшейся структурой зуба, и, в свою очередь, культевая вкладка может образовать связь со штифтом. Как было уже отмечено выше, это улучшит структурную целостность зуба и, таким образом, в отличие от металлических штифтов, обеспечит более прочную поддерживающую структуру для коронки с меньшим риском для перелома. Такое положение изменяет требования к этим штифтам по сравнению с требованиями к металлическим штифтам, так как при использовании полимерных армированных штифтов

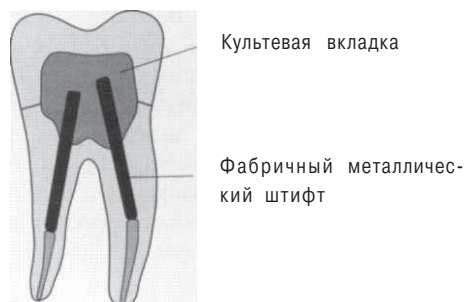


Рис. 2.6.6. Зуб, восстановленный с помощью штифта и культевой вкладки

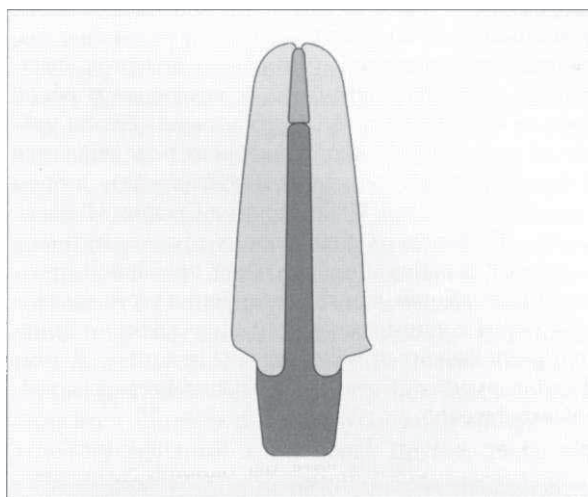


Рис. 2.6.7. Литая корневая вкладка со штифтом, края вкладки выполнены в виде металлического ободка, охватывающего препарированную область

восстановление работает как единое целое для поддержания коронки. В то время, как от металлических штифтов требуется высокая жесткость для устранения изгибающих деформаций, как уже говорилось выше, при восстановлении армированными полимерными штифтами основной задачей является создание за счет адгезионного соединения такой системы, которая будет полноценно заменять целостный зуб. Для решения такой задачи необходимо применять материалы, имеющие модуль упругости равный модулю упругости дентина. В таком случае возможно достигнуть более однородного распределения напряжений и уменьшить вероятность поломки восстановленного зуба.

Штифты, армированные углеродным волокном, имеют черный цвет, если на них специально не нанесено покрытие, маскирующее черный цвет, как это делает Французская фирма Aestheti Post (RTD, Meylon), выпускающая окрашенные штифты. Преимущество армированных стекловолокном штифтов заключается в том, что они имеют белый или светлый полупрозрачный цвет. Поэтому использование их в сочетании с цельнокерамическими протезами обеспечивает получение самых высоких эстетических качеств при восстановлении зубов.

Керамические штифты

С точки зрения эстетики керамические штифты — идеальный материал для восстановления зуба. Сравнительно недавно рядом фирм начато производство керамических штифтов в качестве альтернативы белым армированным штифтам. Одним из материалов, который стал популярным для таких штифтов, является циркониевая керамика, обладающая высокой прочностью, достаточной жесткостью и белым цветом. К современным системам такого типа относятся Cosmopost (Ivoclar-Vivadent, Лихтенштейн), Biopost (Incermed, Lausanne, Швейцария) и Cerapost (Brassier, Lemgo, Германия). Однако, химическая инертность циркония является потенциальной проблемой прочности реставрации, так как соединения этого материала с окружающими тканями не происходит и ее целостность зависит от механических ретенций. К тому же, информации об этих системах штифтов еще крайне недостаточно.

Клиническое значение

По всей видимости с расширением применения цельнокерамических протезов требования к эстетическим свойствам штифтов и культевых вкладок будут существенно возрастать.

Заключение

По сравнению с металлическими штифтами армированные полимерные и керамические штифты недавно дополнили арсенал средств для восстановления зу-

бов при обширных поражениях коронковой части зуба. Однако до того, как эти новшества станут широко использоваться в клинике, потребуются проведение целого ряда дополнительных экспериментальных и клинических исследований.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Anon (2000) New developments in fiber post systems. *Am J Dent* 13: 1B-24B (special issue)
- Asmussen E, Peutzfeldt A, Heitmann T (1999) Stiffness, elastic limit, and strength of newer types of endodontic posts. *J Dent* 27: 275-278
- Browne RM (1988) The in vitro assessment of the cytotoxicity of dental materials: does it have a role? *Int Endod J* 21: 50-58
- Cox CF, Hafez AA (2001) Biocomposition and reaction of pulp tissues to restorative treatments. *Dent Clin North Am* 45: 31-48
- Foreman PC, Barnes IE (1990) A review of calcium hydroxide. *Int Endod J* 23: 283-297
- Freedman GA (2001) Esthetic post-and-core treatment. *Dent Clin North Am* 45: 103-116
- Ida K et al (1989) The pH values of pulp capping agents. *J Endod* 15: 365-368
- Johnson WB (1978) A new gutta percha technique. *J Endod* 4: 184-188
- Orstavik D (1988) Antibacterial properties of endodontic materials. *Int Endod J* 21: 161-169
- Pitt-Ford TR, Rowe AHR (1989) A new root canal sealer based on calcium hydroxide. *J Endod* 15: 286-289
- Spangberg LSW (1982) Endodontic filling materials. In: Smith DC, Williams DF (eds) *Biocompatibility of dental materials*, vol III, ch 8. CRC Press, Boca Raton
- Stanley HR (1998) Criteria for standardizing and increasing credibility of direct pulp capping studies. *Am J Dent* 11: S17-S34 (special issue)
- Tobias RS (1988) Antibacterial properties of dental restorative materials: a review. *Int Endod J* 21: 155-160
- Watts A et al (1994) Pulp response to a novel adhesive calcium hydroxide based cement. *Eur J Prosthodont Rest Dent* 3: 27-32
- Zmener O (1987) Evaluation of the apical seal obtained with two calcium hydroxide based endodontic sealers. *Int Endod J* 20: 87

ГЛАВА 2.7

ОТТИСКНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ВВЕДЕНИЕ

Оттисковые материалы применяют для получения точного отпечатка зубов и тканей полости рта. По этому отпечатку или оттиску можно отливать модель, на которой изготавливают конструкции полных или частичных съемных зубных протезов, коронок, мостовидных протезов и вкладок.

В течение многих лет было создано большое разнообразие оттисковых материалов и разработано множество способов для их применения в практике с целью получить материал для снятия оттисков с оптимальным сочетанием необходимых для этого свойств. Все оттисковые материалы можно разбить на классы твердых и эластичных (*Таблица 2.7.1*).

Твердыми оттисковыми материалами невозможно снять оттиск поверхностей с поднутрениями, которые могут быть на зубах или костных тканях. Следовательно их применение ограничено получением оттисков у беззубых пациентов, у которых отсутствуют подобные поднутрения.

Эластичные оттисковые материалы подразделяют на *гидроколлоидные* и *эластомерные*. С помощью этих материалов можно получать оттиски с тканей, имеющих поднутрения, их можно применять при протезировании пациентов с полным и частичным отсутствием зубов, а также для пациентов, полностью сохранивших зубы. Выбор подходящего материала будет зависеть от особенностей каждого конкретного случая.

На выбор оттискового материала также влияет применяемый способ снятия оттиска, значительное влияние оказывает выбор типа оттисковой ложки, стандартной или индивидуальной. Такие ложки необходимы при снятии оттиска для удержания материала сразу после смешивания, введения его в рот и извлечения из него после отверждения оттискового материала. При отливании модели по оттиску ложки также служат опорой оттисковому материалу.

В *Таблице 2.7.2* представлено многообразие назначений и способов применения оттисковых материалов. В некоторой степени выбор оттисковой ложки зависит от вязкости материала.

Сразу после смешивания оттисковой материал может быть очень жидким или текучим, и его невозможно будет использовать со стандартной оттисковой ложкой. Потребуется изготовление индивидуальной ложки с более точным прилеганием. Такую ложку можно сделать или из акрилового материала по предварительно изготовленной модели, или с помощью высоковязкого плотного материала, который помещают в стандартную ложку и после его отверждения получают индивидуальную ложку. Некоторые оттисковые материалы не обладают достаточной вязкостью для применения в стандартной ложке, к ним относятся цинк-оксид-эвгенольные, полиэфирные и полисульфидные эластомеры. Другие, такие как оттисковые компаунды (термопластичные оттисковые материалы), гипс, альгинатные и силиконовые материалы соответствующего состава, можно применять для снятия оттисков с помощью стандартной оттисковой ложки. Хотя термопластичные компаунды можно применять со стандартной оттисковой ложкой, но получаемые при этом оттиски не воспроизводят точно поверхностные детали, если их не уточняют дополнительным оттиском с помощью текучего цинк-оксид-эвгенольного материала. Подобным образом и альгинаты, когда их используют с применением стандартной оттисковой ложки, не всегда дают требуемую степень точности, в таком случае лучше снимать оттиск с индивидуальной ложкой.

Клиническое значение

Выбор оттискового материала и типа ложки зависит от требуемого уровня размерной точности и воспроизводимости деталей поверхности.

ТРЕБОВАНИЯ К ОТТИСКНОМУ МАТЕРИАЛУ

Некоторых требований, предъявляемых к оттискному материалу, мы уже касались в предыдущем разделе, теперь следует дать им более строгие определения. Основные свойства оттисковых материалов могут быть оценены с точки зрения пациента или стоматолога (Таблица 2.7.3).

Точность воспроизведения поверхностных деталей

Точность воспроизведения поверхностных деталей зависит от вязкости композиции оттискного материала и его способности плотно прилегать и растекаться по поверхностям мягких и твердых тканей. Следовательно предпочтительно иметь материал текучий с низкой вязкостью, но он должен быть не слишком текучим, чтобы удерживаться в оттисковой ложке.

Некоторые материалы являются гидрофобными (отталкивающими воду), и они будут отталкиваться влагой на поверхности. Если бы такое произошло в ответственных участках, важные для оттиска детали были бы утеряны и не воспроизведены, а на оттиске появились бы воздушные поры из-за захвата воздуха. Для снятия оттиска такими материалами необходимо поддерживать ткани рта при снятии оттиска в сухом состоянии. Если это неосуществимо, то следует выбрать другой материал, совместимый с влагой и слюной.

Существует ряд случаев, когда мягкие ткани рта у пациента подвижны. Это особенно характерно для беззубых пациентов, у которых может быть вялый альвеолярный гребень. Если оттисковой материал слишком жесткий, он может сместить во рту такие ткани, и оттиск получится искаженным. Когда это искажение будет воспроизведено в протезе, мягкие ткани будут сдавлены протезом, и у пациента возникнет ощущение дискомфорта. Такие оттисковые материалы относятся к мукокомпрессионным.

Идеальной считается ситуация, когда оттисковой материал будет иметь достаточную текучесть при наложении, которая предотвратит смещение мягких тканей, такие материалы следует отнести к мукостатичным.

Размерная точность и стабильность

Эти свойства зависят от ряда факторов, представленных ниже.

тип оттисковой ложки

Если оттисковая ложка может смещаться, то полученная с помощью такой ложки модель также будет смещенной или искаженной. Следовательно, оттисковые ложки не должны быть излишне гибкими. Очень важно хорошее соединение оттискного материала с ложкой. Если оттисковой материал может сдвигаться относительно ложки, это тоже приведет к искажению оттиска. Изготовители оттисковых материалов должны поставлять подходящий для их материала адгезив, чтобы гарантировать его хорошее соединение с оттисковой ложкой. Важно предельно точно соблюдать инструкции изготовителей, иначе может возникнуть разрушение адгезионного соединения. Дополнительным способом соединения оттискного материала с ложкой является применение для снятия оттисков перфорированных ложек.

Усадка оттискного материала

Независимо от механизма отверждения оттискного материала, за счет химической реакции или некоторых изменений физического состояния, в любом случае возникает его усадка. За счет прочного соединения с ложкой создаются условия, которые приводят к увеличению пространства в оттиске, которое занимали твердые и мягкие ткани. Если взять простой случай получения оттиска с зуба, препарированного под коронку, то в результате модель или штампик этого зуба окажется больших размеров по сравнению с оригиналом (Рис. 2.7.1). Если усадка оттискного материала значительна, то изготовленная коронка будет неточной и плохо прилегать. Если бы оттисковой материал мог расширяться при отверждении, то возникла бы проблема противоположного свойства, заключающаяся в слишком тугой посадке коронки и слишком узком зазоре, оставленном для цемента, который необходим для фиксации коронки на зубе.

Кроме изменений размеров при отверждении, существует также незначительная усадка оттискного материала, когда он охлаждается от температуры полости рта до комнатной. Коэффициенты термического расширения и ложки и самого оттискного материала должны быть очень малы. Идеальный оттисковой материал должен был бы иметь очень небольшую усадку ($<0,5\%$), т.к. в таком случае с его помощью можно будет получить коронку, которая чуть больше, чем препарированный зуб, что обеспечит нужное пространство для фиксирующего цемента.

Постоянная или остаточная деформация

Когда снимают оттиск у пациента, у которого сохранены зубы, то имеют дело с поднутрениями, связан-

ными с выпуклой формой коронок зубов. В таком случае оттискной материал должен быть достаточно гибким или эластичным, чтобы можно было извлечь оттиск из поднутрений, не сломав его; в этом случае твердые оттискные материалы окажутся непригодными. Тогда следует применять эластичные оттискные материалы, но, как и для большинства вязкоэластичных тел (см. главу 1.7), для них характерно наличие некоторой постоянной или остаточной деформации.

Стабильность при хранении

Обычно после снятия оттиска и передачи его в зуботехническую лабораторию для отливки модели проходит некоторое время. За это время оттискной материал не должен давать усадки, расширения или деформироваться.

Методики снятия оттиска

Существует множество способов для снятия оттисков, особенно с использованием силиконовых оттискных материалов. Важно, чтобы выбранный способ подходил для каждого конкретного материала. Об этом речь будет позже при обсуждении свойств силиконовых материалов для снятия оттисков.

Клиническое значение

Оттискные материалы должны отвечать множеству требований, и возможно поэтому неудивительно, что на рынке предлагается столь много материалов для снятия оттисков.

Таблица 2.7.1 Типы оттискных материалов

Твердые

Гипс

Термопластичные компаунды

Цинк-оксид-эвгенольные

Эластичные

Гидроколлоидные

Агаровые (обратимые)

Альгинатные (необратимые)

Эластомерные

Полисульфидные

Полиэфирные

Силиконовые (отверждаемые по реакции поликонденсации)

Силиконовые (отверждаемые по реакции полиприсоединения, аддитивные)

ТВЕРДЫЕ ОТТИСКНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Термопластичные компаунды

Компаунд для снятия оттиска представляет собой термопластичный материал, имеющий температуру стеклования около 55-60°C. Выше этой температуры стеклования материал становится мягким и способным принимать новую форму. При охлаждении во рту до температуры полости рта материал затвердевает и дает оттиск. Таким образом, при снятии оттиска этим материалом не происходит химических реакций.

Состав

Состав оттискных компаундов меняется от продукта к продукту и обычно является секретом фирмы-изготовителя. В их составе присутствует комбинация полимеров и восков, пластификаторов и наполнителей, каждый из компонентов имеет определенное назначение.

- Полимеры и воски. Полимеры — это аморфные органические вещества, нерастворимые в воде. Наиболее типичными представителями полимеров в оттискных компаундах являются природные смолы — шеллак, даммаровая смола, канифоль и сандалак. В некоторых современных марках применяют синтетические полимеры, (например, кумарин) для лучшего контроля свойств и консистенции материала. Воски представляют собой линейные углеводороды общей формулы $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, где n — от 15 до 42. Для них характерно отсутствие вкуса, запаха, цвета, и они не пачкают при касании. Для оттискных компаундов используют пчелиный воск и канифоль.
- Пластификаторы. Воски и смолы, если их применять самостоятельно, могут придавать материалу хрупкость и липкость. Преодолеть хрупкость помогают пластификаторы, такие как гуттаперча и, используемая более часто сейчас, стеариновая кислота. Наполнители. Для устранения липкости, регулирования степени текучести и сведения к минимуму усадки при термических превращениях добавляют наполнитель. Для этого чаще всего используют карбонат кальция и известняк. Наполнители, кроме того, повышают жесткость термопластичного оттискного материала.

Свойства

Термопластичные компаунды относятся к мукокомпрессионным материалам, т.к. имеют самую высокую

Таблица 2.7.2 Методики снятия оттисков

Назначение	Выбор материала	Способ снятия оттиска	Выбор вязкости материала	Выбор оттисковой ложки
Полные съемные протезы	Гипс	Одноэтапный	—	Стандартная/специальная
	Цинкоксид-эвгенольный	Одноэтапный	—	Специальная (индивидуальная)
	Термопластичный компаунд/цинк-оксидэвгенольный	Двухэтапный	—	Стандартная
Частичные съемные протезы	Альгинатный	Одноэтапный	—	Стандартная/специальная
	Альгинатный	Одноэтапный	—	Стандартная/специальная
	Эластомерный	Одноэтапный	Средняя	Специальная
	Термопластичный	С медным кольцом	—	—
	Компаунд	Одноэтапный	Средняя	Специальная ложка
Коронки, мостовидные протезы и вкладки компаунд	Эластомерный	Двойной смеси	Высоковязкий/низковязкий	Специальная ложка
		Двухэтапный	Плотный/текучий	Специальная ложка
			Высоковязкий/низковязкий	Специальная ложка
			Плотный/текучий	Специальная ложка

вязкость среди применяемых оттисковых материалов. Это вызывает особенные трудности при снятии оттисков у пациентов с вялым альвеолярным гребнем на нижней челюсти.

После того, как термопласт затвердел при охлаждении, он становится жестким, и его нельзя применять, чтобы отснять поверхности с поднутрениями. У него высокая вязкость, поэтому он дает не очень хорошее воспроизведение деталей поверхности. Однако, можно улучшить качество воспроизведения путем повторного нагревания первого оттиска и его уточнения дополнительным снятием оттиска во рту пациента. Но даже таким способом воспроизведение деталей поверхности не столь качественное, какое могло бы быть при снятии оттиска всеми другими оттисковыми материалами. Поэтому термопластичные компаунды лучше всего применять для простого и быстрого способа изготовления индивидуальной оттисковой ложки, а затем снимать оттиск цинк-оксид-эвгенольным материалом, чтобы получить детальное воспроизведение поверхности.

Значения коэффициентов термического расширения для полимеров или смол и восков имеют очень большую величину, как видно из таблицы 2.7.4, и носят ярко выраженный нелинейный характер в интервале температур, представляющем интерес для стоматологии (Рис. 2.7.2). Усадка, вызванная переходом от температуры полости рта до комнатной, составляет около 1,5%.

Размерная стабильность этого материала плохая, и модель необходимо отливать как можно быстрее после снятия оттиска, не откладывая этот этап более, чем на 1 час.

Термопроводность оттискового компаунда очень мала, это значит, что при нагревании внешняя поверхность будет всегда размягчаться первой. Это может создать впечатление при нагревании, что материал уже готов для снятия оттиска, хотя внутри он может оставаться совершенно твердым. Это различие в расширении приводит к росту внутренних напряжений, высвобождение которых сказывается в искажении оттиска. Таким образом, материал следует погружать в водяную баню на достаточное время, чтобы получить в нем однородную температуру. Даже тогда неминуемо возникнут внутренние напряжения в процессе охлаждения и будут постепенно искажать оттиск, вот почему модель следует отливать по возможности сразу,

Применение

Термопластичные материалы применяют в основном для снятия предварительных оттисков беззубых челюстей. По предварительному оттиску отливают модель для изготовления индивидуальной ложки, с помощью которой затем низковязким оттисковым материалом, (таким как цинк-оксид-эвгенольный), снимают уточненный оттиск, воспроизводящий тон-

Таблица 2.7.3 Требования к оттискному материалу

Со стороны пациента	Со стороны врача-стоматолога
Нейтральные вкус и запах	Легкость смешивания
Быстрое твердение	Короткое рабочее время
Маленькие размеры оттискной ложки	Легкость извлечения оттиска
Легкость извлечения оттиска	Хорошее качество оттиска
Нетоксичность	Невысокая цена
	Простая дезинфекция

кие детали поверхности (смотри ниже). В настоящее время компаунды применяют относительно редко, предпочитая другие типы оттискных материалов.

Пасты цинк-оксид-эвгенольного материала

В то время, как большинство цинк-оксид-эвгенольных материалов, применяемых в других областях стоматологии, представляют собой комплекты порошожидкость, оттискной материал этого типа выпускается в виде двух паст. Обычно *основная паста* содержит оксид цинка, оливковое масло, льняное масло, ацетат цинка и совсем мало, в следовых количествах, воду; *катализаторная паста* содержит эвгенол и наполнители, такие как каолин и тальк.

Реагирующими компонентами являются оксид цинка и эвгенол, которые участвуют в реакции отверждения (см. главу 2.4). Вода инициирует эту реакцию, а для ускорения процесса добавляют ацетат цинка. Масла и наполнители относятся к инертным составляющим, которые позволяют придать материалу форму «паста-паста» и необходимые технологические или манипуляционные свойства.

Свойства

Жидкая паста обладает высокой текучестью, т.е. материал мукостатичный, и, благодаря присутствию воды в системе, хорошо смачивает и растекается по поверхности мягких тканей. Таким образом материал обеспечивает детальное воспроизведение рельефа мягких тканей, не вызывая их смещения, но после отверждения материал становится твердым и неспособным дать оттиск поднутрений. Это ограничивает применение материала только для снятия оттисков у пациен-

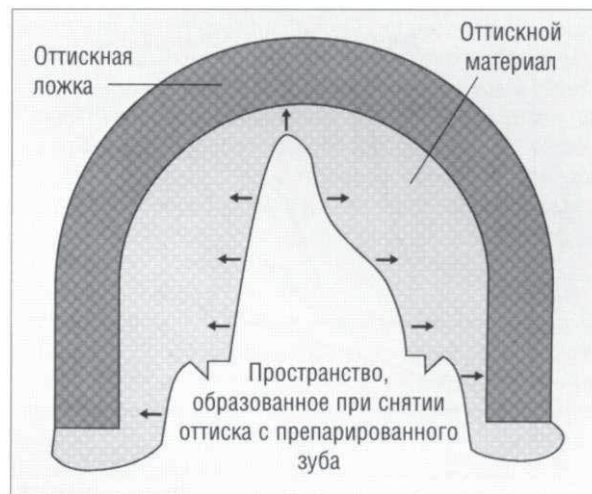


Рис. 2.7.1. Усадка оттискного материала по отношению к ложке, в результате которой модель, изготовленная по оттиску несколько больше по размеру, чем препарированный зуб

Таблица 2.7.4 Коэффициенты расширения восков

Источник происхождения природного воска	Наименование	Диапазон температур (°C)	Коэффициент расширения ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)
Минеральный	Парафин	20 – 28	307
		28 – 34	1631
Растительный	Карнаубский	22 – 52	156
Животный	Пчелиный	22 – 41	344
		41 – 50	1048

тов с отсутствием зубов. Цинк-оксид-эвгенольная паста применяется также для изготовления индивидуальных ложек.

Преимуществом этого материала является его размерная стабильность и малая усадка при отверждении. Однако, когда материал применяют для индивидуальной ложки он накладывает определенное ограничение на размерную стабильность оттиска в целом.

Хотя сам материал нетоксичен, эвгенол может вызывать у пациентов чувство жжения в тканях полости рта и оставлять привкус, который может быть неприятным для пациента. Паста способна прилипать к коже, поэтому кожу вокруг губ следует предварительно защитить, смазав вазелином.



Рис. 2.7.2. Термическое расширение восков

Оттисковой ГИПС

Определение и состав

Оттисковой гипс содержит порошок, к которому добавляют воду, чтобы получить однородную пасту. Состав порошка подобен составу модельных гипсов, который будет более подробно рассмотрен в главе 3.1 в связи с процессом твердения. Обычно оттисковой материал содержит ГЗ-полугидрат сульфата кальция $(CaSO_4)_2 \cdot H_2O$, сульфат калия для уменьшения расширения, буру для снижения скорости твердения и крахмал, который способствует отделению оттиска от гипсовой модели.

Свойства

Оттисковой гипс легко смешивается, но необходимо быть очень внимательным, чтобы не захватить при замешивании воздух и исключить образование воздушных пор, т.к. в этом случае возрастает количество поверхностных дефектов. Этот оттисковой материал обеспечивает хорошее рабочее время и время твердения, которые легко регулировать относительным количеством вводимых в состав буры и сульфата калия.

Обычно сульфата калия в оттисковой гипс вводится больше, чем в гипс для моделей, т.к. расширение при твердении оттиска должно быть минимальным. Т.к. сульфат калия одновременно действует как ускоритель твердения, приходится вводить буру для противодействия излишнему ускорению. Рабочее время оставляет около 2-3 минут, как и время твердения.

Гипсовая смесь имеет очень низкую вязкость и, таким образом, является мукостатичной. Она гидро-

фильна и хорошо растекается по поверхности мягких тканей, воспроизводя тонкие детали рельефа с высокой точностью. Снимать оттиски этим материалом лучше с индивидуальной оттисковой ложкой, изготовленной из акриловой пластмассы и шеллачной смолы толщиной 1,0-1,5 мм. Гипсовый оттиск можно также снимать, применяя гипсовую смесь в качестве текучего материала на индивидуальной ложке, изготовленной из термопластичного компаунда.

Размерная стабильность гипсового оттиска очень хорошая, таким образом время, на которое отложено изготовление модели по нему, не имеет значения, хотя резких температурных колебаний при хранении готового оттиска следует избегать. Между гипсовым оттиском и гипсовой моделью следует нанести разделительную смазку (обычно для этой цели применяют раствор альгината натрия).

Уже затвердев, материал становится жестким и в результате этого не годится для воспроизведения поверхностей с поднутрениями.

С точки зрения пациентов этот оттисковой материал нельзя считать неприятным, хотя замечено, что он оставляет ощущение сухости во рту в течение некоторого времени после удаления оттиска.

ЭЛАСТИЧНЫЕ ОТТИСКНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Первыми эластичными оттисковыми материалами в стоматологии были гидроколлоидные материалы, которые впервые появились в практике в 1925 г. С тех пор в стоматологии стали применяться многие виды эластомеров, как это видно из хронологической шкалы, представленной ниже.



Коллоиды

Слово коллоид происходит от слова *kola*, что означает вещество подобное клею, маслу или похожему на них. Таким образом, физические свойства коллоида похожи на свойства клея.

Коллоидное состояние — это состояние дисперсной фазы из мельчайших частиц, находящейся в распереленном виде в другой фазе, это промежуточное состояние где-то между раствором и суспензией:

- раствор — это однородная смесь, представляющая собой одну фазу;
- суспензия — смесь двух различных фаз;
- коллоид — гетерогенная смесь двух фаз, которые очень трудно разделить.

Различие между коллоидом и суспензией заключается в том, что дисперсионную фазу в коллоиде трудно обнаружить под микроскопом. Примерами коллоидных систем могут служить следующие:

- коллоидный оксид кремния в полимере
- капли масла в воде
- наполнители в оттисковых материалах

Размер тонкой дисперсной фазы невозможно определить точно, но он немного больше размера простой молекулы, обычно в интервале 1-500 нм.

Коллоид может быть в виде вязкой жидкости, известной под названием *золь* или в виде твердого вещества - *гель*. Если частицы расположены в воде, тогда такая суспензия называется *гидроколлоид*, его жидкое состояние будет называться *гидрозо́лем*, а твердое — *гидрогелем*. В случае гидрогеля мы имеем дело с непрерывной сеткой, в ячейках которой содержится жидкость. Твердые частицы находятся в этом случае в виде волокон или цепей, построенных из молекул.

Гидроколлоидные оттисковые материалы бывают двух видов:

- обратимые, например, агаровые
- необратимые, например альгинатные

Агаровые материалы

Агар — это сульфат галактозы, который при смешивании с водой образует коллоид. Он разжижается в диапазоне температур от 7 °C до 100 °C и превращается опять в гель между 30 °C и 50 °C. Агар состоит из длинноцепочечных молекул с молекулярной массой около 150 000. Структура этого полисахарида представлена на Рис. 2.7.3. Гидроксильные (ОН) группы способны образовывать водородные связи, которые формируют структуру геля.

При нагревании эти водородные связи разрушаются, спиралевидная структура выпрямляется, и гель превращается в вязкую жидкость. Данный процесс носит обратимый характер и проходит по схеме, представленной ниже:

гель —> золь —> гель
нагревание охлаждение

Такие материалы аналогичны термопластам, и их преимущество заключается в возможности их многократного использования.

Агар нагревают на водяной бане до тех пор, пока он

не приобретет текучесть. Тогда его переносят в специальную металлическую ложку с водяным охлаждением, охлаждающая вода в которую подается тогда, когда ложку с агаровым материалом вводят в полость рта пациента. Вода, которую пропускают через ложку охлаждает агар, переводя его повторно в состояние геля, при этом он принимает рельеф и форму тканей полости рта.

Состав

Состав и назначение отдельных компонентов агарового оттискового материала представлены в **Таблице 2.7.5**. Как видно из данной таблицы для образования геля нужно только небольшое количество самого агара.

Форма выпуска и применение материала

Материал выпускают в упаковке, содержащей тубы, из которых выдавливают материал в оттискную ложку, в другом варианте материал выпускают в шприце для облегчения его применения в тонких пришеечных областях вокруг зубов. Содержание агара в оттисковом материале в шприце ниже, чем в материале для помещения в ложку из тубы, поэтому материал в шприце более текучий, и его легко наносить вокруг зубов непосредственно из шприца.

Когда материалы обоих типов погружают в водяную баню определенной температуры, оба материала приблизительно через 8-12 минут превращаются в вязкую жидкость, такое состояние материалов может сохраняться в течение нескольких часов. Важно не перегреть материал, чтобы не вызвать деструкцию полимера.

Водяная баня для агаровых оттисковых материалов обычно состоит из трех секций, в каждой поддерживается своя, отличная от других секций, температура. В одной секции бани вода подогревается до точки кипения, и такая температура используется для разжижения агара. Во второй — температура составляет 63-66 °C для поддержания агара в размягченном состоянии. В третьей секции бани установлена температура 46 °C, такая температура нужна для термостатирования агара после его помещения в специальную с водяным охлаждением оттискную ложку. Эта последняя секция бани необходима для гарантии того, что агаровый материал охлажден до той степени, которая не может вызвать чувство дискомфорта у пациента и допустить опасность ожога тканей во рту. Благодаря относительно малой массе материала в шприце, в этом случае нет необходимости в термостатировании, и материал можно применять сразу после выдержки во второй секции бани.

Обычно содержимое тубы выдавливают в оттискную ложку и помещают в водяную баню для температурной обработки. Когда агаровый материал в послед-

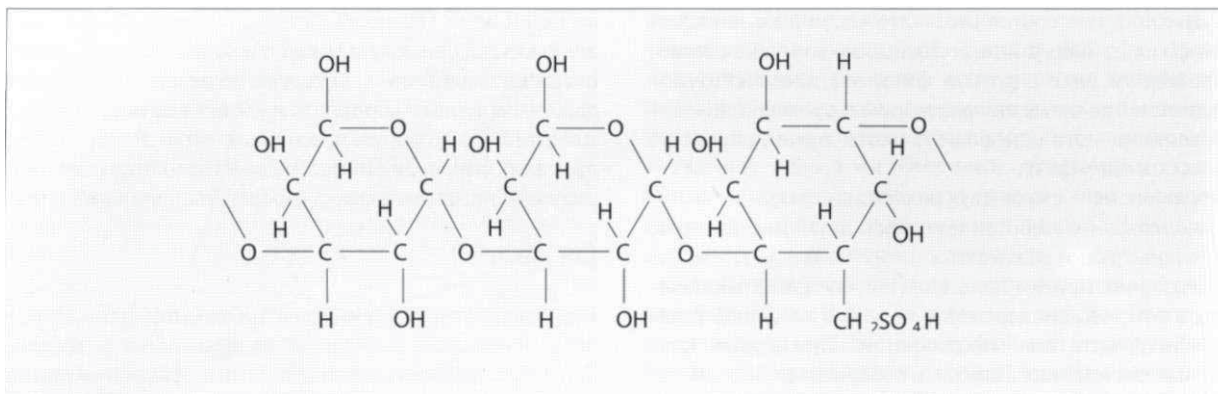


Рис. 2.7.3. Структура полисахарида

ней секции достаточно охладится, на это уходит около 2 минут, ложку с материалом вводят в рот пациента. Водяное охлаждение начинают подавать только с этого момента.

Температура воды для охлаждения должна быть около 13°C, чтобы охлаждение было приемлемым для пациента; если вода слишком холодная, то у пациента может возникнуть термический шок, который вызовет болевые ощущения и чувство дискомфорта. Охлаждающая вода циркулирует в специальной оттисковой ложке, и через 5 минут охлаждения агар должен застыть. Тогда ложку удаляют изо рта пациента и получают точный отпечаток тканей полости рта.

Если подготовленный агаровый материал не был сразу использован по какой-либо причине, то его можно использовать повторно позднее. Иногда время для повторного размягчения материала следует увеличить, может потребоваться до 4 минут. Каждый раз, когда материал нагревают, в нем могут происходить некоторые разрушения полимерной структуры, и агар станет заметно жестче. Таким образом, агаровый материал нельзя повторно нагревать более четырех раз.

Свойства

Благодаря своей повышенной текучести в полости рта и способности точно воспроизводить рельеф твердых и мягких тканей, что связано с гидрофильной природой материала, агар дает очень хорошее воспроизведение всех деталей поверхности. Кроме того, ближайшие к охлаждаемой поверхности ложки слои материала переходят в гель в первую очередь, а материал, который контактирует с тканями рта остается текучим в течение более длительного времени, что может компенсировать любые искажения оттиска, вызванные усадкой или случайным смещением ложки.

Модель по агаровому оттиску следует отливать медленно; если сделать это невозможно, оттиск следу-

Таблица 2.7.5 Состав агарового оттискового материала

Наименование	Количество, (%)	Назначение компонента
Агар	12,5	Дисперсная фаза
Бура	0,2	Для упрочнения геля
Сульфат калия	1,7	Ускоритель для модели
Алкилбензоат	0,1	Защищает форму
Красители и отдушки	Следы	Внешний вид и вкус
Вода	85,5	Непрерывная фаза (среда)

ет хранить при относительной влажности 100% с помощью заворачивания его во влажную салфетку. В любом случае модель следует отливать не позднее, чем через 1 час, т.к. с этим материалом связаны две проблемы:

1. Синерезис. Это процесс, в результате которого юда выпотевают из массы материала на поверхность оттиска, а молекулы геля сближаются под действием главной движущей силы, направленной на снятие внутренних напряжений. Вода затем испаряется с поверхности и вызывает тем самым усадку или сжатие оттискового материала.
2. Поглощение или впитывание влаги. Процесс поглощения воды, если материал был предварительно

высушен из-за несоблюдения условий хранения. В результате этого процесса возможно возникновение искажений оттиска, т.к. внутренние напряжения, которые всегда присутствуют, будут высвобождаться в процессе водопоглощения.

Материал легко удаляется из поднутрений, но следует быть очень осторожным при работе с ним, т.к. он очень легко рвется или разрывается и не способен удерживаться на стандартной оттискной ложке за счет прилипания к ее поверхности. Хотя ложку перфорируют, всегда существует возможность локального отделения материала от поверхности ложки, когда имеет дело с анатомическим рельефом тканей полости рта, отличающимся значительными поднутрениями.

Этот материал обладает высокими вязкоэластичными свойствами, поэтому ложку следует удалять резким движением (рывком) так, чтобы свести к минимуму эластичную деформацию. Это в равной мере относится ко многим другим оттискным материалам на основе полимеров. Нужно, чтобы толщина слоя оттискного материала была достаточной для исключения излишней деформации во время удаления оттиска из поднутрений.

Бура, которую добавляют в агаровый материал для контроля уровня pH, дает отрицательный побочный эффект, реагируя с модельным материалом и, таким образом, замедляя процесс его твердения; в результате поверхность модели может стать мягкой. Для устранения этого недостатка в состав материала добавляют сульфат калия. Материал не токсичен и не раздражает ткани рта пациента при тщательном выполнении инструкции по применению. Он относительно дешев, и имеются сведения, что в ряде лабораторий при дублировании моделей его неоднократно используют, до четырех раз.

У агаровых оттискных материалов имеются и недостатки, связанные с необходимостью использования специального оборудования, такого как оттисковые ложки с водяным охлаждением и секционная водяная баня с определенной температурой, что требует начальных затрат на его приобретение. Кроме того, ложка с водяным охлаждением довольно массивна и может создать неудобства для пациента. Хотя сам материал в принципе можно использовать неоднократно, в наше время перекрестной инфекции к этому относятся настороженно. Также необходимо быть внимательным в работе, чтобы исключить загрязнение воды в бане. По этим причинам агаровый оттискный материал сейчас редко используют в практике.

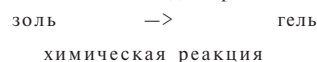
Альгинатные оттискные материалы (альгинаты)

Основой альгинатных материалов является альгиновая кислота — продукт, получаемый из морских водорослей. Структура альгиновой кислоты очень сложна,

в общем виде она показана на Рис. 2.7.4. Некоторые атомы водорода карбоксильных групп замещены на натрий, в результате чего образовалась водостойкая соль — альгинат натрия с молекулярной массой от 20 000 до 200 000. Процесс твердения альгинатного материала заключается в образовании поперечных сшивок (связей) между полимерными цепями альгината натрия. Состав типичного альгинатного оттискного материала представлен в Таблице 2.7.6.

Процесс твердения (или отверждения)

При смешивании с водой происходит химическая реакция, в результате которой полимерные цепи сшиваются поперечными связями и образуется трехмерная структура. Если связи уже образовались, их нельзя разрушить, (вернув структуру в исходное линейное состояние), поэтому данный процесс отверждения альгинатов является необратимым, и альгинатный материал можно использовать только однократно по схеме:

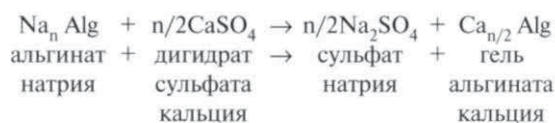


Реакция отверждения

Дигидрат сульфата кальция поставляет ионы Ca для реакции поперечного сшивания, за счет которой золь превращается в гель. Ионы кальция выделяются из частично растворимого в воде дигидрата сульфата кальция:



Механизм поперечного сшивания показан на Рис. 2.7.5, его можно представить в виде реакции:



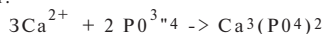
Рабочее время и время твердения материала зависят от скорости выделения ионов кальция и их способности к сшиванию. Быстрое растворение сульфата кальция могло бы дать материал с непригодным рабочим временем, поэтому, чтобы этот недостаток преодолеть, в состав материала вводят фосфат натрия, который сдерживает взрывную начальную скорость образования кальциевых ионов. Фосфат натрия действует в этом случае как замедлитель, его количество можно изменять для получения модификаций оттискного материала с обычной и повышенной скоростью твердения. Ионы натрия образуются в результате следующей реакции:

Таблица 2.7.6 Состав альгинатного оттискового материала

Наименование	Количество, (%)	Назначение компонента
Альгинат натрия	18	Образует гидрогель
Дигидрат сульфата кальция	24	Обеспечивает ионами кальция
Фосфат натрия	2	Регулирует (контролирует) рабочее время
Сульфат калия	10	Для отверждения модели
Наполнители (диатомитовая земля)	56	Регулирует (контролирует) консистенцию
Кремнийфтористый натрий	4	Контролирует pH



Ионы кальция в первую очередь будут реагировать с фосфатными ионами, образуя нерастворимый фосфат кальция:



Таким образом ионы кальция, которые выделяются из дигидрата сульфата кальция вначале не участвуют в процессе сшивания, так как реагируют с фосфатными ионами. Только тогда, когда в раствор выйдет такое количество кальциевых ионов, которое окажется достаточным, чтобы прореагировал весь введенный в состав фосфат натрия, начнут поступать ионы кальция для реакции сшивания.

В процессе твердения происходит значительное изменение pH, от 11 в начале процесса до приблизительно 7. Это изменение pH было использовано в некоторых составах альгинатных материалов, в них добавляли pH-индикаторы, с помощью которых процесс отверждения можно было наблюдать визуально и таким образом оценивать рабочее время и время отверждения.

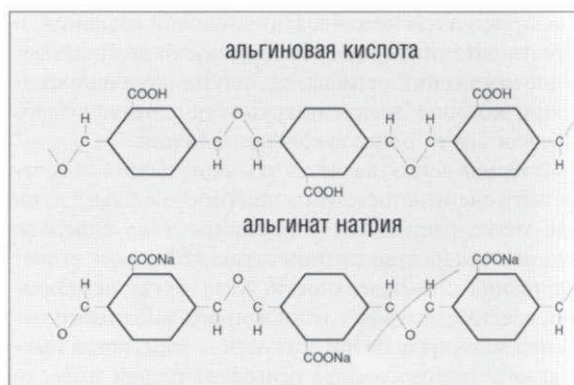


Рис. 2.7.4. Структура альгината натрия, водородные ионы альгиновой кислоты замещены ионами натрия

Свойства

Альгинатные материалы выпускают в виде порошков, которым придают способность не пылить при смешивании, чтобы исключить какое-либо раздражающее воздействие тонких пылевидных частиц при их попадании в окружающий воздух и дыхательные пути персонала. Порошок следует энергично перемешать перед применением, чтобы не было расслоения, которое может происходить при хранении, и равномерно распределить в массе поверхностный слой, часто загрязненный следами влаги, проникающими из воздуха. Контейнер с порошком следует тщательно и как можно быстрее закрывать после взятия из него необходимой порции порошка.

Важно точно соблюдать правильное соотношение порошка и воды, для чего производитель материала поставляет с ним соответствующий мерник (мерную ложку). Легче всего смешивать материал в резиновой чашке шпателем, которым обычно пользуются для смешивания гипса.

Альгинатный материал имеет легко контролируемое рабочее время, но для разных марок материала оно может изменяться. Рабочее время и время твердения можно регулировать, изменяя температуру воды при замешивании, например, используя подогретую воду, но лучше выбрать ту марку материала, которая имеет рабочее время и время отверждения, наиболее подходящие для специфики вашей работы, а температуру воды поддерживать между 18°C и 24°C. Типичные значения рабочего времени и времени отверждения для альгинатных оттисковых материалов обычного и быстрого отверждения приведены в таблице 2.7.7. Окончание времени отверждения в клинических условиях можно определить по потере липкости поверхности альгинатного материала. Оттиск следует подержать во рту еще 2-3 минуты после исчезновения липкости.

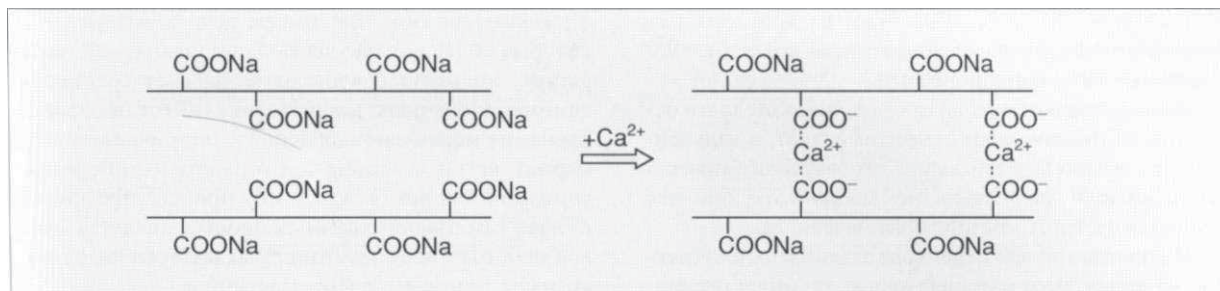


Рис. 2.7.5. Реакция сшивания (поперечного сшивания) альгината натрия ионами кальция

Воспроизведение рельефа поверхности альгинатными материалами не так точно, как агаровыми и эластомерными, и поэтому их не рекомендуют для снятия оттисков при изготовлении коронок и мостовидных протезов. Однако, они весьма популярны при изготовлении полных и частичных съемных протезов.

Для альгинатов характерны те же проблемы, что и для агаровых материалов, они также подвержены синерезису и водопоглощению, приводящих к невысокой стабильности размеров оттиска.

Подобно агаровым материалам, модель по альгинатному оттиску следует отливать не позднее, чем через 1 час, при этом храня оттиск завернутым во влажную салфетку.

Подобно агаровым материалам альгинаты обладают высокой вязкоэластичностью, и следует соблюдать правила извлечения оттиска для того, чтобы не получить излишнюю эластичную деформацию. Величина деформации сжатия материала, которая иногда достигает таких больших величин как 10%, может сказаться на точности оттиска при удалении его из поднутрений. Постоянная (или остаточная) деформация в таких случаях может достигнуть величины порядка 1,5%, что уже граничит с неприемлемым изменением размеров для ряда применений оттискного материала. Остаточная деформация у альгинатов иногда превышает деформацию агаровых оттискных материалов, у которых при тех же условиях остаточная деформация составляет около 1%.

Остаточную деформацию можно свести к минимуму, если использовать материал в тех случаях, где нет глубоких поднутрений, так как чем глубже поднутрение, тем больше деформация сжатия при извлечении из него. Применяя способ удаления оттиска резким быстрым движением (рывком), можно гарантировать то, что время воздействия на материал сжимающего напряжения будет максимально коротким, что дает преимущество, т.к. чем дольше материал находится в сжатом состоянии, тем больше будет величина остаточной деформации, что связано с вязкоэластичной природой альгинатных материалов. Некоторое вос-

Таблица 2.7.7 Сравнение альгинатных материалов нормального и быстрого твердения (отверждения)

	Нормального твердения	Быстрого твердения
Время смешивания (мин)	1	0,75
Рабочее время (мин)	3-4,5	1,25-2,5
Время твердения (мин)	1 – 4,5	1-2

становление после деформации будет происходить в любом случае сразу после удаления оттиска, когда сжимающее напряжение уже снято. Однако, хотя со временем величина остаточной деформации будет уменьшаться, но на этот положительный эффект будут накладываться размерные изменения оттиска.

Альгинатные оттискные материалы имеют более низкую прочность на раздир по сравнению с агаровыми материалами.

Клиническое значение

Хотя при быстром приложении нагрузки, связанном с методом удаления описки одним движением или рывком, прочность материала на раздир слегка возрастает, альгинатные материалы не рекомендуются для снятия оттисков при изготовлении коронок и мостов, где опасность разрывов в описке при его извлечении весьма высока.

После извлечения изо рта пациента оттиск следует промыть, чтобы удалить остатки слюны, т.к. это может мешать процессу твердения гипсовой модели. Перед отливкой модели с поверхности оттиска следует уда-

лить остатки воды, т.к. вода будет разжижать смесь модельного материала, и поверхность модели станет мягкой, ее легко будет повредить.

Альгинатный оттиск не следует слишком долго оставлять на модели; если оттиск высохнет, в дальнейшем его трудно будет отделить. В результате поверхность модели получится не гладкой, т.к. на ней останутся частицы альгинатного материала.

Пациенты хорошо переносят альгинатный оттиск-ной материал. Этот материал дешев, но имеет ограниченный срок хранения из-за попадания в него влаги.

ЭЛАСТОМЕРНЫЕ ОТТИСКНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Представленные выше оттискные материалы вообще недостаточно хороши в клинической практике для снятия точных оттисков. Альгинаты сами по себе непечные материалы и дают неважное воспроизведение деталей поверхности; агаровые материалы не сохраняют размерную точность, не стабильны при хранении, их можно применять только тогда, когда зуботехническая лаборатория расположена поблизости, «под рукой»; а твердые оттискные материалы невозможно удалять изо рта при наличии глубоких поднутрений. Таким образом, еще есть нужда в оттискном материале, обладающем точностью, способностью к максимально полному восстановлению после деформации и имеющем долговременную стабильность размеров. Все перечисленные задачи можно разрешить с помощью эластомерных оттискных материалов.

Эластомерные оттискные материалы относятся к полимерам, которые применяются при температуре выше температуры их стеклования, T_g . В таких материалах текучесть все более и более возрастает с подъемом температуры относительно температуры их стеклования.

Вязкость полимеров, используемых для оттискных материалов, прежде всего зависит от их молекулярной массы, (т.е. длины полимерных цепей), а также от присутствия добавок, таких как наполнители.

Таким образом, мы имеем дело с материалами, которые обладают текучестью при комнатной температуре, но могут отверждаться за счет соединения длинноцепочечных макромолекул. Этот процесс соединения молекулярных цепей с образованием трехмерной сетки известен под названием поперечного сшивания макромолекул, (этот процесс представлен в Главе 1.6). Именно данный процесс является основой перехода всех эластомерных материалов из жидкого состояния в твердое эластичное.

Существуют три основные группы эластомерных оттискных материалов:

- полисульфиды
- полиэферы
- силиконы.

Вначале будет представлена химическая основа этих оттискных материалов, а затем мы обсудим их свойства.

Полисульфиды

Ниже представлены формула полисульфидного полимера с молекулярной массой 2000 — 4000, имеющего концевые и подвесные меркаптановые группы ($-SH$), (см. Рис. 2.7.6). Буквами x и y на Рис. 2.7.6 обозначено различное количество повторяющихся элементарных звеньев. Эти материалы также называются тиоколовыми резинами, так как они являются производными тиолов, сульфоводородных аналогов обычных спиртов, (например, этантиол CH_3CH_2SH аналогичен этанолу CH_3CH_2OH).

Меркаптановые группы окисляются под действием ускорителя, что приводит к удлинению цепи и поперечному сшиванию, по схеме, представленной на Рис. 2.7.7. Эти реакции вызывают быстрый рост молекулярной массы полимера, в результате чего пастообразный материал превращается в резину. Побочным продуктом реакций отверждения является вода.

Процесс отверждения носит экзотермический характер с типичным возрастанием температуры на 3–4°C, хотя этот рост зависит от количества полисульфида, участвующего в процессе.

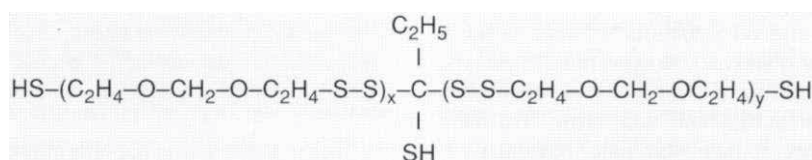


Рис. 2.7.6. Структурная формула типичного полисульфида

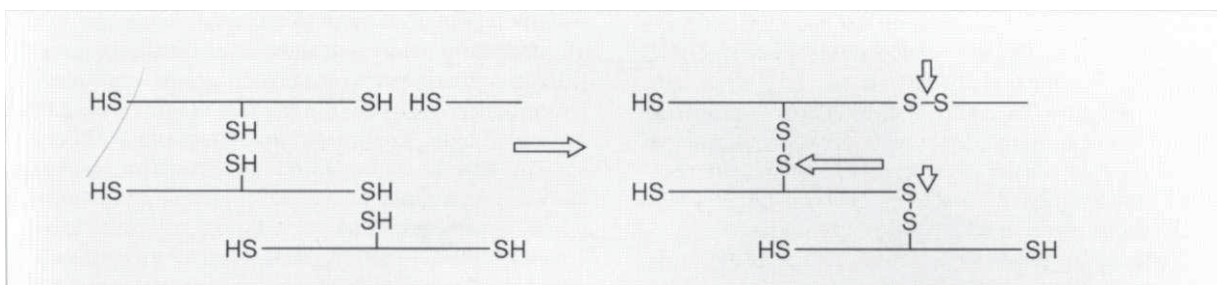


Рис. 2.7.7. Схема реакций сшивания и удлинения молекулярных цепей полисульфидного оттискового материала

Форма выпуска материала

Полисульфидные материалы выпускают в виде основной пасты, (содержащей полисульфид и инертный наполнитель, такой как двуоксид титана с размером частиц 0,3 мкм), и активаторной пасты, (содержащей двуоксид свинца, который окрашивает пасту в коричневый цвет, серу и дибутил или диоктилфталат).

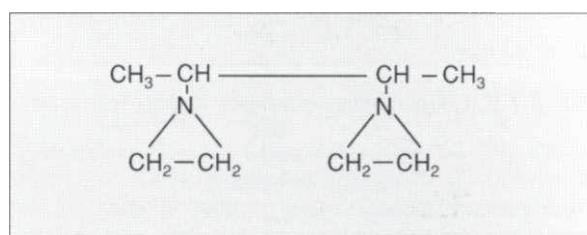


Рис. 2.7.8. Структура полиэфира

Полиэфиры

Интересно, что полиэфирные оттисковые материалы были разработаны специально для стоматологии. Их разработали в конце 60-х годов. Структура этого полимера в упрощенном виде показана на Рис. 2.7.8. Отверждение материала происходит в результате реакции иминовых концевых групп. Эта реакция представлена на Рис. 2.7.9. В результате реакции не выделяются побочные продукты, что является одной из причин хорошей размерной стабильности материала. Однако при хранении материал имеет склонность к поглощению воды, и поэтому его надо хранить в сухих условиях; его никогда не следует помещать в тот же контейнер или пакет, в котором обычно хранят оттиски из альгинатов.

Форма выпуска

Полиэфирные материалы выпускают в виде двух паст: основной пасты, (содержащей полиэфир, пластификатор, такой как гликолевый эфир или фталат, и коллоидальный оксид кремния в качестве инертного наполнителя), и активаторной пасты, (содержащей ароматический сульфоновый эфир, пластификатор и инертный наполнитель).

Силиконы

Существуют две важные группы силиконовых оттисковых материалов. Одна группа называется *силиконы конденсационного отверждения*, а другая — *силиконы*

аддитивного отверждения. Обе группы основаны на полидиметилсилоксановых полимерах, отличающихся типом концевых групп, которые ответственны за различие в механизмах отверждения.

СИЛИКОНЫ конденсационного отверждения

Эти материалы основаны на полидиметилсилоксановом полимере с гидроксильными концевыми группами, как показано на Рис. 2.7.10. Реакция сшивания проходит при добавлении тетраэтилсилката (ТЭС), который способен связывать три полимерные цепочки, как это видно из Рис. 2.7.11. Для образования сшитой сетчатой структуры присутствие трех функциональных групп необходимо, иначе две функциональные группы смогут привести только к удлинению полимерной цепи. Побочным продуктом этой реакции является спирт (R-OH).

Клиническое значение

Выделение спирта ограничивает стабильность описки при хранении.

Форма выпуска

Материал выпускают в виде основной пасты, содержащей жидкий силиконовый каучук и наполнитель, и активаторной пасты, основным компонентом

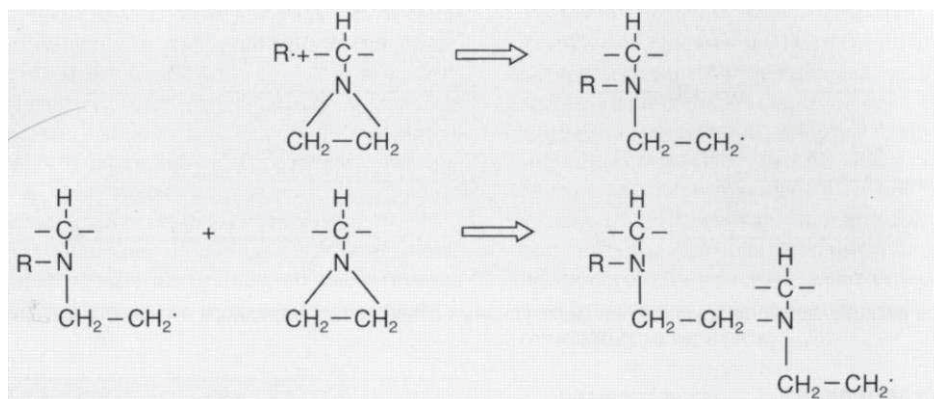


Рис. 2.7.9. Схема реакции сшивания по подвесным иминовым группам в макромолекулах полиэфира

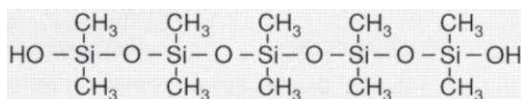


Рис. 2.7.10. Полидиметилсилоксан с гидроксильными концевыми группами

которой является тетраэтилсиликат (ТЭС, сшивающий агент). Важно соблюдать точную пропорцию при добавлении активаторной пасты. Недостаток ТЭС приводит к неполному отверждению, давая материал с плохими механическими свойствами, с высокой остаточной деформацией. Но и избыток ТЭС может также вызвать неполное отверждение, сохраняя в материале много непрореагировавших концевых этиловых групп.

Силиконы аддитивного отверждения

Эти материалы похожи на конденсационные силиконы тем, что в их основе также имеется полидиметилсилоксановый полимер; однако у него на концах макромолекул присутствуют виниловые группы, как это можно видеть на Рис. 2.7.12. Реакция отверждения за счет взаимодействия платинового катализатора и силана (водородсодержащего силана) схематично представлена на Рис. 2.7.13. Важным отличительным свойством этой реакции является отсутствие побочного продукта.

Форма выпуска

Силиконы аддитивного отверждения выпускают в виде основной пасты, (поливинилсилоксана, сила-

нола и наполнителя), и катализаторной пасты (поливинилсилоксана, платинового катализатора и наполнителя).

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИТИКА ЭЛАСТОМЕРНЫХ ОТТИСКНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рабочие характеристики

Процесс отверждения полиэфирного оттискного материала очень сильно зависит от изменений окружающих условий, таких как температура и влажность, и, несмотря на тщательное соблюдение инструкций, рабочее время и время отверждения могут значительно изменяться. Типичные показатели рабочего времени и времени отверждения изменяются в диапазоне от 6 до 13 минут, что является достаточно продолжительным временем по сравнению с рядом других оттискных материалов, для которых время отверждения составляет около 4-5 минут. Высокая температура в кабинете в сочетании с повышенной влажностью могут привести к существенному сокращению рабочего времени и времени отверждения, понижение температуры и влажности ниже нормы тоже оказывают влияние на временные показатели материала.

Силиконы конденсационного типа также страдают непостоянством характеристик отверждения, но связано это с ошибками смешивания паст, некачественного неоднородного смешивания, а также с тем, что ТЭС подвержен гидролизу. Если ТЭС загрязнен

влажностью, он теряет свою активность, эта потеря приводит к некоторым сложностям при снятии оттиска.

Характеристики процессов отверждения полиэфирных и силиконовых оттискных материалов отличаются большим постоянством. Хотя было замечено замедление отверждения силиконов аддитивного типа, когда материал плотной высоковязкой консистенции смешивали руками в латексных перчатках.

Смешивание аддитивных силиконов низкой вязкости стало значительно легче с введением в практику смесительных устройств пистолетного типа. Такие устройства исключали неполное или неоднородное перемешивание паст, а также попадание в массу материала воздуха.

Эластомерные оттискные материалы имеют варианты с различной вязкостью в зависимости от количества наполнителя в их составе, существуют низковязкие (текучие), материалы средней вязкости, высоковязкие и очень плотные, подобные пластилину материалы.

Низковязкие материалы применяют для двойных оттисков, (снимаемых в один или в два этапа), в сочетании с высоко вязким и высоко наполненным материалом в индивидуальной ложке. В других случаях методика сочетания плотного высоко вязкого и текучего оттискных материалов для одноэтапного или двухэтапного снятия многослойных оттисков применяется тогда, когда используют плотный материал в стандартной оттискной ложке.

Материалом средней вязкости можно снимать однослойный оттиск в один этап с помощью индивидуальной ложки или в сочетании с низковязким материалом по методике снятия двухфазного или двухслойного оттиска в один этап и тоже с индивидуальной ложкой.

Полисульфидные материалы

Вязкость основной пасты зависит от количества вводимого в нее наполнителя, таким образом получают пасты оттискного материала с высокой, средней и низкой вязкостью. Следует заметить, что оттискные материалы плотной консистенции или очень высокой вязкости на полисульфидной основе не выпускают, и поэтому этот оттискный материал необходимо применять со специальной ложкой, используя для снятия описка или одну пасту средней вязкости или сочетание высоко вязкой и низко вязкой паст.

Полиэфирные материалы

Эти материалы имеют только одну вязкость и их следует применять в виде одного слоя на индивидуальной

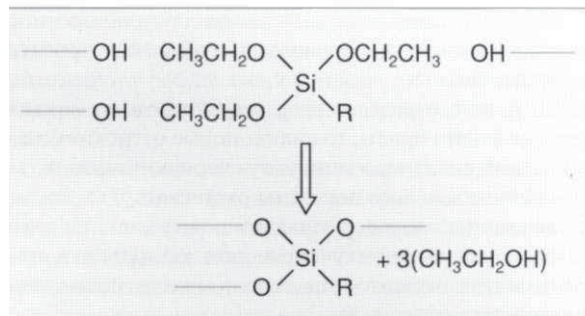


Рис. 2.7.11. Схема реакции сшивания силиконового оттискного материала конденсационного отверждения

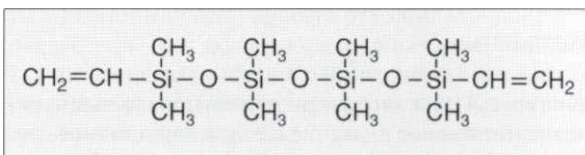


Рис. 2.7.12. Полидиметилсилоксан с винильными концевыми группами

ложке. Но хотя исходная вязкость пасты более густая, она обладает текучестью подобно текучести низковязких оттискных материалов.

Силиконы (поли)конденсационного отверждения

Эти силиконовые материалы выпускают в широком диапазоне вязкости, от очень плотных до материалов средней и низкой вязкости. Существуют также типы этих материалов с повышенной текучестью. Таким образом, для применения этих материалов можно использовать самую разнообразную технику снятия оттисков. Сложности в применении материалов этого типа возникают из-за разницы в вязкости основной и активаторной пасты, эта разница затрудняет получение однородной смеси, если не пользоваться прогрессивными способами смешивания.

Силиконы аддитивного отверждения

Как и конденсационные силиконы, эти материалы также выпускают различной исходной вязкости, плотной, высокой, средней и низкой повышенной текучести. И также для их применения можно пользоваться различными способами снятия оттисков. Их преимущество по сравнению с конденсационными силиконами заключается в одинаковой консистенции

основной и катализаторной пасты для любого типа исходной вязкости материала, что облегчает процесс смешивания.

Если пользуются стандартной ложкой для снятия оттиска в один прием, то силиконовые оттисковые материалы аддитивного типа могут хорошо удерживаться в ней в состоянии покоя, не растекаясь, (т.е. тогда, когда врач заполняет материалом ложку), но при этом обладают высокой текучестью под давлением в момент снятия оттиска. Существуют монофазные оттисковые материалы.

Механические свойства

Жесткость

Жесткость (или твердость оттиска) после отверждения имеет важное значение для удаления оттиска без каких-либо затруднений из поднутрений. Наибольшей гибкостью обладают полисульфидные оттисковые материалы; если поставить в ряд эластомерные оттисковые материалы по мере возрастания их жесткости, то при сопоставлении материалов одинаковой исходной вязкости или консистенции, этот ряд будет выглядеть следующим образом:



Однако с силиконами аддитивного отверждения плотной консистенции, как показал опыт работы с ними, возникают трудности извлечения оттисков из-за их чрезвычайно высокой жесткости в отвержденном состоянии, если оттисковой материал затек в поднутрения существенных размеров. Более современные разработки плотного силиконового материала имеют пониженную жесткость после отверж-

дения, их называют мягкими материалами высокой исходной плотности.

Постоянная деформация

В идеальном случае при удалении оттиска из поднутрений он должен сразу и полностью восстановиться после деформации, которая при этом возникает. Для всех эластомерных оттисковых материалов характерно вязкоэластичное поведение, поэтому важно, чтобы удаление оттиска изо рта выполнялось быстро, рывком. Тогда будет уверенность в том, что растяжение, которое испытывает материал, кратковременно и носит характер исключительно эластичной деформации. Если оттиск удаляют медленно, то в материале напротив возникнут деформации текучести, и тогда он не сможет восстановиться полностью после деформации.

Силиконы обладают особенно хорошими свойствами в этом отношении, фактически они не имеют остаточной деформации, в то время как для полисульфидов характерен относительно высокий показатель вязкого течения. По этому показателю оттисковые материалы можно выстроить в следующий ряд:



с полисульфидами (ПС), занимающими первое место из-за наибольшего значения постоянной (или остаточной) деформации, и силиконами аддитивного отверждения с наименьшей остаточной деформацией в этом ряду.

Прочность на раздир (или раздирание эластомера)

При снятии оттиска в клинике у пациента с сохранившимися зубами большое значение имеет прочность оттискового материала на раздир. Наибольшую прочность на раздир имеют полисульфидные материалы, за ними с большим отрывом идут полиэфирные и в конце — силиконовые материалы.

Слишком высокая прочность на раздир не всегда

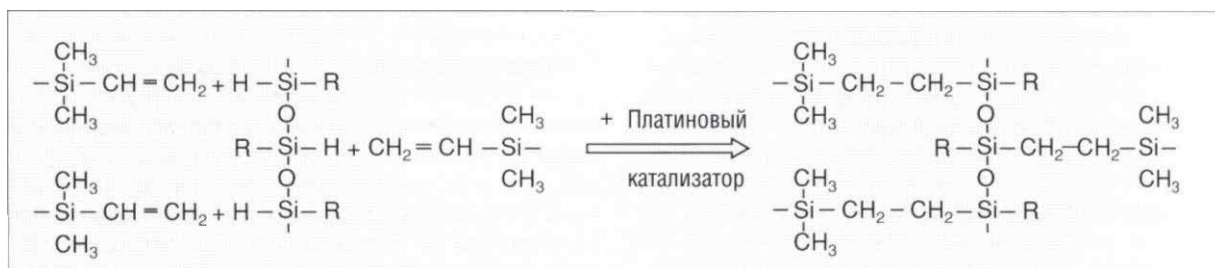


Рис. 2.7.13. Схема реакции сшивания в силиконовом оттисковом материале аддитивного отверждения

является хорошим показателем, т.к. с ростом или повышением прочности на раздир будут возрастать сложности удаления оттиска из рта в тех случаях, когда оттисковый материал попал в поднутрения. Кроме того, такой материал будет давать значительную деформацию перед тем, как напряжения в нем достигнут предельных значений разрыва, и эта деформация может оказаться не вполне обратимой.

Таким образом, прочность на раздир должна быть достаточной, чтобы предотвращать катастрофическое разрушение материала, но не слишком высокой, чтобы материал не имел избыточной деформации или не создавал повышенных трудностей при удалении оттиска.

Воспроизведение деталей поверхности

Все эластомерные оттисковые материалы очень точно воспроизводят рельеф поверхности или детали поверхности, если применяются материалы низкой вязкости или текучей консистенции. Способность воспроизводить детали поверхности прямо зависит от вязкости или консистенции оттискового материала: чем ниже вязкость, тем лучше воспроизведение. На самом деле воспроизведение поверхностного рельефа бывает настолько точное, что модельный материал не может воспроизвести его на модели.

Причины неточного воспроизведения поверхности обычно связаны с ошибками при снятии оттиска. Например, следует очень строго соблюдать правила смешивания двух паст, чтобы свести к минимуму количество воздушных пор. Пузырьки воздуха не создают проблем, когда они находятся внутри оттискового материала, но, если они выходят на поверхность или находятся близко к поверхности, возникнут сложности, и некоторые детали поверхности могут исчезнуть в оттиске. Другой причиной, которая может проявиться в виде недостаточно точного воспроизведения поверхности, является неполное отверждение оттискового материала на некоторых участках оттиска, где материал останется липким. Это обычно вызвано некачественным смешиванием материала, в результате чего получается неоднородная смесь.

Все эластомерные материалы гидрофобны, и, если поверхность зуба покрыта слюной, оттисковый материал не сможет смочить ее, и это обстоятельство приведет к неточному воспроизведению поверхности, потере деталей поверхности. Способность оттискового материала смачивать поверхность можно определить с помощью измерения контактного угла смачивания. Были измерены контактные углы при смачивании водой отвержденных материалов и получены значения: 49,3°; 82,7° и 98,2° для полиэфирных, полисульфидных

и силиконовых аддитивного отверждения соответственно. Отсюда видно, что особенные сложности возникают в работе с силиконами, а с полиэфирными материалами наоборот легче работать с этой точки зрения.

Сейчас появились так называемые гидрофильные модификации силиконовых материалов аддитивного типа. В их состав добавляю поверхностно активные вещества (ПАВ) для снижения гидрофобное™ и уменьшения за счет этого величины контактного угла до такого значения, которое приближалось бы к значениям, присущим полиэфирным оттисковым материалам.

Размерная стабильность и точность

Важно, чтобы модель полости рта давала точное воспроизведение всех тканей в трехмерном измерении, т.к. вся последующая работа в зуботехнической лаборатории проводится целиком на этой модели. Кроме ошибок, приводящих к искажениям, существуют нарушения точности воспроизведения оттиска, связанные с его расширением и усадкой.

С появлением силиконов аддитивного отверждения и полиэфиров, оттисковые материалы стали такими точными, какими они и должны были быть всегда. В последнее время стали обращать внимание на улучшение их манипуляционных характеристик; высокая размерная точность силиконов аддитивного отверждения иногда может обернуться препятствием в работе, о чем будет рассказано ниже.

Другие факторы

Факторы, приводящие к неточности моделей, были уже приведены выше, но есть еще некоторые, которые требуют дополнительных пояснений, относящихся к специфике ряда оттисковых материалов.

Усадка при отверждении и термическая усадка

Вообще, усадка эластомерных оттисковых материалов при отверждении очень мала. Процесс поперечного сшивания макромолекул дает значительно меньшую усадку, чем усадка, которая обычно происходит при полимеризации, т.к. последняя заключается в простом наращивании длины полимерных цепей. Полиэфиры и силиконы аддитивного типа имеют самую низкую усадку при отверждении, за ними следуют полисульфиды. Наибольшую величину усадки имеют (поли)конденсационные силиконы, что связано с характером процесса их отверждения. Таким образом, ряд оттисковых материалов в зависимости от их усадки при отверждении можно представить в следующем виде:

$$ПЭ = CAO < ПС < СКО$$

Если модель отлита сразу, то усадка практически будет совсем ничтожной или ее просто не будет, (имеется в виду усадка, вызванная охлаждением и хранением оттиска в комнатных условиях), а полученная по оттиску модель будет незначительно больше зуба. Из-за усадки, вызванной хранением оттиска, (в случае снятия оттиска силиконовым материалом конденсационного отверждения), размер модели будет возрастать со временем хранения оттиска, другими словами, чем на большее время будет отложена отливка модели по оттиску тем больше будет размер модели. Так как силиконы аддитивного отверждения чрезвычайно стабильны при хранении, размеры модели, отлитой по оттиску из этого материала, не будут изменяться со временем хранения оттиска и не будут зависеть от времени отливки модели.

При использовании данного метода удаление оттисков из силиконов аддитивного отверждения может быть затруднено. Хотя в настоящее время разработаны силиконовые композиции плотной консистенции, которые после отверждения становятся более мягкими и эластичными, извлечение оттиска может быть затруднено, если материал затек в межзубные промежутки; чем больше их размер, тем труднее будет извлекать оттиск. Может также возникнуть другая проблема, связанная с тем, что плотный материал сдвинет слой предварительно нанесенного вокруг зубов материала низкой вязкости, именно с тех участков, для которых поверхностная точность так важна.

Метод снятия оттиска в два этапа с созданием дополнительного пространства (места для второго слоя)

Этот эффективный метод заключается в изготовлении сначала (на 1-м этапе) индивидуальной ложки с помощью материала плотной консистенции. Этот первый слой оттиска получают или непосредственно с тканей полости рта или, в некоторых случаях, накладывая предварительно целлофановую пленку на слой плотной пасты. Некачественные отпечатки зубов на оттиске затем срезают, создавая промежутки или каналы для заполнения текучим материалом. После этого снимают второй слой оттиска, используя низковязкий текучий материал (wash), который воспроизводит необходимые детали поверхности.

Обычно для этого метода требуется большее количество низковязкого материала, чем для 1-этапного метода двойной смеси, а это означает, что величина усадки при отверждении будет больше, т.к. в текучем низковязком материале содержится меньше наполнителя. Это прежде всего касается силиконов конденсационного отверждения, для которых характерна большая величина усадки при хранении оттиска.

Для силиконов аддитивного отверждения почти не существует таких проблем. Усадка при отверждении в некоторой степени компенсируется, поскольку при снятии окончательного оттиска первый слой из плотного материала уже отвержден. Когда этим методом снимают оттиски из силикона аддитивного типа, то нет необходимости в вырезывании участков первого слоя оттиска из плотного материала.

Двухэтапный метод без вырезывания первого слоя

По этому методу первый оттиск снимают из плотного материала. Затем одновременно наносят низковязкий материал вокруг зубов и на отвержденный слой плотного материала в ложке, после чего оттискную ложку повторно вводят в рот. Сам по себе процесс повторного отверждения второго слоя оттиска не прост, т.к. для него требуется определенное свободное пространство, и новый слой будет сжимать первый из плотного материала, обеспечивая себе место.

Замечательная способность силиконовых оттискных материалов почти полностью восстанавливаться после деформации в данном случае означает, что после удаления отвержденного двухслойного оттиска из рта материал будет эластично выпрямляться после сжатия под давлением второго слоя. Если модель начать отливать сразу же, то размеры модели по этому двухслойному оттиску окажутся несколько меньше размеров зуба. Для силиконов конденсационного типа благодаря их усадке при хранении оттиска такая проблема будет разрешена, если отливку модели отложить на 24 часа. Однако размерная точность и стабильность силиконов аддитивного отверждения таковы, что полученная по оттиску из этих материалов модель всегда будет слишком маленькой.

Клиническое значение

Метод двухэтапного снятия оттиска без создания дополнительного пространства не подходит для силиконов аддитивного отверждения, поскольку первый слой очень трудно удалить из поднутрений после отверждения из-за высокой жесткости этих материалов плотной консистенции.

Совместимость с модельными материалами

Для всех эластомерных оттискных материалов не существует проблемы совмещения с материалами для отливки модели.

Можно назвать только одно ограничение для полисульфидных материалов, связанное с нанесением упорочняющих поверхность модели медных гальванических покрытий, т.к. полисульфиды реагируют с электролитом. Осуществить покрытие модели серебром тоже непросто, т.к. во время гальванического процесса возникает опасность получения цианида серебра. Во время нанесения гальванических покрытий на полиэфирный оттиск мешает чувствительность этого материала к влаге, полиэфирные могут поглощать воду, что приводит к некоторым искажениям оттиска и модели.

Силиконы конденсационного и аддитивного типа можно покрывать и медью и серебром гальваничес-

ким способом. Здесь есть только одна проблема - придать поверхности оттиска электропроводность, на силиконы из-за их низкого поверхностного натяжения трудно нанести графитовый слой.

Оценка переносимости оттисковых материалов

У полисульфидных материалов имеется неприятный запах из-за присутствующих в их структуре меркаптановых групп. (Небольшое количество тиолов добавляют к природному газу, чтобы его присутствие в воздухе легче было обнаружить; тиолы выделяет скунс, чтобы

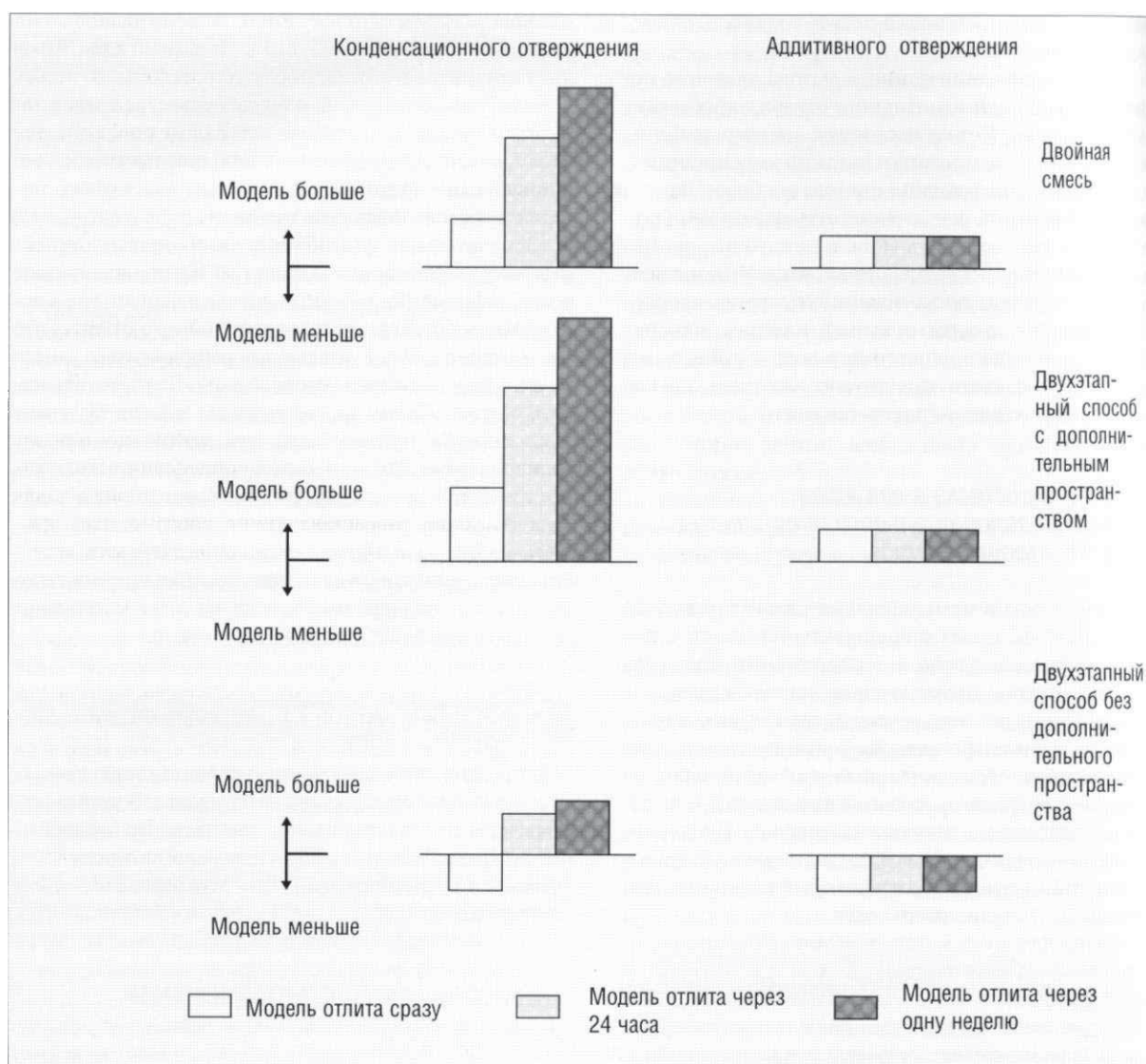


Рис. 2.7.14. Размерные изменения силиконовых материалов аддитивного и конденсационного отверждения в зависимости от способа снятия оттиска

отражать нападение хищников). Если полисульфидами запахана одежда, то ее трудно будет очистить. Полиэфирные и силиконовые материалы очень приятны в работе, руки от них легко очищаются.

Стоимость

Эластомерные материалы существенно дороже гидроколлоидных и твердых оттисковых материалов, наиболее дороги силиконы аддитивного отверждения.

Сравнительная оценка свойств эластомерных оттисковых материалов приведена в *Таблице 2.7.8*.

ДЕЗИНФЕКЦИЯ ОТТИСКНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Персонал стоматологических клиник постоянно подвергается воздействию микроорганизмов, которое может привести к таким инфекционным заболеваниям, как общая простуда, пневмония, туберкулез, герпес и гепатит. В особенности с тех пор, как был выявлен синдром приобретенного иммунодефицита (AIDS, СПИД), повысилась опасность появления потенциальных путей для перекрестной (внутрибольничной) инфекции при работе с оттисковыми материалами. Перекрестная инфекция может передаваться от пациента к врачу-стоматологу, к ассистенту хирурга-стоматолога и по случайности к зубному технику. Таким образом существует риск инфицирования стоматологического персонала.

Большинство зуботехнических лабораторий не принимают оттиски, пока не получат от врача-ортопеда гарантии того, что эти оттиски продезинфицированы. Такое положение создает дополнительные серьезные трудности в работе стоматолога, т.к. получение точных оттисков было сложной задачей и в лучшие времена. Все старание и внимание, потраченные на снятие оттиска высокого качества, могут быть сведены на нет, если этот оттиск будет испорчен во время дезинфекции.

Стоматологу теперь предстоит выбирать наиболее подходящий оттисковый материал и соответствующий этому материалу способ дезинфекции.

Дезинфицирующие средства

Стерилизовать оттиски невозможно, т.к. при этом необходимо прибегать к высоким температурам, поэтому остается применять для них дезинфекцию. Наиболее эффективными видами или способами

дезинфекции оттисков является погружение их в дезинфицирующие растворы на время до 30 мин. Когда дезинфекцию оттисков погружением в раствор провести нельзя, их можно подвергнуть обработке дезинфицирующим раствором из распылителя или пультверизатора (спреем). Существует много различных растворов, которые можно применять в виде спрея или в которые можно погружать оттиски. Их можно разбить на следующие основные группы:

- *Хлорные растворы* Они могут оказывать повреждающее действие на кожу, глаза и т.п.; они обесцвечивают одежду, имеют неприятный запах и оказывают сильное коррозионное действие на металлы.
- *Альдегидные растворы* Они имеют удушающий запах и раздражают кожные покровы и глаза. Коммерческие дезинфицирующие растворы чаще готовят на основе глутарового альдегида, чем на основе формальдегида. В качестве дезинфицирующего раствора предпочитают применять 2%-ые растворы глутарового альдегида.
- *Йодные растворы* (1 % йодоформ)
- *Фенолы*

Влияние дезинфицирующих средств на точность оттисковых материалов

Было подробно изучено влияние дезинфицирующих средств на точность и размерную стабильность оттисковых материалов; ниже приведены основные результаты изучения, представляющие современный уровень знаний по этому вопросу для различных классов оттисковых материалов.

Обратимые гидроколлоиды

Агаровые оттисковые материалы можно выдерживать в растворах гипохлорита натрия, йодоформе или в растворе глутарового альдегида с фенольным буфером. Важно тщательно соблюдать инструкции по разбавлению раствора и времени выдержки в нем. Время выдержки в растворе не должно превышать 30 минут. Другой потенциальной опасностью инфицирования агара является возможность перекрестного загрязнения материала при его термостатировании в водяных банях.

Необратимые гидроколлоиды

Статистически достоверные и значительные размерные изменения происходят в альгинатных оттисковых материалах, когда их выдерживают свыше 15 минут в растворах глутарового альдегида, формальдегида или гипохлорита натрия, а когда их обрабатывают спреем

Таблица 2.7.8 Преимущества и недостатки эластомерных оттисковых материалов

Преимущества	Недостатки
Полисульфиды Хорошая смачиваемость Хорошее воспроизведение деталей поверхности Легкость удаления оттиска Высокая прочность на раздир	Большая остаточная деформация Неприятный вкус и запах Модель следует отливать в течение 1 часа Продолжительное время твердения Требует соблюдения осторожности при дезинфекции
Силиконы конденсационного отверждения Хорошее воспроизведение деталей поверхности (при соблюдении сухости поверхности) Низкая остаточная деформация Широкий диапазон вязкости Легкость дезинфекции Очень приятен для пациента	Гидрофобность Усадка при хранении (оттиска) Модель следует отливать в течение 1 часа Низкая прочность на раздир
Полиэфирсы Гидрофильность Хорошее воспроизведение деталей поверхности Высокая размерная точность Высокое сопротивление деформации Очень приятен для пациента	Высокая остаточная деформация Набухает в дезинфицирующих растворах или во влажной среде С трудом выводится изо рта Низкая прочность на раздир Требует соблюдения осторожности при дезинфекции
Силиконы аддитивного отверждения Хорошее воспроизведение деталей поверхности (при соблюдении сухости поверхности) Высокая размерная точность Высокая стабильность при хранении Низкая остаточная деформация Широкий диапазон вязкостей Легкость дезинфицирования Очень приятен для пациента	Гидрофобность (за исключением составов, содержащих добавки ПАВ)

фенольного дезинфицирующего средства и оставляют в таком виде на 30 минут, то отливки, полученные впоследствии, явно имеют значительные размерные изменения, что подтверждено и статистически и клинически. Гипохлорит натрия, кроме того, способен частично растворять альгинатный материал. Допустимые размерные изменения оттиска дает выдержка в нейтральных растворах глутарового альдегида или йодоформа в течение не более 15 минут. Однако, было обнаружено, что даже такое короткое время пропитывания альгинатных оттисков в альдегидных растворах, как 2 минуты, ухудшает качество поверхности отливок.

Таким образом, необратимые гидроколлоидные (альгинатные) оттисковые материалы дают искаженные оттиски после их выдержки при погружении в дезинфицирующие растворы, и их можно дезинфицировать, распыляя раствор на поверхность оттиска, (обрабатывая спреем), и затем помещая обработанный оттиск в герметичный пластиковый пакет на время, рекомендуемое в инструкции изготовителя.

«Внутренняя» дезинфекция, (когда вместо воды для приготовления смеси перед снятием оттиска берут раствор дезинфицирующего средства), — это другая возможность дезинфекции альгинатов, т.к. этот способ позволяет сразу же отливать модель после извлечения оттиска изо рта. На первый взгляд этот способ кажется очень эффективным, но он все же не позволяет разрешить проблему дезинфекции оттисковой ложки.

Полисульфиды

Исследования с многочисленными видами дезинфицирующих средств и различными временами выдержки в них, от 10 до 30 минут, показывают, что на полисульфидные оттисковые материалы такая дезинфекция, а также дезинфекция распылением этих средств, не оказывает отрицательного действия, и оба способа дезинфекции можно применять для этих материалов.

Полиэфирсы

Известно, что полиэфирные оттисковые материалы расширяются под воздействием влаги. Поэтому неудивительно, что выдержка этих материалов в различных дезинфицирующих растворах вызывает значительное набухание материала уже через 10 минут. Размерные изменения становятся весьма значительными через 4 часа выдержки материала в 10%-ом водном растворе янтарного альдегида, но через 10 минут размерные изменения материала имеют вполне до-

пустимую величину. Можно дезинфицировать спре-ем. Следовательно для полиэфирных оттисковых материалов рекомендуют использовать дезинфекцию распылением дезинфицирующих средств или погружением в дезинфицирующие растворы, такие как хлорные растворы, на короткое время (не более 10 минут).

Силиконы конденсационного отверждения

Хотя силиконы конденсационного отверждения химически не взаимодействуют со многими дезинфицирующими средствами при их длительной выдержке в растворах этих средств, существуют ограничения, связанные с собственной размерной нестабильностью этих материалов.

Силиконы аддитивного отверждения

Были проведены многочисленные исследования влияния дезинфицирующих средств на размерную стабильность силиконов аддитивного отверждения. В результате пришли к выводу, что отрицательное воздействие на силиконы данного класса со стороны всех возможных вариантов дезинфицирующих средств даже при продолжительном контакте с ними (до 18 часов) отсутствует. Единственный отрицательный момент, который был замечен, заключался в том, что дезинфицирующие средства снижают смачивающую способность модельных материалов по отношению к оттискам из гидрофильных силиконовых материалов.

Методики проведения дезинфекции

Непосредственно после извлечения изо рта пациента оттиски следует промыть в воде для удаления остатков слюны, крови и других загрязнений. Дезинфекцию оттиска следует проводить до отливки модели или до отправки оттиска в зуботехническую лабораторию. Ответственность за передачу оттиска в незагрязненном виде в лабораторию лежит на враче-стоматологе. Как было сказано выше, методика или способ дезинфекции должен выбираться в зависимости от типа оттискового материала и вида дезинфицирующего средства. Необходимо помнить, что целью обработки оттиска является именно дезинфекция, а не стерилизация, т.к. в последнем случае требуется очень длительная выдержка в растворах, которая не всегда может гарантировать стерильность.

Совет Британской Стоматологической Ассоциации (Advice Sheet A12) поясняет, что основные типы

оттисковых материалов можно дезинфицировать в глутаровом альдегиде, но при этом замечает, что универсального метода для дезинфекции всех существующих типов оттисковых материалов не существует. В указанном документе рекомендуется использовать одноразовые оттисковые ложки, а техникам советуют работать в перчатках, когда они имеют дело с оттисковыми материалами и занимаются отливкой моделей.

Американская стоматологическая Ассоциация (АДА) предлагает дезинфицировать полисульфидные и силиконовые материалы конденсационного и аддитивного отверждения путем погружения оттисков на 30 минут в дезинфицирующие растворы глутарового альдегида, а необратимые гидроколлоидные и полиэфирные оттисковые материалы дезинфицировать спреем из хлорных растворов. Однако важно, чтобы в каждом случае строго соблюдали рекомендации инструкций изготовителей.

Методики проведения дезинфекции

Альгинаты	Обработать поверхность описка из распылителя (спреем) дезинфицирующим средством и положить описк в герметичный пластиковый пакет на время, рекомендуемое в инструкции изготовителя
Полисульфиды и силиконы	Выдержать, погрузив описк в дезинфицирующий раствор, в течение времени, рекомендованного в инструкции изготовителя, (лучше < 30 мин).
Полиэфиры	Обработать поверхность описка спреем дезинфицирующего средства или погрузить его в дезинфицирующие растворы на короткое время (< 10 мин).

ОШИБКИ ПРИ СНЯТИИ ОТТИСКОВ

Когда качество протеза прямо зависит от качества оттиска, важно, чтобы было легко обнаружить дефекты оттиска и не отправлять плохой оттиск в зуботехническую лабораторию для дальнейшей работы.

Во многих случаях необходимость переснимать или переделывать оттиск можно исключить, если

осознавать сложности, которые возникают при снятии оттиска, и знать, как их можно избежать. Основные дефекты оттиска связаны с плохим воспроизведением деталей поверхности, что приведет к плохому прилеганию протеза в дальнейшем.

Плохое качество воспроизведения деталей поверхности

Факторы, которые вызывают плохое воспроизведение деталей поверхности:

- *Шероховатая или неровная поверхность оттиска* Это может возникнуть из-за неполного отверждения оттиска, (обычно связанное с его преждевременным удалением), неоднородного перемешивания паст или из-за присутствия на поверхности тканей каких-либо загрязнений. Слишком быстрое отверждение материала также может дать плохое воспроизведение рельефа поверхности, это может быть связано с влиянием неподходящей для смешивания температуры, влажности или других помех при смешивании.
- *Поры, воздушные пузырьки.* Они обычно возникают при слишком быстром отверждении материала, или когда воздух был внесен в массу материала при смешивании.
- *Пустоты неправильной формы (раковины)* Они могут образоваться из-за присутствия на поверхности влаги или посторонних веществ.

Плохое прилегание протеза

Факторы, которые ухудшают прилегание протеза:

- *Искажения.* Применение слишком гибких оттисковых ложек приведет к искажениям оттиска, т.к. ложка может смещаться во время снятия оттиска. Если рабочее время оттискового материала превышено, то материал не будет хорошо растекаться и возникнет желание приложить дополнительное давление на ложку при снятии оттиска, которое может ее сдвинуть и вызвать в оттисковом материале необратимую остаточную деформацию. Перемещения ложки в процессе отверждения оттискового материала также приведут к искажениям оттиска. Может произойти отрыв оттискового материала от ложки из-за разрушения адгезионной связи между ними в результате применения слабого адгезива или, если был использован неподходящий адгезив, а также если не хватило времени для того, чтобы адгезив сработал. Неправильно выбранный способ дезинфекции также может увеличить искажения оттиска.

Размеры отливки слишком велики или слишком малы. Хотя вероятно трудно установить истинную причину плохого прилегания протеза, произошло ли это из-за нарушений размера или искажений формы, но в большинстве случаев несоответствия размеров отливки вызваны следующим: применением неподходящего для этого случая способа снятия оттиска; проведение отливки модели в неподходящее для этого время; хранение оттиска в неудовлетворительных условиях, при несоответствующих правилам температуре и влажности.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Bell JW, von Fraunhofer JA (1975) The handling of elastomeric impression materials: a review. *J Dent* 3: 229-237
- Brown D (1981) An update on elastomeric impression materials. *Br Dent J* 151: 35-41
- CDMIE (1996) Infection control recommendations for the dental office and the dental laboratory. ADA Council on Scientific Affairs and ADA Council on Dental Practice. *J Am Dent Assoc* 127: 672-680
- Jamani KD, Harrington E, Wilson HJ (1989) Rigidity of impression materials. *J Oral Rehabil* 16: 241-248
- Johnson GH, Drennon DG, Powell GL (1988) Accuracy of elastomeric impressions disinfected by immersion. *J Am Dent Assoc* 116: 52S-S30
- Johnson GH, et al (1998) Dimensional stability and detail reproduction of irreversible hydrocolloid and elastomeric impressions disinfected by immersion. *J Prosthet Dent* 79: 446-453
- McCabe JF, Storer R (1980) Elastomeric impression materials. The measurement of some properties relevant to clinical practice. *Br Dent J* 149: 73-79
- McCabe JF, Wilson HJ (1978) Addition curing silicone rubber impression materials. An appraisal of their physical properties. *Br Dent J* 145: 17-20
- Millstein P, Maya A, Segura C (1998) Determining the accuracy of stock and custom tray impression/casts. *J Oral Rehabil* 25: 645-648
- Pamenius M, Ohlsen NG (1987) The clinical relevance of mechanical properties of elastomers. *Dent Mater* 3: 270
- Pratten DH, Craig RG (1989) Wettability of a hydrophilic addition silicone impression material. *J Prosthet Dent* 61: 197-201
- Rosen M, Touyz LZG, Becker PJ (1989) The effect of latex gloves on setting time of vinyl polysiloxane putty impression materials. *Br Dent J* 166: 374-375
- Storer R, et al (1981) An investigation of methods available for sterilising impressions. *Br Dent J* 151: 217-219
- Watkinson AC (1988) Disinfection of impressions in UK dental schools. *Br Dent J* 164: 22
- Wilson HJ (1988) Impression materials. *Br Dent J* 164: 221

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

Основные конструкционные и вспомогательные материалы в ортопедической стоматологии

Материалы, представленные в этой части, чаще всего используют зубные техники для изготовления протезов, хотя рассматриваются и другие материалы, такие как в главе, посвященной цементом для фиксации несъемных зубных протезов. Здесь не приводятся подробные сведения о технологии изготовления протезов, поскольку это является прерогативой зубных техников. Тем не менее, ответственность за выбор материалов, которые будут находиться в полости рта пациента, ложится на стоматолога, что требует от него определенных знаний о применяемых материалах. 1/1 хотя клиницист не участвует в процессе изготовления протезов, первостепенное значение для правильного выбора материалов в каждом конкретном клиническом случае имеют его глубокие знания о свойствах и качестве материалов, выбранных для лечения и протезирования. Кроме того, клиницист начинает понимать, что знание свойств различных материалов и процессов изготовления из них протезов способствует лучшему взаимопониманию между ним и зубным техником и исключает возникновение недоразумений.

Глава 3.1

ГИПС

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе гипса имеют различное назначение в стоматологической практике. К ним относятся:

- Модели и штампы;
- Оттисковые материалы;
- Литейные формы;
- Огнеупорные формовочные материалы;

Модель — это точная копия твердых и мягких тканей полости рта пациента; модель отливают по оттиску анатомических поверхностей полости рта, и впоследствии ее используют для изготовления частичных и полных зубных протезов. *Литейную форму* применяют для изготовления зубного протеза из металлических сплавов. *Штампы* — это копии или модели отдельных зубов, которые необходимы при изготовлении коронок и мостовидных зубных протезов. *Огнеупорный формовочный материал для изготовления литых металлических зубных протезов* — это материал устойчивый к воздействию высоких температур, в котором гипс служит связующим веществом или связкой; такой материал применяется для форм при изготовлении протезов из некоторых литейных сплавов на основе золота.

В этой главе мы остановимся на химическом составе и свойствах перечисленных материалов.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ГИПСА

Состав

Гипс — дигидрат сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При прокаливании или обжиге этого вещества, т.е. нагревании до температур, достаточных для удаления некоторого количества воды, оно превращается в полугидрат сульфата кальция $(\text{CaSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а при более высоких температурах образуется ангидрит по следующей схеме:

Гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Нагревание до 130°C	
Полугидрат	$(\text{CaSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Нагревание до 200°C	
Ангидрит	CaSO_4

Получение полугидрата сульфата кальция может осуществляться тремя способами, позволяющими получать разновидности гипса различного назначения. К этим разновидностям относятся: обожженный или обычный медицинский гипс, модельный гипс и супергипс; следует отметить, что эти три вида материала имеют одинаковый химический состав и отличаются только по форме и структуре.

Обожженный гипс (обычный медицинский гипс)

Дигидрат сульфата кальция нагревается в открытом варочном котле. Вода удаляется, и дигидрат превращается в полугидрат сульфата кальция, называемый также обожженным сульфатом кальция или ГЗ-полугидратом. Полученный материал состоит из больших пористых частиц неправильной формы, которые не способны к значительному уплотнению. Порошок такого гипса необходимо смешивать с большим количеством воды для того, чтобы эту смесь можно было применять в стоматологической практике, так как рыхлый пористый материал поглощает значительное количество воды. Обычное соотношение для смешивания — 50 мл воды на 100 г порошка.

Модельный гипс

При нагревании дигидрата сульфата кальция в автоклаве получаемый полугидрат состоит из небольших частиц правильной формы, которые почти не имеют пор. Такой автоклавированный сульфат кальция называют а-полугидратом. Благодаря непористой и регулярной структуре частиц, этот вид гипса дает более плотную упаковку и требуется меньшее количество воды для смешивания. Соотношение при смешивании — на 20 мл воды 100 г порошка.

Супергипс

При производстве этой формы полугидрата сульфата кальция дигидрат подвергается кипячению в присутствии хлорида кальция и хлорида магния. Эти два хлорида действуют как дефлокулянты, препятствуя образованию хлопьев в смеси и способствуя разделению частиц, т.к. в противном случае частицы имеют тенденцию к агломерации. Частицы получаемого полугидрата по сравнению с частицами автоклавированного гипса еще более плотные и гладкие. Супергипс смешивается в соотношении — на 100 г порошка 20 мл воды.

Применение

Обычный обожженный или медицинский гипс используется как материал общего применения, главным образом в качестве основания моделей и самих моделей, поскольку он дешевый и легко обрабатывается. Расширение при затвердевании (см. ниже) не имеет существенного значения при изготовлении таких изделий. Такой же гипс применяется в качестве

оттискового материала (см. Главу 2.7), а также в составах огнеупорных формовочных материалов на гипсовом связующем, хотя для такого использования рабочее время и время затвердевания, а также расширение при затвердевании тщательно контролируется путем введения различных добавок (см. ниже).

Автоклавированный гипс применяют для изготовления моделей тканей полости рта, в то время как более прочный супергипс — для изготовления моделей отдельных зубов, называемых штампиками. На них моделируют различные виды восстановлений из воска, по которым затем получают литые металлические протезы.

Процесс затвердевания

При нагревании гидрата сульфата кальция для удаления некоторого количества воды образуется в значительной степени обезвоженное вещество. Как следствие этого, полугидрат сульфата кальция способен реагировать с водой и превращаться обратно в дигидрат сульфата кальция по реакции:



Полагают, что процесс затвердевания гипса происходит в следующей последовательности:

1. Некоторое количество полугидрата сульфата кальция растворяется в воде.
2. Растворенный полугидрат сульфата кальция вновь вступает в реакцию с водой и образует дигидрат сульфата кальция.
3. Растворимость дигидрата сульфата кальция очень низкая, поэтому образуется перенасыщенный раствор.
4. Такой перенасыщенный раствор нестабилен, и дигидрат сульфата кальция выпадает в осадок в виде нерастворимых кристаллов.
5. Когда кристаллы дигидрата сульфата кальция выпадают в осадок из раствора, следующее дополнительное количество полугидрата сульфата кальция опять растворяется, и этот процесс продолжается до тех пор, пока не растворится весь полугидрат.

Рабочее время и время затвердевания

Материал необходимо смешивать и заливать в форму до окончания рабочего времени. Рабочее время для различных продуктов разное и выбирается в зависимости от конкретного применения.

Для оттискового гипса рабочее время составляет

всего 2-3 минуты, в то время как для огнеупорных формовочных материалов на гипсовом связующем оно достигает 8 минут. Короткое рабочее время связано с коротким временем затвердевания, так как оба эти процесса зависят от скорости реакции. Следовательно, если обычно рабочее время для оттискового гипса находится в пределах 2-3 минут, то время затвердевания для огнеупорных гипсовых формовочных материалов может изменяться от 20 до 45 минут.

Материалы для изготовления моделей имеют такое же рабочее время, как и оттисковой гипс, но время их затвердевания несколько дольше. Для оттискового гипса время твердения равно 5-Ю минутам, тогда как для автоклавируемого или модельного гипса оно может длиться до 20 минут.

Изменение манипуляционных свойств или рабочих характеристик гипса можно получать путем ввода различных добавок. Добавки, которые ускоряют процесс затвердевания, это порошок самого гипса — дигидрата сульфата кальция (<20%), сульфат калия и хлорид натрия (<20%). Эти вещества действуют как центры кристаллизации, вызывая рост кристаллов дигидрата сульфата кальция. Вещества, которые замедляют процесс затвердевания, это хлорид натрия (>20%), лимоннокислый калий и бура, которые препятствуют образованию кристаллов дигидрата. Эти добавки также влияют на размерные изменения при затвердевании, как будет упомянуто ниже.

Различные манипуляции при работе с системой порошок-жидкость также влияют на характеристики затвердевания. Можно изменить соотношение порошок-жидкость, и при добавлении большего количества воды время затвердевания увеличится, поскольку времени для получения насыщенного раствора потребуются больше, соответственно больше времени будет нужно для выпадения в осадок кристаллов дигидрата. Увеличение времени перемешивания смеси шпателем приводит к уменьшению времени затвердевания, поскольку при этом может возникнуть разрушение кристаллов по мере их формирования, следовательно, образуется больше центров кристаллизации.

Клиническое значение

Увеличение времени перемешивания гипса шпателем приводит к уменьшению времени затвердевания и увеличению расширения материала при затвердевании.

Повышение температуры оказывает минимальное действие, поскольку ускорение растворения полугидрата уравнивается более высокой растворимостью дигидрата сульфата кальция в воде.

Изменение размеров при затвердевании

Образующиеся при затвердевании кристаллы имеют сферолитную игольчатую форму (Рис. 3.1.1), напоминающую форму снежинок. По мере роста они оказывают друг на друга давление, пытаясь оттолкнуться друг от друга. Результатом такого действия является увеличение размеров при затвердевании гипса. Однако на самом деле материал сжимается, в том смысле, что его молярный объем уменьшается на 7,1% об., как показано в *Таблице 3.1.1*. При этом между кристаллами образуются большие пустоты, что приводит к значительной пористости материала. Именно с этим связано наблюдаемое увеличение размеров или расширение гипса на 0,6% объёмных.

Эта способность расширяться при затвердевании — очень важное свойство гипса, которое позволяет применять его во многих областях ортопедической стоматологии. В частности, модели и зуботехнические штампы лучше изготавливать большего размера, чем их истинные анатомические. В этом случае коронки, мостовидные и прочие протезы не будут слишком тесными при постановке их в полости рта. Расширение оказывается полезным свойством формовочных материалов, так как оно помогает компенсировать усадку металлической отливки при ее охлаждении.

Хотя и желательно, чтобы модели, изготовленные из обычного медицинского или высоко прочного гипсов, были несколько больших размеров, неконтролируемое расширение этих материалов может оказаться излишним.

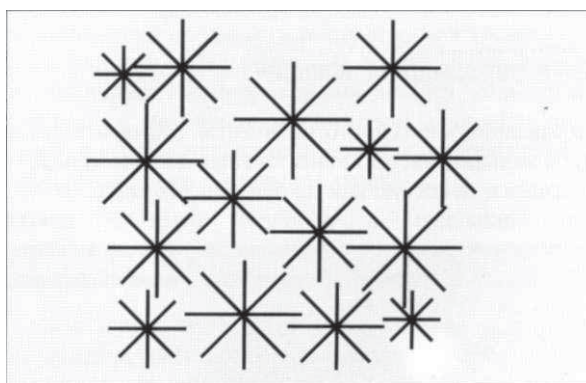


Рис. 3.1.1. Схематичное представление сферолитной структуры дигидрата сульфата кальция

Клиническое значение

Существуют различные добавки для гипса, которые применяют для достижения определенного уровня расширения материала, которое изменяется для обычного гипса в диапазоне 0,2-0,3% объемных, а для гипсовых моделей и штампов - 0,05-0,10% объемных.

Хлорид натрия

Присутствие хлорида натрия обеспечивает дополнительное пространство для образования и роста кристаллов. Более высокая плотность кристаллов ограничивает их рост, тем самым снижая их способность отталкиваться друг от друга. Это выражается в уменьшении расширения материала. Увеличение числа центров кристаллизации дигидрата сульфата кальция приводит к ускорению затвердевания материала. Скорость растворения полугидрата также растет, что в свою очередь ускоряет скорость реакции затвердевания.

При высокой концентрации (>20%) хлорид натрия оседает на поверхности кристалла и предотвращает его дальнейший рост. Это скорее снижает скорость реакции, чем увеличивает ее.

Сульфат калия

Сульфат калия (K_2SO_4) реагирует с водой и полугидратом с образованием «сингенита» ($K_2(CaSO_4)_2 \cdot H_2O$). Это соединение кристаллизуется очень быстро и способствует росту большего количества кристаллов. В результате суммарное расширение уменьшается и ускоряется реакция затвердевания. При использовании для замешивания 2% раствора сульфата калия, время затвердевания уменьшится примерно с 10 до 4 минут.

Дигидрат сульфата кальция

Добавление небольшого количества дигидрата сульфата кальция дает дополнительные центры кристаллизации и действует как ускоритель; это вещество будет сокращать и рабочее время и время затвердевания.

Бура

Добавление буры ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) замедляет процесс затвердевания, ускорение которого было вызвано введением вышеуказанных добавок. Она является инги-

Таблица 3.1.1 Изменение молярного объема при повторном поглощении воды полугидратом сульфата кальция

$(CaSO_4)_2 \cdot H_2O + 3 H_2O \rightarrow 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$			
Молекулярная масса	29	54	344
Плотность	2,75	1,0	2,32
Молярный объем	105	54	148
Изменение объема = $(148-159)/159 = -7,1\%$			

битором процесса затвердевания. Добавление буры ведет к образованию тетрабората кальция, который оседает на кристаллах дигидрата и предотвращает их дальнейший рост.

ЛИМОННОКИСЛЫЙ КАЛИЙ (цитрат калия)

Цитрат калия действует как ингибитор, и его иногда добавляют в виде дополнения к буре.

Таким образом, тщательно регулируя количество вышеуказанных добавок, можно получать гипсовые материалы с необходимой степенью расширения, точным рабочим временем и временем затвердевания, которые соответствуют различным видам назначения. Показатели расширения при затвердевании для гипсов приведены в *Таблице 3.1.2*.

Клиническое значение

Низкое расширение при затвердевании высокопрочного и супергипса делает эти материалы идеальными для штампов и моделей при изготовлении протезов как из металла, так и из керамики.

Гигроскопическое расширение

Расширение при затвердевании материала можно существенно увеличить путем погружения его в воду в процессе затвердевания. При затвердевании на воздухе поверхностное натяжение несвязанной воды стремится сближить кристаллы, а это ограничивает их рост. Однако, когда кристаллы погружаются в воду, они могут расти более свободно, приводя в результате к большей степени расширения. Этот процесс называется *гигроскопическим расширением*, его иногда применяют для обработки огнеупорных формовочных материалов на гипсовом связующем при литье сплавов, обладающих высоким коэффициентом термического расширения или высокой усадкой при твердении.

Таблица 3.1.2 Расширение при затвердевании некоторых типов гипса

Изделия	Расширение (%)
Обычный или медицинский гипс	0,20-0,30
Высокопрочный гипс	0,08-0,100
Супергипс	0,05 - 0,07

Таблица 3.1.3 Прочность при сжатии некоторых типов гипса

Тип гипса	Прочность (МПа)
Обычный или медицинский гипс	12
Высокопрочный гипс	30
Супергипс	40

СВОЙСТВА

Стабильность размеров

По завершении процесса затвердения материала, его размеры не изменяются совсем или претерпевают лишь незначительные изменения. Гипсовые модели обладают идеальной устойчивостью при хранении, хотя гипс слабо растворим в воде. По этой причине не следует промывать поверхность гипсовых моделей горячей водой.

Прочность при сжатии

Прочность при сжатии — механическое свойство, обычно применяемое для оценки прочности гипса. Эти показатели приведены в *Таблице 3.1.3*.

На прочность при сжатии существенно влияет соотношение порошок-жидкость. Из вышеприведенных данных ясно, что уменьшение количества воды, необходимого для приготовления приемлемой гипсовой смеси, существенно повышает прочность изделия при сжатии. Таким образом, на прочность при сжатии затвердевшего гипса влияет отклонение от рекомендуемого соотношения порошок-жидкость. Преимущество применения излишнего количества воды в том, что смесь получается однородной и легко заливается. Воздух, попадающий в смесь при ее замешивании, легче удаляется из жидкой смеси высоко прочного и супергипса при вибрации, но при этом прочность при сжатии снижается. С другой стороны, рекомендуемое меньшее количество воды приводит к получению слишком густой смеси, из которой труднее удалить пузырьки воздуха, что влечет за собой увеличение пористости и значительное снижение прочности. Также существует опасность недостатка воды для полного прохождения реакции затвердевания.

Таким образом, использование меньшего количества воды способно повышать прочность при сжатии, но при малом количестве воды наблюдается ухудшение качества материала.

Существует явное различие в прочности гипса во влажном и сухом состоянии. В основном, в сухом состоянии прочность примерно в два раза выше, чем во влажном состоянии.

Прочность при растяжении

Прочность при растяжении обычного гипса во влажном состоянии очень низкая (примерно 2 МПа). Это обусловлено пористой и хрупкой природой гипса, в результате чего зубы и края на гипсовой модели могут легко повреждаться при грубом обращении. Прочность при растяжении высокопрочного гипса в два раза выше, чем прочность обычного, поэтому лучше использовать этот тип гипса для моделей при изготовлении мостовидных протезов и для штампов.

Твердость и износостойкость

Твердость поверхности гипса очень низкая, поэтому этот материал очень легко царапается и истирается. В качестве альтернативных материалов для моделей изучаются эпоксидные пластмассы, поскольку у них лучше показатель воспроизведения деталей, они более устойчивы к истиранию и у них выше прочность при изгибе по сравнению с гипсом, но эти материалы подвержены полимеризационной усадке.

Клиническое значение

Если не учитывать при изготовлении моделей усадку эпоксидных пластмасс при отверждении, то полученные на этих моделях литые протезы могут не соответствовать по размеру и не обеспечивать постановку протезов во рту.

Воспроизведение деталей поверхности

В спецификации № 19 Американского Национального Института Стандартов/Американской Стоматологической Ассоциации совместимость оттисковых материалов и стоматологических гипсов оценивается по воспроизведению линии шириной в 20 мкм, воспроизведенной на модели из обычного гипса — дигидрата сульфата кальция. Так как поверхность изделий из гипса слегка пористая, мельчайшие детали поверхности меньше 20 мкм воспроизводятся плохо. Однако очень четко отпечатываются макроскопические детали поверхности, хотя помешать этому могут пузырьки воздуха (например, попавшего между гипсом и оттискным материалом).

При нанесении воска на поверхность штампа для изготовления литейной формы, штампик следует увлажнить. Поскольку гипс слабо растворим в воде, некоторое количество материала на увлажненной поверхности растворяется, поэтому следует избегать повторной сушки и увлажнения изделия.

Таблица 3.1.4 Преимущества и недостатки гипса для изготовления моделей

Преимущества	Недостатки
Размерная точность и стабильность	Низкая прочность при растяжении, хрупкость, низкая износостойкость
Дешевизна материала	
Хороший цветовой контраст	Слабое воспроизведение деталей
	Слабая смачиваемость эластомерными оттисковыми материалами

Клиническое значение

Всякий раз, когда требуется повторное смачивание штампа, это необходимо делать в насыщенном водном растворе дигидрата сульфата кальция.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Преимуществам и недостаткам при использовании гипса для изготовления моделей в целом отражены в *Таблице 3.1.4*.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Chan TK, Darvell BW (2001) Effect of storage conditions on calcium sulphate hemihydrate-containing products. *Dent Mater* 17:134
- Combe EC, Smith DC (1964) Some properties of gypsum plasters. *Br Dent J* 117:237
- Derrien G, Le Menn G (1995) Evaluation of detail reproduction for three die materials by using scanning electron microscopy and two dimensional profilometry. *J Prosthet Dent* 74:1
- Duke P et al. (2000) Study of the physical properties of type IV gypsum, resin-containing, and epoxy die materials. *J Prosthet Dent* 83:466
- Eames WB, Edwards CR, Buck WH (1978) Scraping resistance of dental die materials: a comparison of brands. *Oper Dent* 3:66
- Fan PL, Powers JM, Reid BC (1981) Surface mechanical properties of stone, resin and metal dies. *J Am Dent Assoc* 103:408
- Paquette JM, Taniguchi T, White SN (2000) Dimensional accuracy of an epoxy resin die material using two setting methods. *J Prosthet Dent* 83:301
- Whyte MP, Brockhurst PJ (1996) The effect of steam sterilization on the properties of set dental gypsum models. *Aust Dent J* 41 : 128

Глава 3.2

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ БАЗИСОВ СЪЕМНЫХ ЗУБНЫХ ПРОТЕЗОВ

ВВЕДЕНИЕ

Согласно прогнозам старения населения Западных стран к 2025 году более половины его составят люди старше 50 лет. Несмотря на достижения в профилактике стоматологических заболеваний, вероятно, что многим из этих людей для замещения утраченных зубов потребуются съемные, полные или частичные, зубные протезы. В настоящее время около 32 миллионов жителей Северной Америки носят такие протезы, ежегодно для протезирования пациентов изготавливается 9 миллионов полных съемных и 4,5 миллиона частичных зубных протезов. Этим пациентам важно, чтобы их обеспечили эстетичными и высоко функциональными протезами, поскольку это улучшит качество их жизни.

Изготовление съемного протеза состоит из многих этапов. Первый из них — снятие оттиска, после которого следует ряд технологических этапов в зуботехнической лаборатории. К ним относится получение модели, постановка зубов, изготовление восковой модели, изготовление гипсовой формы в зуботехнической кювете и удаление, вываривание, воска, а затем заполнение полученного пространства формы материалом для изготовления базисов зубных протезов или базисным материалом.

Для изготовления протезов использовалось множество материалов, включая материалы на основе целлюлозы, фенолформальдегида, виниловых пластмасс и эбонита. Тем не менее, все они имели различные недостатки:

Материалы на основе производных целлюлозы деформировались в полости рта, имели привкус камфары, которая использовалась в качестве пластификато-

ра. Камфара выделялась из протеза, вызывая образование пятен и пузырьков в базисе, а также изменение цвета протеза в течение нескольких месяцев.

Фенолформальдегидная пластмасса (бакелит) оказалась очень трудным в работе нетехнологичным материалом, и она также изменяла цвет в полости рта.

Виниловые пластмассы имели низкую прочность, переломы были обычным явлением, возможно, из-за усталости базисного материала.

Эбонит был первым материалом, который использовался для массового изготовления протезов, но его эстетические свойства были не слишком хороши, поэтому на смену ему пришли акриловые пластмассы.

Акриловая пластмасса (на основе полиметилметакрилата) в настоящее время является одним из широко используемых базисных материалов, поскольку имеет неплохие эстетические свойства, этот материал дешев и прост в работе. Но и акриловая пластмасса не является идеальным во всех отношениях материалом, так как не в полной мере отвечает требованиям к идеальному материалу для базиса зубного протеза, представленных в *Таблице 3.2.1.*

Но акриловые пластмассы получили широкое распространение, поскольку многим требованиям *Таблицы 3.2.1.* они отвечают. В частности, технология изготовления протезов из акриловой пластмассы достаточно простая и недорогая, протезы имеют хороший внешний вид. Помимо применения в полных съемных протезах акриловую пластмассу часто применяют и для других целей, таких как изготовление индивидуальных ложек для снятия оттисков, для воспроизведения рельефа мягких тканей на литых металлических каркасах, для починки протезов, изготовления мягких подкладок к базисам протезов и искусственных зубов.

Таблица 3.2.1 Критерии идеального материала для базиса съемных зубных протезов

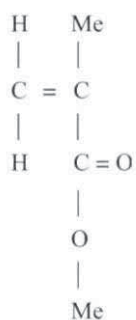
Естественный вид	Технологичность
Высокая прочность, жесткость, твердость и ударная вязкость	Низкая плотность
Размерная стабильность	Точное воспроизведение поверхностных деталей
Отсутствие запаха, привкуса и токсичных веществ	Устойчивость к росту бактерий
Устойчивость к поглощению ротовой жидкости	Хорошая теплопроводность
Хорошее прочное соединение с полимерами, керамикой и металлами	Рентгеноконтрастность
Легко поддается починке	Легко чистится
Долговечность	Невысокая стоимость

Таблица 3.2.2 Компоненты пластмассы горячего отверждения

Порошок
Шарики или гранулы полиметилметакрилата
Инициатор - пероксид бензоила
Пигменты/красители
Замутнители - оксиды титана/цинка
Пластификатор - дибутилфталат
Синтетические волокна - нейлон/акрил
Жидкость
Мономер - метилметакрилат
Ингибитор - гидрохинон
Сшивающий агент - диметакриловый эфир этиленгликоля

СОСТАВ И СТРУКТУРА АКРИЛОВОЙ ПЛАСТМАССЫ

Процесс отверждения при изготовлении акрилового протеза протекает за счет реакции свободно радикальной полимеризации с образованием полиметилметакрилата (ПММА). Мономером является метилметакрилат (ММА):



где Me — это CH_3 . Конверсия (превращение) мономера в полимер включает в себя традиционную последовательность: активацию, инициирование, рост и обрыв цепи, такую, как описывалось выше в Главе 1.6.

Выпускаются базисные пластмассы в виде материалов горячего и холодного отверждения.

Пластмассы горячего отверждения

Эти материалы состоят из порошка и жидкости, которые после смешивания и последующего нагревания переходят в твердое состояние. Вещества, входящие в состав порошка и жидкости, приведены в **Таблице 3.2.2**.

Специфическая форма применения материала в виде системы порошок-жидкость обусловлена по крайней мере тремя причинами:

- Возможностью переработки материала в тестообразной форме или применением технологии «теста»
- Сведением к минимуму полимеризационной усадки
- Снижением экзотермического эффекта, или уменьшением теплоты реакции.

Технология теста делает процесс изготовления протезов относительно простым. В кювету, содержащую постановку искусственных зубов в гипсе, пакуются тестообразная масса, затем кювета закрывается под давлением таким образом, чтобы из-

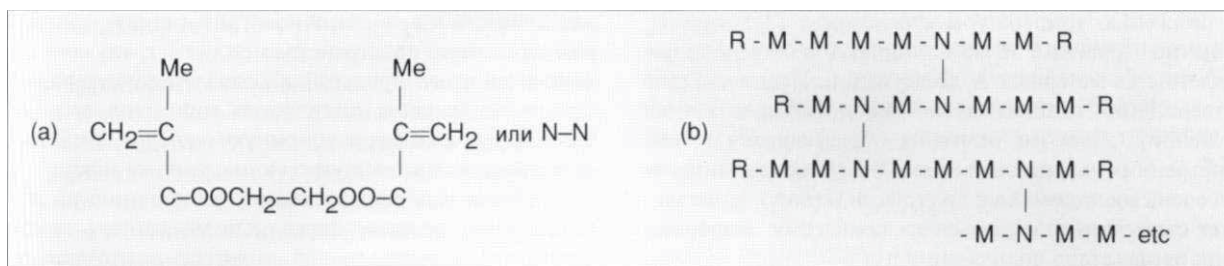


Рис. 3.2.1. (а) Диметакриловый эфир этиленгликоля и (б) образование им поперечных связей

лишки массы выдавливались. Способность тестообразной массы точно прилегать к модели и простое удаление излишков, придают особенную легкость в работе с акриловыми пластмассами холодного отверждения (на стадии теста) при изготовлении из них специальных или индивидуальных оттисковых ложек. Гранулы легче растворяются в мономере, чем шарики, тем самым сокращается время для достижения тестообразного состояния материала.

Полимеризационная усадка снижается по сравнению с усадкой при полимеризации мономера, поскольку большая часть материала (т.е. шарики и гранулы) уже заподимеризована.

Реакция полимеризации высоко экзотермична, так как значительное количество тепловой энергии (80 кДж/моль) высвобождается при превращении связей $\text{C}=\text{C}$ в связи $-\text{C}-\text{C}$. Так как большая часть смеси уже находится в форме полимера, снижается потенциальная возможность перегрева материала. Поскольку максимальная температура полимеризации будет меньше, уменьшится также и термическая усадка материала.

Мономер относится к категории летучих и легко воспламеняющихся веществ, поэтому контейнер с ним необходимо постоянно держать в закрытом состоянии и вдали от источников открытого огня. Контейнером является флакон из темного стекла, которое продлевает срок хранения мономера, предотвращая его спонтанную полимеризацию под воздействием света.

Гидрохинон также продлевает срок хранения мономера, мгновенно вступая в реакцию со свободными радикалами, которые могут спонтанно образоваться в жидкости, давая соединения устойчивых свободных радикалов, не способных инициировать процесс полимеризации.

Следует избегать загрязнения полимерных шариков и гранул, поскольку они на своей поверхности несут пероксид бензоила, а для начала реакции полимеризации требуется наличие совсем незначительного количества полимера.

Порошок полимера очень стабильный и имеет практически неограниченный срок хранения.

Сшивающий агент, такой как диметакриловый эфир этиленгликоля, вводят в состав материала для улучшения механических свойств (Рис. 3.2.1а). Он соединяется в некоторых местах с полимерной цепью полиметилметакрилата и образует поперечную сшивку между этой и соседней цепью полимера за счет двух концевых двойных связей (Рис. 3.2.1 б).

Таким образом, хотя сам ПММА и является термопластичной пластмассой, включение в состав сшивающих агентов исключает его последующую термообработку.

Пластмассы холодного отверждения

Химия этих пластмасс идентична химии пластмасс горячего отверждения, за исключением того, что отверждение инициируется третичным амином (например, диметил-*p*-толуидином или производными сульфоновой кислоты), а не нагреванием.

Этот метод отверждения менее эффективен по сравнению с процессом горячего отверждения и дает полимер с более низкой молекулярной массой. Такое положение отрицательно сказывается на прочностных свойствах материала и также повышает в нем содержание остаточного мономера. Показатель цветостойкости у материала холодного отверждения хуже, чем у материала горячего отверждения, пластмассы холодного отверждения к тому же более склонны к появлению желтизны.

Шарики полимера у этих материалов несколько меньше по размеру, чем у пластмассы горячего отверждения (размер шариков у последнего около 150 мкм) с целью облегчения растворения полимера в мономере для образования тестообразной массы. Этого состояния необходимо достичь до того, как начнется реакция отверждения, которая будет изменять вязкость смеси, и масса приобретет излишнюю плотность, препятствующую формованию материала.

Более низкая молекулярная масса также приводит

к снижению температуры стеклования (T_g), при T_g обычно равным 75–80°C, однако не увеличивая склонность материала к деформации. Поскольку для отверждения пластмассы не используется внешний источник тепла, то величина образующихся в ней внутренних напряжений ниже. Тем не менее, материал очень восприимчив к ползучести (крипу), и это может существенно сказаться на появлении деформаций протеза при пользовании им.

Заливочные пластмассы холодного отверждения

Эти пластмассы холодного отверждения, достаточно жидкие при замешивании, и поэтому могут быть просто залиты в форму из гидроколлоида. Они хорошо воспроизводят поверхностные детали, хотя остальные свойства их уступают формовочным акриловым пластмассам холодного и горячего отверждения, поэтому они не нашли широкого применения.

Светоотверждаемые базисные пластмассы

Материалы, отверждаемые видимым светом, уже были представлены ранее. По химическим свойствам эти материалы больше похожи на композиты для восстановления зубов, нежели на пластмассы для изготовления базисов зубных протезов (см. Главу 2.2). Материал состоит из уретандиметакрилатной матрицы, которая содержит небольшое количество коллоидного оксида кремния для придания материалу необходимой текучести или консистенции, и наполнителя из акриловых шариков, которые становятся частью взаимопроникающей структуры полимерной сетки при его отверждении. Он широко используется в качестве твердого материала для перебазировки зубных протезов, для изготовления индивидуальных оттисковых ложек и для починки сломанных протезов.

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ТЕХНОЛОГИИ ПРИМЕНЕНИЯ

Соотношение порошок-жидкость

Большое значение имеет правильное соотношение порошок-жидкость (по весу в % 2,0/1,0, по объему в % 1,6/1,0). Слишком большое количество порошка мо-

жет привести к недостаточному заполнению мономером свободного пространства между его гранулами и в конечном итоге привести к ослаблению материала. Слишком большое количество мономера вызовет чрезмерную полимеризационную усадку и снижение качества прилегания протеза к протезному ложу.

Добавки к порошку склонны к оседанию на дно контейнера, поэтому перед использованием важно встряхнуть контейнер для гарантии равномерного распределения компонентов порошка.

Контроль цвета

Окрашивающий пигмент обычно входит в состав полимерного порошка, но в некоторых случаях он может просто находиться на поверхности полимерных шариков и быть смыт при слишком быстром контакте с мономером. В таком случае, полимер необходимо медленно добавлять к мономеру. Малое количество порошка приведет к чрезмерно светлому цвету изделия.

Изоляция гипсовой формы

Существует опасность, что пластмасса может проникнуть в относительно шероховатую поверхность гипсовой формы и прилипнуть к ней. Для предотвращения этого необходимо использовать изолирующее средство. В настоящее время, изолирующее средство - это обычно раствор альгината натрия, хотя некоторые до сих пор рекомендуют использовать оловянную фольгу.

Обработка

Существует две проблемы в процессе изготовления зубных протезов из акриловых материалов, на которые следует обращать особенное внимание, первый - возникновение пористости, и второй — образование внутренних напряжений в пластмассе во время термической обработки.

Пористость

Проблема, с которой наиболее вероятно столкнется каждый при изготовлении акриловых зубных протезов, это образование пористости в процессе термообработки. Существует две главные причины пористости: одна, связанная с полимеризационной усадкой, - *усадочная пористость*, и вторая — с летучестью мономера, - *газовая пористость*.

Усадочная пористость

Усадочная пористость происходит потому, что мономер в процессе обработки сжимается примерно на 20% своего объема. Применяя материал в виде системы порошок-жидкость, эта усадка минимизируется, и составляет около 5-8 процентов. Однако это не сказывается на величине линейной усадки, которая исходя из объемной усадки должна быть порядка 1,5-2%, а фактически составляет не более 0,2-0,5%. Предполагается, что это связано с тем, что основная часть усадки материала обусловлена снижением температуры, от температуры полимеризации до комнатной, а не полимеризационной усадкой. Чтобы активизировать процесс полимеризации, температуру в кювете необходимо поднять выше 60°C, пероксид бензоила при этом разлагается с образованием свободных радикалов (см. Главу 1.6). С самого начала реакции отверждения она продолжает генерировать собственное тепло (как результат экзотермической реакции). Это может повысить температуру акрилового материала намного выше отметки 100°C.

В условиях процесса горячего отверждения пластмасса в состоянии заполнять пространства, создаваемые полимеризационной усадкой при отверждении. Течение массы происходит под действием давления, которое она постоянно испытывает в процессе обработки. Формование материала для базиса зубного протеза с некоторым избытком гарантирует постоянное давление на материал в закрытой форме. Это давление поддерживается в течение всего цикла обработки.

Пластмасса становится твердой, как только температура опускается ниже температуры ее стеклования, в этой точке полимеризационная усадка материала завершается. От этой точки и далее свой вклад в наблюдаемые изменения размеров базиса зубного протеза вносит термическая усадка. Пластмассы холодного отверждения должны обеспечить лучшее прилегание протеза, так как температура их обработки значительно ниже (около 60°C по сравнению со 100°C для пластмассы горячего отверждения). Однако прилегание может нарушаться, т.к. обычно имеется риск появления ползучести материала из-за более низкой температуры стеклования T_g .

Поэтому важно, чтобы достаточное количество массы паковалось в форму для гарантии того, что материал в процессе обработки постоянно находится под давлением. Это позволит сжать любые пустоты, присутствующие в смеси, а также скомпенсирует усадку при отверждении. Таким образом, паковку массы в форму следует производить только тогда, когда она достигнет тестообразного состояния, если сделать это раньше, сильная текучесть формовочной массы послужит причиной быстрого снижения давления.

Наличие локализованной пористости может быть вызвано плохим смешиванием компонентов или преждевременной паковкой материала в форму до достижения тестообразного состояния. Связанная с этим неравномерная усадка может привести к деформации зубного протеза.

Газовая пористость

Как отмечалось выше, при полимеризации происходит экзотермическая реакция. Это может вызвать рост температуры пластмассы выше отметки 100°C, что превышает температуру кипения мономера. Если температура повысится до завершения процесса полимеризации, образуется газообразный мономер — он является причиной газовой пористости. Количество вырабатываемого тепла зависит от объема перерабатываемой пластмассы, количества мономера и скорости ее нагревания от внешнего источника. Проявления газовой пористости можно избежать, контролируя подъем и обеспечивая медленное повышение температуры.

Клиническое значение

Полимеризация должна проводиться медленно (для предотвращения образования газовой пористости) и под давлением (для избежания образования усадочной пористости), и таким образом, чтобы температура акрилового материала при изготовлении зубного протеза никогда не превышала 100°C.

Напряжения при обработке

Ограничения, налагаемые на изменения линейных размеров пластмассы гипсовой формой, неизбежно вызовут внутренние напряжения. Такие напряжения могут проявиться в виде искривления, образования микротрещин, искажения базиса зубного протеза. Хотя многие напряжения, возникшие в процессе усадки при отверждении, могут быть сняты за счет текучести материала при температуре выше температуры стеклования, некоторые напряжения в нем сохраняются из-за действия термической усадки. Внутренние напряжения можно свести к минимуму при использовании акриловых (но не фарфоровых) зубов (чтобы полностью исключить явление неравномерности усадки при охлаждении), а также путем медленного охлаждения кюветы.

Высвобождение внутренних напряжений может вызвать мелкие поверхностные дефекты в пластмассе — *микротрещины*, которые могут проявляться в виде

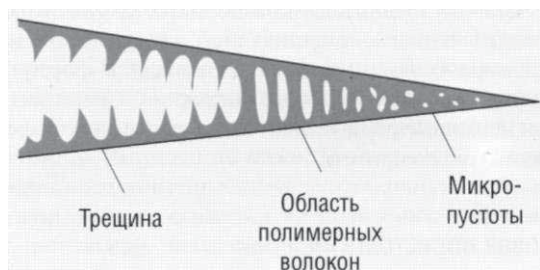


Рис. 3.2.2. Образование разрушающей трещины в результате действия микротрещин

белесоватости и помутнения поверхности базиса зубного протеза. Микротрещина это локализованная область сильной пластической деформации полимера, в которой могут присутствовать микропустоты. На этой стадии это еще не трещина, поскольку в отличие от трещины этот участок все еще может выдерживать напряжение. Тем не менее, микротрещины могут привести к разрушению полимера. По мере увеличения размеров пустот в области микротрещин, они отделяются друг от друга только тонкими нитями полимера до тех пор пока, наконец, не произойдет их окончательный разрыв, и образуется трещина (Рис. 3.2.2). Такие трещины под воздействием внешней нагрузки будут разрастаться, что в конечном итоге приведет к разрушению зубного протеза.

Микротрещины могут образоваться в ответ на воздействие тепла (при полировке, например), неравномерной усадки вокруг фарфорового зуба, или в результате воздействия растворителей, таких как, например, спирт.

Клиническое значение

Образование поперечных связей между полимерными цепями в результате добавления диметакрилового эфира этиленгликоля уменьшает вероятность образования микротрещин.

СВОЙСТВА

Биосовместимость

В целом, ПММА относится к весьма биосовместимым материалам, и лишь у некоторых пациентов могут возникать аллергические реакции. Наиболее ве-

роятно, что это связано с вымыванием различных компонентов из базиса зубного протеза, и в частности, различных остаточных мономеров или бензойной кислоты. Аллергическая реакция может проявляться местно, чаще всего это случается с зубными протезами из пластмасс холодного отверждения из-за высокого содержания остаточного мономера. Иногда этот недостаток можно преодолеть, подвергнув зубной протез дополнительной полимеризации. Однако здесь существует опасность возможной деформации протеза, из-за уменьшения внутреннего напряжения, образовавшегося в процессе его первой обработки.

Если у пациента в анамнезе отмечена гиперчувствительность к метакриловым пластмассам, то следует рассмотреть вопрос об использовании такого альтернативного материала, как поликарбонат.

Размерная стабильность и точность

Учитывая, что зубной протез контактирует с податливыми мягкими тканями полости рта, может возникнуть вопрос, а почему столь важно, чтобы протез не изменял формы этих тканей? На самом деле, этот вопрос более всего относится к фиксации зубного протеза, если под этим термином понимается способность сопротивления воздействию сил, направленных на смещение зубного протеза в направлении окклюзии. В этом отличие понятия фиксации от стабильности съемного протеза, которая определяется как сопротивление смещению в горизонтальном направлении.

Факторы, определяющие фиксацию зубного протеза в полости рта, по своему существу имеют физическую природу. Анатомические факторы, такие как поднутрения, являются больше помехой, чем преимуществом, поскольку базис протеза — это жесткий материал, который не может заполнять эти пространства. У некоторых пациентов для обеспечения лучшей фиксации протеза может потребоваться хирургическое удаление имеющихся поднутрений.

Наиболее подходящим объяснением факторов, обеспечивающих фиксацию зубного протеза, является объяснение их на модели вязкотекучести (как дано в Главе 1.10), которую можно представить следующим уравнением:

$$F = 3\pi\eta R^4 / 2h^3 \delta h / \delta t$$

для диска радиусом R и толщиной слоя слюны h .

Адгезия зубного протеза к слизистой оболочке обеспечивается слюной, и чем больше площадь поверхности, тем лучше сцепление, (т.е. величина R должна быть максимально большой, насколько это воз-

можно). В то же время, важно, чтобы не нарушалась когезия слоя слюны, лучше всего сохраняющаяся при наличии наиболее тонкого ее слоя между слизистой и зубным протезом (т.е. величина h должна быть минимальной). Этого можно достичь при высокой точности изготовления протеза.

Обеспечение плотного прилегания по краям зубного протеза является очень важным фактором для его фиксации. Чем оно плотнее, тем труднее новым порциям слюны проникать в пространство между протезом и слизистой, а это означает, что потребуется приложить большей силы для отделения зубного протеза от подлежащих тканей. Все, что может нарушить периферийное прилегание протеза, включая завышенные его края, выраженную уздечку, может приводить к дисбалансу окклюзии и препятствовать необходимой фиксации зубного протеза.

С возрастом секрета и консистенция слюны меняются. Адгезионные свойства слюны к зубному протезу ухудшаются из-за плохого смачивания его поверхности и повышения вязкости слюны. Поэтому фиксация протеза в этом случае становится весьма проблематичной, что в конечном итоге может потребовать применения специальных фиксаторов.

Клиническое значение

Для оптимальной фиксации зубного протеза необходимы следующие условия: (1) он должен покрывать максимальную площадь поверхности слизистой оболочки, не мешая функциональной мышечной активности; (2) протез должен плотно соприкасаться с поверхностью слизистой, чтобы минимизировать толщину слоя слюны и сохранять надежное краевое прилегание.

Механические свойства

Прочность при растяжении акриловых пластмасс обычно не превышает 50 МПа. Модуль упругости низкий, а модуль упругости при изгибе — в пределах 2200–25 00 МПа. Неудивительно, что при сочетании этих показателей с недостаточной прочностью на изгиб, зубные протезы склоны к поломкам. Около 30% от количества починки верхнечелюстных зубных протезов в зуботехнических лабораториях составляют протезы, треснувшие по средней линии.

Большинство поломок зубных протезов связано с травмами, хотя настоящую причину установить довольно затруднительно. Совсем необязательно, что протез сломается, если его случайно уронили на пол, но это может способствовать появлению в материале протеза трещины, которая со временем будет увеличи-

ваться до тех пор, пока протез неожиданно разрушится. Таким образом, возможная поломка зубного протеза происходит вследствие недостаточной усталостной прочности материала на изгиб.

Некоторые поломки могут быть связаны с нарушением технологии изготовления протеза. Недостаточно прочное соединение между пластмассовым базисом и акриловыми зубами также приводит к ослаблению конструкции по краям протеза, откуда, вероятнее всего, и начнется его разрушение. Другой причиной поломки протеза является образование микротрещин из-за ошибок при обработке материала или воздействия растворителей.

Для пациентов, у которых часто ломаются протезы, базис целесообразно изготавливать из ударопрочного материала. В состав этих пластмасс входит мелкодисперсный полибутадиенстирол — упрочняющий эластомерный модификатор. Частицы эластомерного модификатора останавливают развитие трещин и тем самым повышают прочность материала. Однако, они также могут вызывать снижение модуля эластичности или упругости, приводящее к понижению показателя долговременной усталости материала из-за чрезмерной гибкости.

Альтернативный подход к упрочнению акриловых протезов — использование волокон для армирования материала. К таким волокнам относятся:

- *Углеродные волокна*, которые оказались не востребованными из-за сложности в работе и низкой эстетичности.
- *Арамидные волокна*, (поли-пара-фенилентерефталамид), которые также неэффективны из-за недостаточного прочного соединения с полимерной матрицей.
- *УВМП (ультра — высокомолекулярный полиэтилен) волокна*, нейтрального цвета, имеют низкую плотность, адекватную биосовместимость и хорошо поддаются поверхностной обработке для усиления адгезионной связи с полимером, однако требуют длительного времени для изготовления.
- *Стекловолокна* — весьма перспективный материал, который включается в состав пластмассы в виде коротких волокон или предварительно пропитанной ткани или волокнистого мата.

Однако ни одним из этих материалов еще не возможно заменить обычные акриловые пластмассы без наполнителей из-за сложности работы с ними. Поэтому предпочтение отдается упрочненным каучуком пластмассам, поскольку их рабочие характеристики похожи на традиционные ПММА пластмассы. Продолжаются исследования по разработке эффективного метода упрочнения базисов зубных протезов армирующими волокнами.

Клиническое значение

Невысокая прочность и жесткость акриловых зубных протезов являются серьезным недостатком этих материалов, который может привести к разрушению почти 100% протезов в течение 3-х лет пользования ими.

Ползучесть с течением времени является проблемой акриловых пластмасс (в особенности холодного отверждения), так как они являются вязкоупругими материалами. Добавление сшивающих агентов для образования поперечных связей в полимерной структуре снижает степень ползучести, но полностью исключить это явление нельзя.

Физические свойства

Теплопроводность

Теплопроводность ПММА примерно равна 6×10^{-4} кал/г см². Это довольно низкий показатель, что может создавать проблемы при изготовлении протеза, поскольку вырабатываемое тепло не высвобождаясь, может приводить к перегреву изделия.

Для пациента, низкий коэффициент теплопроводности базиса протеза будет способствовать изоляции мягких тканей полости рта от температурного воздействия. Однако, это может привести к неосознанному потреблению пациентом слишком горячей пищи и напитков и ожогов слизистой полости рта и даже пищевода.

Коэффициент термического расширения

Коэффициент термического расширения относительно высокий и находится в пределах 80×10^{-6} °C. Однако это не создает каких-либо проблем, за исключением того, что существует возможность постепенного ослабления крепления фарфоровых зубов в базисе зубного протеза и даже их выпадения, вызываемого различием размерных изменений при расширении и сжатии, вызванных изменением температуры.

Поглощение воды и растворимость

Пластмасса ПММА имеет полярную природу и вследствие этого абсорбирует воду. Обычно показатель поглощения воды составляет 1,0-2,0% массовых. На практике это способствует компенсации незначительной усадки при изготовлении протеза. Однако, учитывая низкую скорость диффузии воды через пластмас-

су, ушло бы несколько недель выдержки протеза в воде для достижения им стабильного веса.

Хотя ПММА растворим в большинстве растворителей (например, в хлороформе), поскольку полимерная структура материала имеет лишь малое количество поперечных связей, тем не менее, он практически нерастворим в большинстве жидкостей, с которыми он может контактировать в полости рта пациента. Некоторая потеря веса все же *произойдет* из-за вымывания низкомолекулярных веществ, в особенности мономера, и возможно, некоторых пигментов и красителей.

Выводы

Преимущества применения ПММА заключаются в том, что этот материал:

- обладает превосходной эстетикой
- удобен в работе и недорог
- имеет низкую плотность (малый удельный вес).

Недостатки материала сводятся к тому, что ПММА:

- имеет недостаточные прочностные характеристики
- склонен к деформации
- обладает низкой теплопроводностью
- не обладает рентгеноконтрастностью.

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПЕРЕБАЗИРОВКИ ЗУБНЫХ ПРОТЕЗОВ

Прокладочные материалы для зубных протезов подразделяются на три группы:

- постоянные твердые прокладочные материалы для перебазировки
- полупостоянные мягкие прокладочные материалы
- кондиционеры для тканей/временные мягкие прокладочные материалы.

Твердые прокладочные материалы для перебазировки зубных протезов

Теоретически, средняя продолжительность времени использования протеза составляет около 4-5 лет. Однако, на практике это зависит от степени резорбции

Таблица 3.2.3 Два типа смол холодного отверждения

	Тип I	Тип II
Порошок	Полиметил-метакрилат	Полиэтил-метакрилат
	Пероксид бензоила	Пероксид бензоила
	Пигменты	Пигменты
Жидкость	Метиловый эфир метакриловой кислоты	Бутиловый эфир метакриловой кислоты
	Ди- <i>n</i> -бутилфталат	Амин
	Амин	

альвеолярной кости. Для *перебазировки протеза* с целью улучшения его прилегания, может использоваться *твердый материал*. Перебазировка полного съемного зубного протеза может быть вызвана изменением мягких тканей вследствие резорбции кости. Для верхнечелюстных протезов она не составляет проблемы, тогда как перебазировка протезов для нижней челюсти нередко бывает затруднительной.

Показаниями для перебазировки протезов являются следующие критерии:

- слабая ретенция и стабильность
- нарушение вертикальной окклюзии
- разрушение базиса зубного протеза
- недостаточная протяженность зубного протеза в области слизисто-щечных переходов
- трудность привыкания к новому протезу у пожилых пациентов.

Перебазировку протеза можно выполнить с помощью акриловой пластмассы холодного отверждения непосредственно у кресла пациента или в зуботехнической лаборатории с помощью акрилата горячего отверждения.

Акрилаты горячего отверждения, применяемые в лабораториях, идентичны материалам, используемым для изготовления зубных протезов.

Пластмассы холодного отверждения выпускаются двух видов и содержат компоненты, приведенные в *Таблице 3.2.3*. Появление материалов второго типа для перебазировки связано с тем, что метилметакрилат (ММА) может оказывать раздражающее действие на мягкие ткани и вызывать неприятные ощущения у пациентов. Полиэтилметакрилат (ПЭМА) и бутилметакрилат не раздражают слизистую оболочку, но их недостаток в том, что они вызывают снижение темпе-

ратуры стеклования T_g , усиливая вероятность потери стабильности размеров.

Одним из самых серьезных недостатков перебазировки протеза непосредственно у кресла пациента является трудность в определении оптимального количества материала зубного протеза, которое следует удалить и толщины вновь наносимого слоя материала для перебазировки. Кроме того, определенной проблемой является и сильная экзотермическая реакция, неприемлемый вкус и слабая цветоустойчивость материала для перебазировки с течением времени.

Клиническое значение

Перебазировка протезов должна рассматриваться как долгосрочный, но временный метод коррекции, и лучше ее выполнять в лабораторных условиях.

Полупостоянные мягкие прокладочные материалы

Случается, что пациент жалуется на постоянную боль и дискомфорт при ношении протеза, даже если зубной протез удовлетворяет по всем другим параметрам. Такая проблема чаще всего наблюдается на нижней челюсти, где меньше места для распределения нагрузки. Кроме того, у пациента может обнаруживаться истонченный резорбированный альвеолярный гребень, затрудняющий пользование протезом с твердым базисом. При невозможности оказания помощи пациенту путем равномерного распределения окклюзионной нагрузки на зубной протез, следует использовать мягкий прокладочный материал между базисом протеза и слизистой оболочкой. Использование этого материала обеспечит поглощение действующих на протез и челюсть нагрузок, возникающих во время жевания.

Полимеры с температурой стеклования, слегка превышающей нормальную температуру полости рта, ведут себя как резиноподобные или эластомерные материалы, обладающие высокой эластичностью.

Некоторые полимеры имеют сами по себе низкую температуру стеклования (например, силиконовые полимеры), а для ее понижения у других (например, ПММА) возможна модификация путем добавления пластификаторов (*Таблица 3.2.4*). Пластификаторы действуют как смазки для полимерных цепочек, облегчая их скольжение друг относительно друга, обеспечивая более легкую деформацию материала и сообщая ему более низкий модуль эластичности. Обычно мягкие прокладки изготавливают из материалов одного из этих двух типов.

Силиконовый эластомер

Силиконовый каучук состоит из полидиметилсилоксанового полимера, к которому добавляется наполнитель для придания соответствующей консистенции. Материал отверждается в результате образования поперечных связей, а не процесса полимеризации, так как в исходном состоянии уже является полимером. Образование поперечных связей может проходить при нагревании, используя пероксид бензоила, либо при комнатной температуре, используя тетраэтилсиликат (смотри Главу 2.7).

Силиконовый каучук не легко соединяется с акриловой пластмассой зубного протеза, поэтому требуется применение адгезива, для которого используют разбавленный в растворителе силиконовый полимер или алкилсилановое связующее вещество. В обоих случаях соединение очень слабое, которое вскоре разрушается. Другим недостатком материала является развитие различных стоматитов, в том числе при участии *Candida albicans*.

Акриловые мягкие прокладочные материалы

Эти прокладочные материалы обладают тем преимуществом, что они прекрасно соединяются с базисом зубного протеза из ПММА. Существуют две группы материалов: с низкомолекулярными не связанными в структуре полимера и способными выщелачиваться пластификаторами и пластификаторами полимеризующимися.

Системы выщелачивающихся пластификаторов (применение низкомолекулярных пластификаторов)

Температура стеклования ПЭМА составляет лишь 66°C, в то время как у ПММА, она равна 100°C. Ком-

Таблица 3.2.5 Относительные достоинства эластичных материалов для мягких подкладок

Силиконовый эластомер	Акрипат
Высокоэластичный	Менее эластичный
Сохраняет мягкость	Становится жестким со временем
Требуется применения адгезивов	Адгезивный
Допускает рост <i>Candida albicans</i>	Более устойчивый к бактериям
Слабое соединение с базисом	Стабильное соединение с базисом
Недостаточная прочность на разрыв	Приемлемая прочность на разрыв
Нет постоянной деформации	Подвержен ползучести

бинация этих двух полимеров, содержащих небольшое количество пластификатора (такой, как дибутилфталат), в значительной мере повышает эластичность материала. Таким образом, порошок системы - это смесь ПЭМА и ПММА, а жидкость — ММА, содержащий 25-50% пластификатора. К сожалению, пластификаторы постепенно выщелачиваются, прокладка становится жесткой и теряет свою эластичность. Насколько быстро это происходит, зависит в некоторой степени от режима чистки зубного протеза пациентом. В целом, следует избегать воздействия высоких температур и использования обесцвечивающих веществ.

Системы сополимеризующихся пластификаторов

В настоящее время существуют новые пластификаторы, которые полимеризуясь, устойчивы к растворению при сохранении пластифицирующего эффекта, смазки.

Точные формулы этого нового материала неизвестны, но некоторые производители используют алкилмалеинат или алкилмалеонат. Известен также, жидкий компонент системы как смесь тридецилметакрилата, 2-диэтилгексилмалеината и этиленгликольдиметакрилата. Жидкость смешивается либо с ПЭМА, либо с сополимерами л-бутил и этилметакрилата. Материал довольно жесткий при комнатной темпера-

Таблица 3.2.4 Температуры стеклования для полиметакриловых эфиров

Тип эфира	Температура стеклования, (°C)
Метилловый	125
Этиловый	65
Пропиловый	38
Бутиловый	33

туре, что облегчает его конечную обработку, и размягчается при температуре полости рта.

Относительные достоинства материалов для мягких подкладок к базисам съемных протезов

Относительные достоинства силиконовых и акриловых эластичных материалов для мягких подкладок представлены в *Таблице 3.2.5*. Хотя использование мягких прокладочных материалов воспринимается как долгосрочное решение проблемы распределения нагрузки, продолжительность их использования в клинике в целом не превышает 6 месяцев из-за приведенных выше проблем. Поэтому они относятся к категории полупостоянных мягких прокладочных материалов.

Клиническое значение

Мягкие прокладочные материалы противопоказаны пациентам с пониженной секрецией слюны, поскольку трение между слизистой оболочкой и мягкой прокладкой может приводить к травматическим поражениям тканей полости рта.

Кондиционеры тканей/временные мягкие прокладочные материалы

В некоторых случаях, зубной протез может провоцировать воспаление или появление язвенных поражений в участках, на которые падает большая нагрузка. Простейшее решение проблемы для пациента — это немедленно прекратить пользоваться зубным протезом до исчезновения возникшего поражения. Однако для большинства пациентов это неприемлемо, и для преодоления данной проблемы существует возможность использования кондиционера мягких тканей.

Кондиционер тканей — это мягкий материал, который наносится временно на прилегающую к слизистой поверхность зубного протеза с целью более равномерного распределения нагрузки. Материал позволяет ткани слизистой вернуться к нормальному состоянию и купировать воспаление тканей под протезом. После полного заживления слизистой можно приступить к изготовлению нового протеза.

Такие материалы должны быть исключительно мягкими, но не настолько, чтобы не выдавливаться из-под зубного протеза. Они состоят из порошка ПЭМА, который при замешивании с таким растворителем, как этиловый спирт и ароматическим сложным

эфиром, в качестве пластификатора (например, бутилфталилбутилглицерат), образует гелеобразное вещество. Его консистенция будет зависеть от начального соотношения порошок-жидкость.

Спирт и пластификатор быстро выщелачиваются, поэтому кондиционер для тканей необходимо обновлять через *каждые несколько дней*, что ускорить заживление слизистой. У некоторых пациентов кондиционер тканей может сохраняться до 2 недель. Следовательно, наиболее подходящим названием для этой группы материалов будет термин — «временный мягкий прокладочный материал».

Для продления срока службы кондиционера для тканей высказывалось предложение покрывать его тонким слоем частично полимеризованной пластмассы на основе ММА для снижения степени выщелачивания растворителя и пластификатора.

Клиническое значение

Пациентам, которые пользуются кондиционерами тканей / временными мягкими подкладками, следует рекомендовать следить за их состоянием во время пользования.

Кондиционеры тканей восприимчивы к образованию колоний бактерий. До тех пор, пока кондиционер не будет обновляться на регулярной основе, он будет являться резервуаром для микроорганизмов. Это может вызвать серьезные осложнения, такие как респираторная инфекция, особенно у пожилых пациентов. Для подавления микроорганизмов следует регулярно проводить механическую и химическую чистку протеза. Однако делать это надо с осторожностью, не повредив кондиционер. Применение антимикробных веществ, таких как цеолитовое серебро или итраконазол, оказалось весьма эффективным для обработки протезов. И все же кондиционеры тканей весьма чувствительны и восприимчивы к чистящим веществам для зубных протезов, и поэтому лучше всего их следует очищать мылом с водой.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Abou-Tabl ZM, Tidy DC, Combe EC, Grant AA (1983) The development of modified denture base materials. J Biomed Mater Res 17:885
- Braden M, Wright PS, Parker S (1995) Soft lining materials — a review. Eur J Prosthodont Restor Dent 3:163

- Chow CK, Matear DW, Lawrence HP (1999) Efficacy of antifungal agents in tissue conditioners in treating candidiasis. *Gerodontology* 16:110
- Gronet PM, Driscoll CF, hondrum SO (1997) resilience of surface-scaled temporary soft denture liners. *J Prosthet Dent* 77:370
- Huggett R, John G, Jagger RG, Bates JF (1982) Strength of the acrylic denture base tooth bond. *Br Dent J* 153:187
- Jagger DC, Harrison A, Jandt KD (1999) Review: The reinforcement of dentures. *J Oral Rehabil* 26:185
- Lamb DJ, Ellis B, Priestley D (1983) The effects of processing variables on levels of residual monomer in autopolymerizing dental acrylic resin. *J Dent* 11:1
- McCabe JF (1998) A polyvinylsiloxane denture soft lining material. *J Dent* 26:521
- McCabe JF, Basker RM (1976) Tissue sensitivity to acrylic resin. *Br Dent J* 140:347
- Shim JS, Watts DC (2000) An examination of the stress distribution in a soft-lined acrylic resin mandibular complete denture by finite element analysis. *Int J Prosthodont* 13:19
- Stafford GD, Huggett R, MacGregor AR, Graham J (1986) The use of nylon as a denture-base material. *J Dent* 14:18
- Turrell AJW (1996) Allergy to denture base material — fallacy or reality? *Br Dent J* 120:415
- Ueshige M et al. (1999) Dynamic viscoelastic properties of antimicrobial tissue conditioners containing silver-zeolite. *J Dent* 27:517
- Wright PS (1976) Soft lining materials: their status and prospects/ *J dent* 4:247

Глава 3.3

ЛИТЕЙНЫЕ СПЛАВЫ ДЛЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЗУБНЫХ ПРОТЕЗОВ

ВВЕДЕНИЕ

Изготовление зубных протезов из металлических сплавов, таких как коронки, мосты, вкладки, культовые вкладки и частичные протезы, производится в зуботехнических лабораториях с помощью технологии *литья по выплавляемым моделям*. Этот метод литья применяется в практике в течение долгого времени, и им часто пользуются ювелиры для изготовления драгоценных украшений и орнаментов. История этого метода уходит в глубокую древность, существует мнение, что им пользовались за 3000 лет до нашей эры, но в стоматологии его не применяли до 1890 года.

Основные принципы технологии *литья по выплавляемым моделям* достаточно просты. Изготавливается восковая модель нужной формы, эта модель заливается огнеупорным формовочным материалом. Затем воск удаляется путем его выплавления или выжигания, после чего в форме остается полость, соответствующая размерам и конфигурации восковой модели. Ее можно заполнить расплавленным металлом, таким образом, металл принимает форму, оставленную после выжигания исходной восковой модели. Поэтому изготовление литых протезов включает следующие этапы:

- препарирование зубного ряда
- снятие оттиска
- отливка гипсовой модели по оттиску
- изготовление восковых моделей протезов желаемой формы

- заливка восковой модели огнеупорным формовочным материалом
- выжигание воска и нагревание формы
- расплавление и литье сплава
- шлифование и полирование
- термообработка.

Таким образом, можно видеть, что в процесс изготовления металлических литых протезов вовлекается множество различных вспомогательных материалов. Сюда входят оттисковые материалы, воски, формовочные материалы и литейные сплавы. Некоторые из этих материалов уже были представлены в предыдущих главах.

Подробное описание различных практических этапов изготовления отливок из металла здесь не будут рассматриваться, поскольку этот процесс является прерогативой зубных техников. Основное внимание будет сосредоточено на применяемых сплавах и требованиях, предъявляемых к ним в восстановительной стоматологии.

Когда в начале XX века Taggart был впервые разработан способ изготовления восковых зуботехнических моделей, в основном применяли сплавы на основе золота. В 50-х годах при изготовлении съемных частичных зубных протезов золотые сплавы постепенно вытеснили сплавы Co-Cr и менее популярные Co-Cr-Ni. В конце 20-го века в качестве материала для изготовления несъемных и съемных частичных зубных протезов стал применяться титановый сплав.

Профессиональной обязанностью врача-стоматолога следует считать выбор наиболее подходящего

сплава для изготовления зубного протеза конкретному пациенту. И этот выбор не должен быть предоставлен зубному технику.

Клиническое значение

Врач-стоматолог обязан знать, какие металлы можно рекомендовать его пациентам, следовательно он должен быть информирован о типах выпускаемых сплавов, их составе и свойствах.

ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К СПЛАВАМ

Выбор сплава зависит от множества факторов. Серьезным вопросом в настоящее время является *стоимость* протеза из-за высокой цены на золото. Другая важная характеристика — это *биосовместимость* сплава и его устойчивость к коррозии и потускнению. Это те факторы, которые особенно ограничивают ассортимент сплавов, выпускаемых для стоматологического применения.

Пригодность сплава для изготовления конкретного зубного протеза, будь то вкладка, испытывающая незначительную нагрузку, или мостовидный протез для жевательных зубов, прежде всего определяется *механическими свойствами* сплава, такими как его жесткость, прочность, ковкость или пластичность и твердость. Жесткость зависит как от конструкции протеза, так и от модуля упругости сплава. Чем выше модуль упругости, тем жестче будет структура изделия той же формы. Это важный момент, особенно для мостовидных протезов большой протяженности, литых штифтов, частичных протезов и кламмеров. Такие восстановительные конструкции вероятнее всего будут испытывать большие нагрузки, и поэтому не должны давать постоянной деформации. Это означает, что сплав должен обладать высоким показателем прочности при растяжении или выдерживать удельные нагрузки (сила на единицу площади) без существенного деформирования. Тем не менее, для таких изделий, как кламмеры, высокую прочность необходимо сочетать с определенной пластичностью, поскольку сплав не должен быть настолько жестким, чтобы его было трудно изгибать под нужным углом и при этом не бояться разломать из-за излишней хрупкости. В случае с вкладками, где краевое прилегание обычно улучшается с помощью полирования, пластичность имеет

даже большее значение. Сплавы для таких микропротезов должны быть весьма пластичными и мягкими, чтобы они не ломались по тонкому краю под действием жевательной нагрузки.

Легкость литья сплава — важный фактор для зубного техника, которому необходимо знать, какова температура плавления и литья сплава, поскольку, в целом, чем выше эти показатели, тем больше проблем при работе со сплавом. Еще одна важная проблема в этом отношении — качество прилегания протеза, что прямо зависит от усадки при литье и условий охлаждения сплава. Эти характеристики следует учитывать, чтобы отливка не оказалась меньшего размера. Из практики хорошо известно, чем выше усадка, тем больше возникает проблем с изготовлением той или иной конструкции протеза.

Плотность сплава также является важным показателем. Большинство отливок выполняется в центробежной литейной машине, и чем выше плотность сплава, тем легче выдавливается воздух из формы, и она полностью заполняется сплавом.

Таким образом, различные свойства сплавов должны удовлетворять многочисленным требованиям, связанным с их назначением и технологией переработки. Основными сплавами, используемыми в стоматологии, являются сплавы благородных и драгоценных металлов и разнообразные сплавы неблагородных металлов, таких как кобальт-хромовые и титановые сплавы.

Клиническое значение

1

Для стоматолога важно иметь тесные рабочие отношения с зуботехнической лабораторией и принимать во внимание их мнение при выборе сплавов.

СПЛАВЫ ИЗ БЛАГОРОДНЫХ И ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

Благородные и драгоценные металлы состоят из восьми элементов, которые в сочетании дают широкий диапазон свойств. Они обладают высокой устойчивостью к коррозии (благородные) и являются дорогостоящими (драгоценные). Благородными металлами считаются золото, платина, родий, рутений, иридий и осмий, в то время как серебро и палладий в основном относятся к драгоценным металлам.

Сплавы с высоким содержанием золота

Это группа сплавов применялась в течение долгого времени, от других сплавов, применяемых в стоматологии, их отличает высокое содержание драгоценных металлов, которых должно быть не менее 75%, в том числе золота более 60%. В состав драгоценных металлов обычно входит золото, серебро, платина и палладий. Эти сплавы можно разделить на четыре типа (Таблица 3.3.1).

Количество золота в сплаве определяется одним из двух способов:

1. *Число карат.* Чистое золото оценивается в 24 карата, а в сплаве число карат выражается количеством чистого 24-х каратного золота. Таким образом, сплав с 50% содержанием золота будет обозначаться как золотой сплав в 12 карат. Большинство ювелирных изделий изготовлено из золота в 9 карат (37,5%) или 18 карат (75%).
2. *Проба.* Чистое золото имеет пробу 1000, поэтому проба золота в 18 карат равна 750, а в 9 карат — это 375.

Таким образом, стоматологические золотые сплавы, представленные в Таблице 3.3.1, по содержанию золота изменяются в пределах 21,6 — 14,4 карат или 900-600 пробы.

Легирующие элементы в стоматологических сплавах золота

Самая большая фракция в таких сплавах — золото с небольшим количеством серебра и меди. Некоторые составы содержат также очень небольшое количество платины, палладия и цинка.

Серебро обладает небольшим упрочняющим эффектом и устраняет красноватый оттенок меди.

Медь является очень значимым компонентом, поскольку она увеличивает прочность, особенно в золотых сплавах III и IV типов, а также снижает темпе-

ратуру плавления. Предельное количество добавляемой меди 16%, превышение этого количества ведет к потускнению поверхности сплава.

Платина и палладий повышают как прочность сплава, так и температуру его плавления.

Во время процесса литья цинк действует как *расширитель*, предотвращая окисление и улучшая жидкотекучесть сплава.

В сплаве также могут присутствовать другие элементы, такие как иридий, рутений и рений (5%). Эти элементы имеют очень высокую температуру плавления и действуют как кристаллообразующие вещества во время затвердевания, способствуя тем самым формированию тонкозернистой структуры сплава.

Механизм упрочнения сплавов

Хотя все легирующие элементы тем или иным образом способствуют увеличению предела текучести золотого сплава, наиболее эффективным механизмом упрочнения сплава является добавление меди, известное под названием *упорядоченное упрочнение*.

Термообработка выполняется после гомогенизирующего отжига при температуре около 700°C, что гарантирует равномерность состава во всем объеме отливки. Она включает также повторный нагрев сплава до 400°C и его выдержку при этой температуре примерно в течение 30 минут. Атомы меди не распределяются случайно, а располагаются более упорядоченным образом и образуют небольшие кластеры.

Эта упорядоченная структура предотвращает скольжение слоев кристаллической решетки относительно друг друга, что дает повышение предела текучести и твердости сплава. В сплаве должно содержаться, по крайней мере, 11% меди, чтобы произошло упрочнение, поэтому его невозможно получить в золотосодержащих сплавах I и II типов. Золотой сплав III типа имеет как раз достаточное количество меди, поэтому наблюдается незначительное повышение прочности сплава. Прочность золотых сплавов IV типа значительно выше.

Таблица 3.3.1 Состав сплавов с высоким содержанием золота

Тип	Характеристика	Au (%)	Ag (%)	Cu (%)	Pt (%)	Pd (%)	Zn (%)
I	Мягкий	80-90	3-12	2-5	—	—	—
II	Средний	75-78	12-15	7-10	0-1	1-4	0-1
III	Твердый	62-68	8-26	8-11	0-3	2-4	0-1
IV	Сверхтвердый	60-70	4-20	11-16	0-4	0-5	1-2

Таблица 3.3.2 Механические свойства сплавов с высоким содержанием золота

Тип	Состояние	Предел текучести σ_y (МПа)	Предел прочности при растяжении σ_p (МПа)	Удлинение (%)	Число твердости по Виккерсу
I	После отливки	60–140	200–310	20–35	40–70
II	После отливки	140–250	310–380	20–35	70–100
III	После отливки	180–260	330–390	20–25	90–130
	После отжига	280–350	410–560	6–20	115–170
IV	После отливки	300–390	410–520	4–25	130–160
	После отжига	550–680	690–830	1–6	200–240

Влияние такого процесса упрочнения на свойства сплавов отражено в Таблице 3.3.2. Добавление меди в комбинации с термообработкой может дать десятикратное увеличение предела текучести. Для сплавов III и IV типа упрочняющая термообработка имеет большое значение. Однако, цена такому упрочнению — снижение ковкости сплава, что выражается более низким процентом удлинения при разрыве. Таким образом, чрезмерный изгиб сплава может привести к тому, что он сломается, это может случиться при изготовлении плеча кламмера частичного зубного протеза из золотосодержащего сплава IV типа.

Для некоторых сплавов процесс упрочнения заключается в медленном, а не резком охлаждении сплава сразу после отливки. Этот технологический прием широко известен под названием *самоупрочнения*. Недостаток данного способа упрочнения в том, что его труднее контролировать, чем метод, заключающийся в предварительном гомогенизирующем отжиге с последующей упрочняющей термообработкой. Важно, чтобы врач-стоматолог оговаривал с зубным техником способ термообработки для упрочнения сплава, если для изготовления протеза выбраны золотые сплавы III и IV типов. Если в работе использован самоупрочняющийся сплав, необходимо проследить, чтобы он медленно остывал, а не подвергался резкому охлаждению.

Другие свойства

Поскольку легирующие элементы легко образуют твердые растворы с золотом, различие в таких сплавах между показателями ликвидуса и солидуса незначительное. Это облегчает литье и обеспечивает требуемую гомогенность сплавов. Добавление платины и палладия приводит к большой разнице между ликвидусом и солидусом. Чем больше эта разница, тем выше неоднородность при отвердевании сплава, поэтому гомогенизирующий отжиг более подходит для золотых сплавов III и IV типов.

Благодаря низкой температуре литья усадка при отливке (–1,4%) легко компенсируется применением формовочного материала на гипсовой связке.

Низкие показатели твердости по Виккерсу (VHN-ЧТВ) облегчают полирование этих сплавов до получения гладкой поверхности, хотя в случае термообработки сплавов полирование лучше выполнять непосредственно после отливки.

В целом, можно заключить, что применение этих сплавов не представляет большой проблемы для зубного техника, и у него имеются все возможности для изготовления литых зубных протезов высокого качества. Они обладают высокой биосовместимостью, устойчивостью к коррозии и потускнению.

Применение

Показания к применению сплавов определяются их механическими свойствами:

Сплавы I типа

Рекомендуются для изготовления одноповерхностных вкладок. Поскольку они относительно мягкие и легко деформируются, необходимо обеспечить им соответствующую опору-поддержку для предотвращения деформирования под воздействием жевательной нагрузки. Низкий предел текучести этих сплавов обеспечивает легкую полировку краев вкладки. Благодаря высокой пластичности они менее подвержены отколам.

Сплавы II типа

Из сплавов этого типа можно изготавливать большинство видов вкладок. В то же время, истонченные участки вкладок могут деформироваться.

Сплавы III типа

Сплавы этой группы используются для изготовления всех видов вкладок, накладок, искусственных коро-

нок, небольших по протяженности мостовидных протезов и литых штифтов, благодаря их большей прочности по сравнению со сплавами I и II типов. Однако они труднее поддаются полированию и могут ломаться при больших усилиях в процессе этой обработки.

Сплавы IV типа

Эти сплавы используются для литых штифтов и создания искусственной литой культи под коронку, для всех видов мостовидных и частичных зубных протезов, особенно для изготовления плеч кламмеров. Изгиб плечей кламмеров можно регулировать непосредственно после отливки, а затем подвергнуть их термообработке. Низкий модуль упругости и высокий предел текучести золотого сплава обеспечивают высокую степень гибкости плеча кламмера, что позволяет использовать их во всевозможных конфигурациях без риска вызвать постоянную деформацию. Эти сплавы нельзя полировать в полностью охлажденном состоянии, поэтому они не годятся для изготовления вкладок.

Сплавы со средним и низким содержанием золота

Стремительный рост цен на благородные металлы в 70-х годах XX века привел к разработке и производству множества новых сплавов с уменьшенным содержанием золота. Составы некоторых из коммерческих образцов приведены в *Таблице 3.3.3*.

Некоторые из этих сплавов можно классифициро-

вать как *сплавы со средним содержанием золота* (от 40% до 60%). Эти сплавы были представлены в начале 70-х и приобрели большую популярность. Содержание в них палладия и серебра увеличено для компенсации пониженного содержания золота, а содержание меди находилось в диапазоне 10-15%. Палладий добавляется для противодействия склонности серебра к потускнению.

Палладий, серебро и медь легко образуют твердые растворы замещения с золотом, давая однофазную структуру во всем диапазоне соотношений. Присутствие меди позволяет осуществить упорядоченное упрочнение, подобно золотым сплавам III и IV типов.

Существует также некоторое количество *сплавов с низким содержанием золота* (от 10 до 20%). Другие элементы сплава — это серебро (40 — 60%) и палладий (до 40%), и потому их можно назвать серебряно-палладиевыми (Ag-Pd) сплавами, но мы оставим этот термин для обозначения сплавов с незначительным содержанием золота (2%) или совсем не содержащих золота.

Из-за низкого содержания золота эти сплавы по цвету напоминают сталь. Они менее привлекательны для пациентов, предпочитающих яркий цвет золотых сплавов. Чтобы преодолеть такой недостаток сплавов с низким содержанием золота, созданы сплавы с высоким содержанием индия, при этом медь в них отсутствует. Эти сплавы имеют двухфазную структуру, состоящую из гранецентрированной кубической (ГЦК) матрицы с островками объемно-центрированной кубической (ОЦК) фазы благодаря высокому содержанию индия. Матричная фаза — это

Таблица 3.3.3 Состав сплавов с низким и средним содержанием золота

Сплав	Тип	Цвет	Au (%)	Pd (%)	Ag (%)	Cu (%)	In (%)
Solaro 3 (Metalor)	Среднее	Желтый	56	5	25	11,8	-
Stabilor G (Degussa)	Среднее	Желтый	58	5,5	23,3	12,0	-
Mattident E (Johnson Matthey)	Среднее	Желтый	55	8,0	24,0	11,5	-
Palaginor 2 (Metalor)	Низкое	Белый	12,5	18,9	53,7	14,2	-
Palliaq MJ (Degussa)	Низкое	Белый	12,5	20,9	55,0	8,5	-
Mattident B (Johnson Matthey)	Низкое	Белый	11,0	20,0	54,5	12,5	-
Realor (Degussa)	Низкое	Желтый	20,0	20,0	39,0	-	16,0
	без меди						
Selector 3 (Metalor)	Низкое	Желтый	20,0	21,0	38,7	-	16,5
	без меди						
Mattieco J (Johnson Matthey)	Низкое	Желтый	20,0	20,0	40,1	-	17,8
	без меди						

Таблица 3.3.4 Сравнение некоторых свойств сплавов с низким и средним содержанием золота с золотосодержащим сплавом IV типа

Сплав	Тип, содержание золота	Твердость по Виккерсу (ЧТВ)	Модуль упругости (ГПа)	0,2% предел текучести (МПа)	Удлинение (%)	Температура ликвидуса-солидуса (°C)	Температура литья (°C)
Aurofluid 3	IV	255	80	480	10	885-920	1070
Solaro 3	Среднее	285	90,5	600	10	870-920	1070
Stabilor G	Среднее	275	-	830	6	-	1000-1100
Mattident E	Среднее	269	-	685	7	885-945	1045-1145
Palaginor 2	Низкое	170	82	340	12	875-970	1200
Pallilag MJ	Низкое	265	-	630	4	940-1010	1100-1200
Mattident B	Низкое	256	-	645	3,5	945-1000	1100-1200
Realor	Низкое без меди	185	-	405	6	860-1035	1200
Selector 3	Низкое без меди	180	75	370	8	875-1035	1200
Mattieco J	Низкое без меди	200	-	740	5	870-940	1080-1150

Данные таблицы взяты из спецификаций производителей

по существу твердый раствор серебра-золота (Ag — Au) с незначительными добавками палладия, индия и цинка. Фаза ОЦК состоит из палладия — индия (Pd — In) с существенным количеством золота, серебра и цинка, придающим сплаву желтый цвет. Таким образом, цвет, как оказывается, имеет большее отношение к содержанию индия в сплаве, чем к отсутствию в нем меди.

Свойства и применение

Некоторые свойства этих сплавов сравниваются в *Таблице 3.3.4*. Сплавы со средним содержанием золота рекомендуются для того же применения, что и золотосодержащие сплавы III и IV типов. Их показатель ковкости ниже, чем у сплавов IV типа, а высокий предел текучести затрудняет их полирование. Существует даже опасность их разлома при полировании из-за включения в структуру сплава участков, где степень упрочнения оказалась ограниченной, а ковкость пониженной. Однако эти сплавы очень хорошо подходят для изготовления протяженных протезов и могут использоваться для протезов с опорой на имплантаты, литых штифтов и основ под коронку.

Сплавы с низким содержанием золота обладают

более слабыми механическими свойствами, чем сплавы со средним содержанием, и рекомендуются в качестве альтернативы сплавам золота III и IV типов. Однако стальной цвет сплавов снижает на них спрос пациентов. Эти сплавы часто применяются для изготовления литых штифтов и основ, где стальной цвет сплава не мешает, поскольку отливка покрывается другим материалом.

Исключение из состава меди и добавление индия позволяет создать сплавы со свойствами, аналогичными золотосодержащим сплавам IV типа желтого цвета, что является их преимуществом. Однако, разрыв между значениями солидуса и ликвидуса у них больше, что приводит к получению менее однородной структуры, а температура плавления при этом значительно выше, что в значительной мере затрудняет процесс литья.

Хотя, в целом, сплавы со средним содержанием золота являются подходящей альтернативой золотосодержащим сплавам IV типа, но их свойства нестабильны и изменяются от сплава к сплаву, что отличает их от всех четырех типов сплавов с высоким содержанием золота (*Таблица 3.3.4*).

Биосовместимость этих сплавов высокая, коррозия не представляет проблемы даже для двухфазных, не содержащих меди, сплавов с низким содержанием золота.

Клиническое значение

Врач-стоматолог должен тщательно изучить свойства каждого сплава и, если это необходимо, обратиться за советом к производителю или в зуботехническую лабораторию, чтобы установить пригодности сплава для конкретного клинического применения.

Серебряно-палладиевые сплавы

Как указывает их название, Ag — Pd сплавы содержат преобладающее количество серебра и палладия. Палладий улучшает стойкость сплава к коррозии и способствует предотвращению потускнения, что обычно связано с наличием серебра. Эти сплавы были представлены в 60-х годах в качестве альтернативы сплавам с высоким содержанием золота, и их обычно называют «белым золотом».

Состав и свойства некоторых сплавов после процесса упрочняющей термообработки представлены в Таблице 3.3.5. Хотя у этих сплавов присутствует некоторый элемент самоупрочнения при медленном охлаждении, их свойства ниже по сравнению со сплавами, процесс термообработки которых ведется при тщательном контроле.

В таблице 3.3.5 обращают на себя внимание два аспекта. Первый — это широкий диапазон свойств различных сплавов, что опять выводит на первый план необходимость тщательного выбора сплава для протезирования. Низкая прочность, твердость и высокая

пластичность одного из представленных сплавов (Pallag W) позволяют рекомендовать этот сплав только для изготовления вкладок, подверженных малым нагрузкам. Другой сплав с похожим составом (Mattico 25) обладает высочайшими механическими свойствами, и, будучи, сравним с золотыми сплавами III типа, может применяться для изготовления коронок, небольших по протяженности мостовидных протезов, штифтов и культовых вкладок под коронку. Однако сплавы с уменьшенным содержанием серебра и повышенным содержанием палладия обладают свойствами, аналогичными золотым сплавам IV типа. Тем не менее, их применение для изготовления протяженных протезов вообще противопоказано. Возможно это связано с высокой температурой плавления таких сплавов, что и является второй характерной особенностью данных материалов. Высокие температуры плавления сплавов связаны с применением формовочных материалов на фосфатном связующем и требуют применения технологии высокотемпературного литья. Следует подчеркнуть, что точное литье при высоких температурах, и это хорошо известно, представляет большие трудности для зубной техники.

Сплавы обладают тенденцией к быстрому затвердеванию, что осложняет дополнительную подгонку и любую другую обработку. Хотя они и обладают высокой биосовместимостью, все же эти сплавы тускнеют. И вследствие указанных недостатков эта группа сплавов получила меньшее распространение по сравнению со сплавами со средним и низким содержанием золота.

Таблица 3.3.5 Состав и свойства серебряно-палладиевых сплавов

Сплав	Ag (%)	Pd (%)	Cu (%)	Zn (%)	Твердость По Виккерсу (ЧТВ)	Предел теку- чести при 0.2% постоян- ной де- форма- ции (МПа)	Удлине- ние (%)	Темпера- туры солидус- ликвидус	Темпера- тура литья (°C)
Pallag W (Degussa)	70.0	27.5	—	—	55	80	33	1080-1180	—
Mattico (Johnson Matthey)	68,5	25,0	—	3,0	199	500	31	1050-1110	1210-1290
Pallag M (Degussa)	58,5	27,4	10,5	—	310	940	3	950-1040	1100-1200
Pallag NF IV (Degussa)	52,0	39,9	—	4,0	270	595	6	1070-1145	1200-1250
Mattident P (Johnson Matthey)	46,6	33,4	19,0	—	290	780	3	1005-1040	1140-1240

Данные таблицы взяты из спецификаций производителей

СПЛАВЫ НЕБЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Кобальт-хромовые сплавы

Со — Сг сплавы впервые в стоматологической практике начали использоваться в 30-х годах, и с этого времени они успешно заменяют золотосодержащие сплавы IV типа при изготовлении каркасов частичных зубных протезов, прежде всего благодаря их относительно низкой стоимости, что является существенным фактором при изготовлении таких больших отливок.

Состав

Сплав содержит кобальт (55 — 65%) и хром (до 30%). Другие основные легирующие элементы — молибден (4 — 5%) и реже титан (5%) (Таблица 3.3.6). Кобальт и хром формируют твердый раствор с содержанием хрома до 30%, что является пределом растворимости хрома в кобальте; избыток хрома образует вторую хрупкую фазу.

В целом, чем выше содержание хрома, тем устойчивее сплав к коррозии. Поэтому производители стараются максимально увеличить количество хрома, не допуская образования второй хрупкой фазы. Молибден вводят для образования мелкозернистой структуры материала путем создания большего количества центров кристаллизации во время процесса затвердевания. Это имеет дополнительное преимущество, так как молибден вместе с железом дают существенное

упрочнение твердого раствора. Тем не менее, зерна имеют довольно большие размеры, хотя их границы очень трудно определить из-за грубой дендритной структуры сплава.

Углерод, присутствующий только в небольших количествах, является чрезвычайно важным компонентом сплава, поскольку незначительные изменения в его количественном содержании могут существенно изменить прочность, твердость и пластичность сплава. Углерод может сочетаться с любым другим легирующим элементом с образованием карбидов. Тонкий слой карбидов в структуре может значительно повысить прочность и твердость сплава. Однако, слишком большое количество карбидов может привести к чрезмерной хрупкости сплава. Это представляет проблему для зубного техника, которому необходимо гарантировать, что во время плавки и литья сплав не абсорбировал излишнее количество углерода. Распределение карбидов также зависит от температуры литья и степени охлаждения, т.к. единичные кристаллы карбидов по границам зерен лучше, чем их сплошной слой вокруг зерна.

Свойства

Для зубного техника работа с этими сплавами труднее, чем с золотосодержащими сплавами, поскольку перед литьем, их нужно нагреть до очень высоких температур. Температура литья этих сплавов в пределах 1500–1550°C, а связанная с ней литейная усадка равна примерно 2%.

Эту проблему в основном решили с появлением оборудования для индукционного литья и огнеупорных формовочных материалов на фосфатной основе.

Таблица 3.3.6 Свойства некоторых кобальт-хромовых сплавов

Сплав	Со (%)	Cr (%)	Mo (%)	Твердость по Виккерсу (ЧТВ)	Предел текучести при постоянной деформации 0,2% (МПа)	Удлинение (%)	Температура солидус-ликвидус (°C)	Температура литья (°C)
Biosil H (Degussa)	65,7	28,5	4,5	360	600	8	1320-1380	1500
Vitallium (Nobelparma)	60,6	31,5	6,0	428	616	3	1300-1370	1550
Wisil (Krupp)	65	28	5	390	580	7	1355-1375	1535

Данные таблицы взяты из спецификаций производителей

Точность отливки страдает при таких высоких температурах, что значительно ограничивает использование этих сплавов, в основном для изготовления частичных зубных протезов.

Эти сплавы трудно полировать обычным механическим способом из-за их высокой твердости. Для внутренних поверхностей протезов, непосредственно прилегающих к тканям полости рта, применяется метод электролитической полировки, чтобы не снизить качество прилегания протеза, но внешние поверхности приходится полировать механическим способом. Преимущество такого способа в том, что чисто отполированная поверхность сохраняется более длительное время, что является существенным достоинством для съемных зубных протезов.

Недостаток пластичности, усугубляемый включениями углерода, *представляет* собой особую проблему, и в частности потому, что эти сплавы склонны к образованию пор при литье. При сочетании эти недостатки могут приводить к поломкам кламмеров съемных протезов.

Тем не менее, существует несколько свойств этих сплавов, которые делают их почти идеальными для изготовления каркасов частичных зубных протезов. Модуль упругости $\text{Co} - \text{Cr}$ сплава обычно равен 250 ГПа, в то время как для сплавов, рассмотренных ранее, этот показатель находится в диапазоне 70 — 100 ГПа. Такой высокий модуль упругости имеет преимущество в том, что протез, и особенно плечи кламмера, могут быть изготовлены с более тонким поперечным сечением, сохраняя при этом необходимую жесткость. Сочетание такого высокого показателя модуля упругости с плотностью, которая приблизительно в полтора раза ниже, чем у золотосодержащих сплавов, значительно облегчают вес отливок. Это, несомненно, большое преимущество для комфортности пациента.

Добавление хрома обеспечивает получение коррозионностойких сплавов, которые применяют для изготовления многих имплантатов, включая бедренные и коленные суставы. Поэтому можно с уверенностью утверждать, что эти сплавы обладают высокой степенью биосовместимости.

Некоторые сплавы также содержат никель, который добавляют производители при получении сплава *ш* усиления вязкости и снижения твердости. Однако никель известный аллерген, и его применение может вызывать аллергические реакции слизистой полости рта.

Титановые сплавы

Интерес к титану с точки зрения использования его при изготовлении съемных и несъемных зубных протезов появился одновременно с внедрением титано-

вых стоматологических имплантатов. Титан обладает целым рядом уникальных свойств, в том числе высокой прочностью при низкой плотности и биосовместимостью. Кроме того, предполагали, что, если для изготовления коронок и мостовидных протезов, опирающихся на титановые имплантаты, использовать другой металл, а не титан, это может привести к гальваническому эффекту.

Открытие элемента титана связывают с именем Reverend William Gregor в 1790, но первый образец чистого титана был получен лишь в 1910 году. Чистый титан получают из титановой руды (например, рутила) в присутствии углерода или хлора. Полученный в результате нагревания TiCl_4 восстанавливается расплавленным натрием с образованием титановой губки, которая затем плавится в условиях вакуума или в среде аргона для получения заготовки (слитка) металла.

Состав

В клиническом аспекте наибольший интерес представляют две формы титана. Это технически чистая форма титана (тех.ч.ТО и сплав титана — 6% алюминий — 4% ванадий).

Технически чистый титан

Титан — металл, склонный к аллотропическим или полиморфным превращениям, с гексагональной плотноупакованной структурой (α) при низких температурах и структурой ОЦК (β) при температуре выше 882С. Чистый титан фактически является сплавом титана с кислородом (до 0,5%). Кислород находится в растворе, так что металл является единственной кристаллической фазой. Такие элементы, как кислород, азот и углерод обладают большей растворимостью в гексагональной плотноупакованной структуре α -фазы, чем в кубической структуре (β -фазы). Эти элементы формируют промежуточные твердые растворы с титаном и способствуют стабилизации α -фазы. Такие элементы, как молибден, ниобий и ванадий, выступают в качестве β -стабилизаторов.

Сплав титан - 6% алюминий - 4% ванадий

При добавлении к титану алюминия и ванадия в небольших количествах, прочность сплава становится выше, чем у чистого титана Ti . Считается, что алюминий является α -стабилизатором, а ванадий выступает в качестве β -стабилизатора. Когда их добавляют к титану, температура, при которой происходит переход $\alpha \rightarrow \beta$, понижается настолько, что обе формы могут

существовать при комнатной температуре. Таким образом, Ti — 6% Al — 4% V имеет двухфазную структуру α — и (3-зерен).

Свойства

Чистый титан это белый блестящий металл, который обладает низкой плотностью, высокой прочностью и коррозионной стойкостью. Он пластичный и является легирующим элементом для многих других металлов. Сплавы титана широко применяются в авиационной промышленности и в военной области благодаря высокой прочности на разрыв (~500 МПа) и способности выдерживать воздействие высоких температур. Модуль упругости чистого титана тех.ч.Т равен ПО ГПа, т.е. вдвое ниже модуля упругости нержавеющей стали и кобальт-хромового сплава.

Свойства при растяжении чистого титана Тех.4.Ti в значительной степени зависят от содержания кислорода, и хотя предел прочности при растяжении, показатель постоянной деформации и твердость увеличиваются с повышением концентрации кислорода, все это происходит за счет снижения пластичности металла.

Путем легирования титана алюминием и ванадием возможно получение широкого спектра механических свойств сплава, превосходящих свойства технически чистого титана тех.ч.Тг . Такие сплавы титана являются смесью α — и β -фаз, где α -фаза относительно мягкая и пластичная, а β -фаза жестче и тверже, хотя и обладает некоторой пластичностью. Таким образом, меняя относительные пропорции фаз можно получить большое разнообразие механических свойств.

Для сплава Ti — 6% Al — 4% V можно добиться более высокой прочности при растяжении (~1030 МПа), чем для чистого титана, что расширяет область применения сплава, в том числе при воздействии больших нагрузок, например, при изготовлении постоянных зубных протезов.

Важным свойством титановых сплавов является их усталостная прочность. Как чистый титан тех.ч.Ti , так и сплав Ti — 6% Al — 4% V имеют четко определенный предел усталости с кривой S — N (напряжение — число циклов), выравнивающейся после 10^7 — 10^8 циклов знакопеременного напряжения, величина которого устанавливается на 40-50% ниже предела прочности на растяжение. Таким образом, тех. ч. Ti не следует применять в случаях, где требуется усталостная прочность выше 175 МПа. Наоборот, для сплава Ti — 6% Al — 4% V этот показатель составляет примерно 450 МПа.

Как известно, коррозия металла является основной причиной разрушения протеза, а также возникновения аллергических реакций у пациентов под воздей-

ствием выделяющихся токсичных компонентов. Титан стал широко использоваться именно потому, что это один из самых устойчивых к коррозии металлов. В полной мере эти качества можно отнести и к его сплавам. Титан обладает высокой реакционной способностью, что является в данном случае его сильной стороной, поскольку оксид, образующийся на поверхности (TiO₂), чрезвычайно стабилен, и он оказывает пассивирующий эффект на весь остальной металл. Высокая устойчивость титана к коррозии в биологической области применения хорошо изучена и подтверждена многими исследованиями.

Литье титановых сплавов представляет серьезную технологическую проблему. Титан имеет высокую температуру плавления (~1670°C), что затрудняет компенсацию усадки отливки при охлаждении. В связи с высокой реакционной способностью металла, литье необходимо выполнять в условиях вакуума или в инертной среде, что требует использования специального оборудования. Другая проблема заключается в том, что расплав имеет тенденцию вступать в реакцию с литейной формой из огнеупорного формовочного материала, образуя слой окисла на поверхности отливки, что снижает качество прилегания протеза. При конструировании протезов, опирающихся на имплантаты (супраструктуры) следует выдерживать очень жесткий допуск для получения хорошего прилегания к имплантату. В противном случае можно нарушить ретенцию имплантата в кости. В титановых отливках также часто можно наблюдать внутреннюю пористость. Поэтому используются и другие технологии для изготовления зубных протезов из титана, например, такие как CAD/CAM-технологии в сочетании с прокаткой и методом искровой эрозии.

Некоторые свойства сплавов благородных металлов, рассмотренных выше, представлены в **Таблице 3.3.7**.

Выводы

В настоящее время в стоматологии используется множество различных сплавов. Для того чтобы сделать рациональный выбор из существующего многообразия сплавов с высоким содержанием золота или других типов сплавов, врачу-стоматологу, как никогда раньше, необходимо обладать знаниями о природе сплавов, их физических и механических свойствах.

Стоимость сплава является существенной частью суммы затрат на протезирование. Однако, дорогие сплавы, как правило, требуют дополнительных расходов на изготовление протезов и в конечном итоге меньшая стоимость сплава часто нивелируется повы-

Таблица 3.3.7 Сравнение некоторых свойств сплавов неблагородных литейных сплавов

Свойство	Co-Cr сплав	Титан	Сплав Ti-6%Al-4%V
Плотность (г/см ³)	8.9	4.5	4.5
Температура литья (°C)	~1500	~1700	~1700
Усадка при литье (%)	2.3	3.5	3.5
Предел прочности при растяжении (МПа)	850	520	1000
Предел пропорциональности (МПа)	550-650	350	920
Модуль упругости (ГПа)	190-230	110	85-115
Твердость по Виккерсу	360-430	200	—
Пластичность (%)	2-8	20	14

шенной стоимостью производства протеза. Важно также отметить, что высокое содержание золота в сплаве открывает большую возможность изготовления высококачественного зубного протеза.

Клиническое значение

Полную ответственность за выбор материалов для изготовления зубных протезов несет врач-стоматолог, а не зубной техник.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Asgar K (1988) Casting metals in dentistry: Past — Present — Future/Adv Dent Res 2:33
- Au AR et al (2000) Titanium for removable partial dentures (III): 2-year clinical follow up in an undergraduate programme. J Oral Rehabil 27:978
- Bates JF (1965) Studies related to the fracture of partial dentures. Br Dent J 118:532
- Besimo C, Jeger C, Guggenheim R (1997) Marginal adaptation of titanium frameworks produced by CAD/CAM techniques. Un J Prosthodont 10:541
- CDMIE (1985) Report on base metal alloys for crown and bridge applications: benefits and risks. J Am Dent Assoc 111:479
- Cruikshank Boyd DW (1981) Alternatives to gold 1: Non-porcelain alloys. Dent Update 8:17
- Cunningham DM (1973) Comparison of base dental alloys and type IV gold alloys for removable partial denture frameworks. Dent Clin North Am 17:719
- Huget EF (1978) Base metal alloys. In: An outline of dental materials and their selection. O'Brien and Ryge (eds) ch 23, p 284. W.B. Saunders, London
- Karlsson S (1993) The fit of Procera titanium crowns: an in-vitro and clinical study. Acta Odontol Scand 51:129
- Landesman H M, de Gennaro G G, Martinoff JT (1981) An 18-month clinical evaluation of semiprecious and non-precious alloy restorations. J Prosthet Dent 46:161
- Leinfelder KF (1997) An evaluation of casting alloys used for restorative procedures. J Am Dent Assoc 128:372
- Mezger PR, Stols ALH, Vrijhoef MMA, Greener EH (1989) Metallurgical aspects and corrosion behaviour of yellow low-gold alloys. Dent Mater 5:350
- Russell MM et al (1995) A new computer-assisted method for fabrication of crowns and fixed partial dentures. Quintessence Int 26:757
- van Noort R, Lamb DJ (1984) A scanning electron microscope study of Co — Cr partial dentures fractured in service. J Dent 12:122
- Watanabe I et al (1997) Effect of pressure difference on the quality of titanium casting. J Dent Res 76:773

Глава 3.4

СТОМАТОЛОГИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА

ВВЕДЕНИЕ

Можно сказать, что керамический материал, называемый фарфором, занимает особое место в стоматологии, так как, несмотря на развитие композитов и стеклоиономерных материалов, именно применение керамического материала — фарфора для восстановления зубов, дает наилучший эстетический результат. Его цвет, светопрозрачность и естественность невозможно сравнить ни с каким другим материалом.

Клиническое значение

Восстановление зубов керамикой показано в тех случаях, когда к эстетике предъявляются повышенные требования, и когда нет ограничений по глубине препарирования, при которых рекомендуется только прямая реставрация полимерными композитами.

Керамику традиционно применяли для изготовления искусственных зубов для частичных и полных съемных протезов, коронок и мостовидных протезов. Начиная с 80-х годов ушедшего века, применение керамики расширилось, и из фарфора стали изготавливать виниры, вкладки/накладки, коронки и небольшие мостовидные протезы для передней группы зубов. Такие протезы обычно изготавливают в зуботехнических лабораториях квалифицированные зуб-

ные техники, владеющие искусством моделирования и обжига керамических материалов.

Поскольку в наше время стараются сохранить как можно дольше естественные зубы, возросли требования к эстетическим свойствам зубных протезов. Это положение привело к росту количества зубных протезов, изготавливаемых из керамических масс.

Клиническое значение

Потребность в керамических протезах увеличивается примерно на 50% каждые 4 года. Поэтому керамика будет всегда оставаться одним из наиболее востребованных материалов для восстановления зубов.

ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Гончарное ремесло в Европе до 1700 года н.э.

Изготовление красивой и удобной посуды было настоящим искусством, и гончарам прошлого удавалось его освоить только после многочисленных проб и ошибок. Сырьем для изготовления посуды была обычная глина, и ее применение было связано с двумя серьезными проблемами.

Первое затруднение, с которым сталкивался опытный гончар, заключалось в получении глины та-

кой консистенции, из которой можно было формировать гончарные изделия и обжигать их. При обычном смешивании глины с водой смесь липла к рукам, преодолеть это удалось при добавлении к глине песка и измельченных ракушек. Кроме того, глина давала усадку при высыхании и твердении. Если усадка глины оказывалась неравномерной из-за быстрого высыхания глиняного изделия или разной толщины его стенок, то еще до проведения обжига в нем появлялись трещины. И опять добавление грубозернистого наполнителя помогло в какой-то степени решить эту задачу.

Еще более серьезные проблемы возникли при обжиге керамического изделия. Присутствие газов в керамической массе, независимо от того, являлись ли они пузырьками воздуха или газами, образовавшимися в процессе нагревания (например, водяными парами или двуокисью углерода), приводило к образованию пор в толще керамики, которые могли вызывать растрескивание глиняного изделия во время обжига. Древние гончары избавились от этого недостатка с помощью утрамбовывания глиняной массы перед формовкой, что позволяло удалить, содержащийся в ней воздух, (для описания этого процесса ремесленники часто использовали термин *обжим*). Другим достижением гончаров стало умение очень медленно и постепенно повышать температуру обжига, что позволяло парам влаги и газам выходить из глины медленно, не разрывая поверхности керамической посуды и не вызывая образования трещин.

Самой серьезной проблемой, с которой пришлось столкнуться на раннем этапе развития технологии керамики, была температура обжига глиняной посуды. Превращение мокрой глины, состоящей из отдельных частиц порошка, соединенных с помощью воды в формовочную массу, в плотное твердое тело происходит во время процесса, называемого спеканием. При спекании при достаточно высокой температуре в точках соприкосновения между отдельными частицами появляется керамический расплав (Рис. 3.4.1).

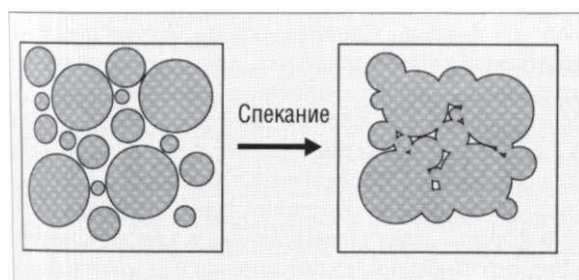


Рис. 3.4.1. Спекание керамических частиц

Процесс плавления основан на диффузии, которая существенно ускоряется при повышенных температурах. Равномерного нагревания керамического изделия до высокой температуры не удавалось получить на открытом пламени, что привело к изобретению *гончарных печей — горнов*. У первых гончарных печей печные газы поднимались вверх, благодаря чему температура внутри печи повышалась, а нагрев обжигаемых изделий становился более равномерным за счет прохождения воздуха через пламя и помещения обжигаемой посуды в поток поднимающихся горячих газов.

В первых горнах можно было достичь температуры до 900°C, а глиняная посуда, обожженная при этих температурах, называлась *гончарными изделиями (или земляной керамикой)*. После обжига получалось пористое изделие, так как спекание происходило только в точках контакта между частицами глины. Такая посуда была пригодна только для хранения твердой пищи, а жидкость держать в ней было нельзя. Этот недостаток был устранен после покрытия поверхности горшков тонким слоем стекловидного материала, называемого глазурью. Такая технология была известна еще за 5500 лет до нашей эры в разных государствах, включая Турцию.

Постепенно совершенствовалось устройство печей для получения более высоких температур обжига, благодаря чему стало возможным проводить процесс расплавления большего количества глины. При охлаждении расплавленной жидкой фазы и ее затвердевании она превращалась в стекло, которое заполняло пространство между спеченными частицами, и получалась непроницаемая глиняная посуда, названная керамической. Такой керамический материал еще называют *каменной керамикой*, которая появилась в Европе в 15 и 16 веках нашей эры.

Китайский фарфор

В отличие от Европы, керамические изделия производились в Китае еще в 100 г. до нашей эры, а к X веку нашей эры технология изготовления керамических изделий в Китае продвинулась настолько, что там могли выпускать:

керамические изделия такой белизны, что ее можно было сравнить только со снегом, такой прочности, что стенки сосудов были толщиной не более 2-3 мм, и через них мог проникать свет. Внутренняя структура изделий была настолько плотной, что, если слегка ударить по керамическому блюду, оно звучало как колокольчик.

Это и был фарфор!

По мере развития рынка на Дальнем Востоке, этот, несомненно, превосходный материал в течение

XVII века пришел из Китая в Европу. До этого времени европейцы мало интересовались сервировкой стола. Большинство населения пользовалось деревянной посудой, а благородные сословия — металлической. В особых случаях подавалась золотая и серебряная посуда.

Все изменилось с появлением на рынке китайского фарфора, появился спрос на керамическую посуду высокого качества. Однако торговля с Дальним Востоком не могла удовлетворить этот растущий спрос, поэтому европейская гончарная промышленность усиленно занималась созданием керамического материала, похожего на китайский фарфор.

Фарфор, напоминающий китайский, удалось получить при добавлении в глазурь оксида олова, (это позволило создать белые керамические изделия), однако попытки воспроизвести полупрозрачность китайского фарфора оказались безуспешными. В 1708 году Мейсен в Германии наладил производство керамики, названной «белым фарфором», но полученные изделия по внешнему виду напоминали скорее не фарфор, а каменную керамику, изготавливаемую в Северном Китае. Многие другие производители (сейчас их имена хорошо известны) также не смогли получить настоящий китайский фарфор, но, накопив многолетний опыт, предложили свою собственную продукцию, которая оказалась ничем иным, как высококачественной каменной керамикой, примерами которой служат майолики из Италии, Веджвуд из Англии и Голубой Дельфийский фаянс из Голландии.

Эти фирмы овладели технологией достижения высоких температур в гончарных печах восходящего потока с выходом вверх отработанных газов, хотя китайские мастера, используя печи нисходящего потока, могли превосходно контролировать температурный режим обжига. Оставалась еще одна проблема воспроизведения китайского фарфора — это выбор сырьевых материалов и технологии их обработки. Многие заявляли об открытии секрета китайского фарфора, однако на самом деле подобно John Dwight из Фулхэма, которому в 1671 году Чарльз II вручил патент, им удалось произвести всего лишь белое изделие из белой каменной керамики.

При производстве настоящего фарфора материал должен оставаться белым или приобретать белизну при обжиге и быть настолько прочным, чтобы обеспечить возможность изготовления сосудов с толщиной стенки менее 3 мм. При толщине стенок изделия более 3 мм даже настоящий фарфор будет непрозрачным. Таким образом, главное отличие между керамикой и фарфором в том, что фарфоровое изделие белое по цвету, и его можно изготовить такой толщины, что оно станет полупрозрачным. Каменная керамика тоже могла иметь белый цвет, но из-за боль-

шой толщины стенок изделие из нее всегда казалось непрозрачным.

В 1717 году секрет производства фарфора был вывезен из Китая миссионером-иезуитом отцом d'Entrecolles. Его миссия находилась в местечке Кинь-де-Чинь, которое в то время являлось центром производства фарфора в Китае. Посещая людей на их рабочих местах, ему удалось добыть образцы сырьевых материалов, которыми те пользовались. Он отправил образцы своему другу во Францию вместе с подробным описанием процесса получения фарфора. Образцы и описание попало к M. de Reaumur, которому удалось идентифицировать и найти в их составе основные компоненты китайского фарфора — каолин, кремнезем и полевошпат.

Каолин, известный как китайская глина, является гидратированным алюмосиликатом. Кремнезем находился в форме кварца и после обжига оставался в тонкодисперсном виде, а полевошпат представлял смесь алюмосиликатов натрия и калия. Компоненты смешивали в следующей пропорции: 25-30% полевошпата, 20-25% кварца и 50% каолина. Следует отметить, что к началу 1700-х годов Мейсенский завод в Дрездене уже производил похожий фарфор на основе каолина, кремнезема и алебаstra.

До сих пор вызывает удивление, почему потребовалось так много времени для раскрытия секрета китайского фарфора? Изготовление фарфора не связано с вовлечением в процесс сложной химии. Оно базируется на использовании трех распространенных минералов (каолина, полевошпата и кремнезема) и ш обжиге при высоких температурах. Как только тайна изготовления фарфора была раскрыта, не потребовалось много времени для разработки новых видов фарфоров в Европе. Скоро стало возможным получение фарфора любого цвета или оттенка, а его полупрозрачность обеспечивала такую глубину цвета, что не потребовалось много времени, чтобы увидеть большие возможности для применения этого материала в стоматологии.

Применение фарфора в стоматологии датируется 1774 годом, когда французский аптекарь Алексис Дюшатель (Alexis Duchateau) посчитал возможным заменить слоновую кость при изготовлении зубных протезов на фарфор. Слоновая кость, будучи пористой, впитывала ротовую жидкость, из-за этого принимая грязноватый цвет и становилась негигиеничной. Дюшатель с помощью производителей фарфора с завода Guerhard в Сен Жермен-на-Лее удалось изготовить для себя первый фарфоровый зубной протез. Это было выдающимся достижением, даже, несмотря на то, что фарфор давал значительную усадку при обжиге. Для того чтобы протез был хорошо подогнан в полости рта, приходилось принимать в расчет вероятную степень усадки фарфора. В дальнейшем, другие мате-1

риалы типа эбонита и более позднего полиметилметакрилата смогли заменить фарфор в съёмных зубных протезах.

Фарфоровые зубы в сочетании с акриловым базисом зубного протеза широко используются и по настоящее время. Сегодня трудно переоценить значимость применения стоматологического фарфора для изготовления виниров, вкладок, коронок и мостовидных протезов, где эстетическое качество фарфора превосходит все современные материалы, заменяющие эмаль и дентин.

Фарфор был первым материалом, из которого изготовили фарфоровую жакетную коронку. За последние годы на рынке появилось множество новых материалов, которые относят к фарфору. В действительности, при сравнении с ранними видами фарфора они представляют собой самые разнообразные керамические материалы.

Клиническое значение

В настоящее время более правильно использовать общий термин стоматологическая керамика, тогда как стоматологический фарфор является всего лишь одной из групп материалов этого класса.

СОСТАВ СТОМАТОЛОГИЧЕСКОГО ФАРФОРА

Первые стоматологические фарфоры представляли собой смеси каолина, полевого шпата и кварца, и они коренным образом отличались по составам от земляной керамики, каменной керамики и бытового фарфора (Рис. 3.4.2). Только в 1838 году Elias Wildman изготовил стоматологический фарфор, по прозрачности и расцветке отдаленно напоминавший натуральные зубы. Составы бытового и стоматологического фарфора представлены в *Таблице 3.4.1*.

Каолин является водным алюмосиликатом ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и действует, как связующее вещество, позволяя моделировать необожженный фарфор. Каолин непрозрачен, даже если он присутствует в небольших количествах, поэтому у первых стоматологических фарфоров отсутствовала необходимая прозрачность. Таким образом, каолин был исключен из состава стоматологического фарфора, который сегодня представляет полевошпатовое стекло с включениями кристаллического кварца.

Кварц остается неизменным в процессе обжига и действует, как упрочняющий компонент состава. Он присутствует в виде тонкокристаллической дисперсии в стеклофазе, образовавшейся в результате расплавления полевого шпата. При охлаждении расплава полевого шпата образуется стеклянная матрица.

Полевые шпаты представляют собой смеси алюмосиликата калия ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) и алюмосиликата натрия ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), также называемого *альбитом*. Полевые шпаты являются природными минералами, поэтому соотношение между содержащимися в них поташом (K_2O) и содой (Na_2O) может заметно колебаться. Это оказывает влияние на свойства полевого шпата — сода снижает температуру плавления полевого шпата, а поташ повышает вязкость расплавленного стекла.

При обжиге фарфора всегда существует опасность возникновения избыточной пиропластической текучести, которая может привести к оплавлению углов и потере формы обжигаемой коронки. Для предупреждения этого явления необходимо, чтобы в составе стоматологической керамики присутствовало достаточное количество поташа. Эти щелочные оксиды обычно присутствуют в составе полевого шпата, но для обеспечения правильного соотношения между содержанием ионов калия и натрия их можно добавить в состав шихты в виде карбонатов. Типичный оксидный состав стоматологического фарфора представлен в *Таблице 3.4.2*.

Порошок фарфора, используемый зубными техниками, — это не простая смесь ингредиентов, представленных в *Таблице 3.4.2*. Эти порошки уже прошли один обжиг. Производитель стоматологической керамики смешивает компоненты, добавляет в смесь оксиды металлов, расплавляет шихту и



Рис. 3.4.2. Относительные составы керамических изделий, изготовленных на основе полевого шпата, каолина и кварца

Таблица 3.4.1 Составы бытового и стоматологического фарфоров

Фарфор	каолина %	кварца %	полевого шпата %
Бытовой	50	20 - 25	25 - 30
Стоматологический	0	25	65

выгружает расплавленную массу в воду. Полученный в результате этого продукт называют *фриттой*, а сам технологический процесс — *фриттованием*. В результате быстрого охлаждения внутри расплавленного стекла образуются высокие напряжения, которые приводят к обширному растрескиванию массы. Полученный таким образом материал легко поддается измельчению, которое проводят для получения тонкого порошка, используемого зубными техниками.

Во время проведения обжига, например, фарфоровой жакет-коронки, между компонентами состава не происходит никакого химического взаимодействия, а просто по достижении температуры стеклования стекло начинает плавиться, частицы сплавляются друг с другом за счет образования жидкой фазы, а затем коронку снова охлаждают. Таким образом, единственное, что происходит в процессе обжига — это спекание отдельных частиц с образованием сплошного твердого материала.

Распределение частиц порошка по размерам является решающим фактором, влияющим на плотность упаковки частиц в сыром изделии. Чем плотнее их упаковка, тем меньше усадка материала при обжиге. Усредненный размер частиц в порошке составляет около 25 мкм, и диапазон разброса частиц по размерам достаточно широк, благодаря чему частицы меньших размеров заполняют свободные пространства между крупными частицами. Некоторые порошки фарфора состоят из частиц разной формы и разных размеров, что позволяет повысить плотность упаковки.

В состав стоматологических фарфоров вводят и ряд других добавок. В число этих добавок входят оксиды металлов, которые позволяют придать фарфору необходимую окраску, например, оксид железа служит коричневым пигментом, медь — зеленым, титан — желтовато-коричневым, кобальт окрашивает керамику в голубой цвет. В состав стоматологического фарфора можно также ввести органическое связующее вещество, состоящее из сахара и крахмала, и это облегчит работу с порошками.

Таблица 3.4.2 Типичные оксиды в составе стоматологического фарфора

Материал	вс. %
Кремнезем	63
Глинозем	17
Борный ангидрид	7
Поташ (K_2O)	7
Сода (Na_2O)	4
Другие оксиды	2

ТЕХНОЛОГИЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ФАРФОРОВОЙ КОРОНКИ

Изготовление фарфоровых жакет-коронки состоит из трех зуботехнических этапов:

- моделирование с уплотнением керамической массы
- обжиг
- глазурирование

Уплотнение керамической массы

При моделировании фарфоровых жакет-коронки порошок фарфора смешивают с водой до получения однородной пасты. Пасту наносят на штампик, покрытый тонким слоем платиновой фольги, что позволяет снять коронку со штампа и перенести ее для обжига.

Для изготовления фарфоровой коронки используют разные керамические массы, поскольку невозможно передать все эстетические особенности зуба с помощью только одного порошка. Обычно используют три основных типа фарфоровых порошков. Ими являются опаловый (грунтовый) фарфор, позволяющий замаскировать неэстетичный цвет расположенной под ним структуры, которой может быть амальгама или металлическая культевая вкладка; дентинный фарфор, и, наконец, эмалевый. Конструкция готовой коронки представлена на Рис. 3.4.3.

Порошок смешивают с водой и связующим веществом для получения шликера, который можно наносить на штампик разными способами, например, с помощью шпателя, кистью, с последующим промоканием влаги или уплотнением вибрацией. Целью всех методов нанесения керамической массы является уплотнение или конденсация порошка. Ме-

тоды конденсации предназначены для удаления возможности большего количества влаги, благодаря чему частицы порошка распределяются в массе более компактно. Это позволяет повысить плотность упаковки частиц в сыром изделии и уменьшить усадку при обжиге керамики. Размеры и форма частиц оказывают существенное влияние на технологические параметры керамической массы, и от них зависит величина усадки при обжиге. Связующее вещество помогает соединить частицы порошка, поскольку материал находится в сыром состоянии и является предельно хрупким.

Обжиг

Сначала коронки медленно прогревают перед входом в печь. Это делают для того, чтобы удалить избыток влаги до того, как она обратится в пар. Если влага, содержащаяся в керамической массе, обратится в пар в самой печи, это может привести к разрушению хрупкого сырого изделия, поскольку пар будет стремительно выходить из материала. После подсушивания уплотненной массы коронку помещают в печь, где происходит выгорание связующего вещества. На этом этапе происходит некоторое уплотнение материала.

Затем фарфор начинает плавиться, однако непрерывная структура образуется только в точках контакта между частицами порошка. Материал все еще остается пористым, и такой материал называют *низкотемпературным бисквитом*. По мере удлинения выдержки

при высокой температуре, происходит дальнейшее плавление полевого шпата, и расплав начинает проникать между частицами, соединять их друг с другом и заполнять находящиеся между ними пустоты. На этом этапе происходит максимальное уплотнение фарфора (-20%), а спеченный материал фактически не содержит пор. Следовательно, причиной высокой усадки при обжиге фарфора является плавление частиц во время процесса спекания, благодаря чему они вступают в более тесный контакт.

Обжиг фарфора следует проводить, точно соблюдая инструкции производителя. Если коронку оставить в печи на слишком длительное время, она может потерять свою форму в результате появления пиропластической текучести (перемещению расплавленного стекла), кроме того, коронка может приобрести избыточный блеск.

Для того, чтобы избежать образования глубоких или сетчатых трещин, коронку следует охлаждать медленно. Существующие печи обычно в той или иной степени автоматизированы, и их можно использовать как для проведения вакуумных обжигов, так и для обжигов в атмосфере воздуха. Плотность фарфора после обжига в вакууме выше, чем у фарфора, обожженного на воздухе, поскольку в первом случае во время обжига воздух выходит из материала. В фарфоре вакуумного обжига остается меньше пор и пустот, и в результате удается получить более прочную коронку с более предсказуемой расцветкой. Пористость коронок, полученных обжигом на воздухе, приводит к снижению прозрачности коронки, поскольку поры рассеивают падающий свет. Еще одной проблемой, связанной с обжигом на воздухе, является обнажение пор при шлифовании керамики, что приводит к ухудшению эстетики и появлению шероховатостей на поверхности коронки.

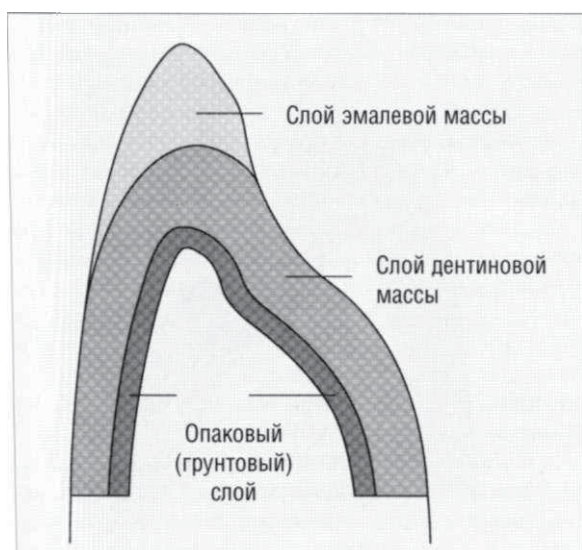


Рис. 3.4.3. Нанесение фарфора при изготовлении фарфоровой жакет-коронки

Глазурование

Некоторая шероховатость, небольшие поры и пустоты всегда присутствуют на поверхности фарфора. Это делает материал доступным для проникновения бактерий и ротовых жидкостей, и поверхность фарфоровой коронки может стать местом образования зубного налета. Для того, чтобы этого избежать, поверхность керамического изделия глазуруют, создавая гладкий, блестящий и непроницаемый наружный слой. Существует два способа создания этого слоя:

1. Поверхность обожженной коронки покрывают стеклами, называемыми глазурами, которые плавятся при низких температурах. Для того, чтобы глазурь растеклась по поверхности коронки и об-

разовала непроницаемый слой, достаточно провести непродолжительный обжиг при относительно низкой температуре.

2. Во время проведения глазуровочного обжига с точным поддержанием режима происходит плавление поверхностного слоя керамики и его превращение в непроницаемую глазурь. Этот процесс называют самоглазурованием.

СВОЙСТВА СТОМАТОЛОГИЧЕСКОГО ФАРФОРА

Стоматологический фарфор обладает высокой химической стабильностью и прекрасными эстетическими свойствами, которые со временем не ухудшаются. Теплопроводность и коэффициент термического расширения стоматологического фарфора совпадают с аналогичными характеристиками дентина и эмали, поэтому если края реставрации хорошо прилегают, то проблемы, связанные с появлением краевой проницаемости, будут минимальными.

Хотя стоматологический фарфор обладает достаточно высокой прочностью при сжатии (350 — 550 МПа), прочность при растяжении является очень низкой (20 — 60 МПа), что является типичным свойством хрупких твердых веществ. Материал, состоящий в основном из стекла, отличается отсутствием области вязкого разрушения (повышенной хрупкостью). Максимальная деформация, которую способно выдержать стекло без разрушения, составляет менее 0,1%. Стекла чрезвычайно чувствительны к появлению в них *поверхностных микротрещин*, и это препятствует широкому использованию стоматологического фарфора. При охлаждении коронки, нагретой до температуры обжига, наружные слои фарфора остывают быстрее, чем внутренние, в частности из-за того, что фарфор обладает низкой теплопроводностью. Вначале наружная поверхность коронки сжимается быстрее, чем внутренняя, что приводит к развитию напряжений сжатия на наружной поверхности. При этом, внутренняя поверхность будет находиться под действием остаточных напряжений растяжения, поскольку ее сжатию будет препятствовать наружный слой.

Клиническое значение

Если различие размерных изменений между слоями в материале окажется слишком высоким, то на внутренней поверхности коронки, находящейся под действием напряжений растяжения, будут возникать разрывы. В результате этого на внутренней контактной поверхности коронки образуется большое количество микротрещин, что может в конце концов привести к катастрофическому разрушению коронки (**Рис. 3.4.4**).

Нанесение глазури с несколько более низким, чем у фарфора, коэффициентом расширения позволило бы заполнить микротрещины, а поверхность материала могла бы подвергаться действию напряжений сжатия. К сожалению, внутреннюю поверхность коронки нельзя покрывать глазурью, поскольку это может привести к неправильной постановке коронки. Таким образом, фарфор оказался не настолько прочным, чтобы можно было из него изготавливать протезы протяженностью в несколько единиц, даже при изготовлении одиночных жакет-коронки для передних зубов возникали сложности, особенно, если эти коронки устанавливали пациентам со сложной окклюзией. Крошечные поверхностные трещины на внутренней поверхности коронки являлись участками инициирования катастрофических разрушений. Низкая прочность при растяжении, присущая полевошпатному фарфору (< 60 МПа), ограничивала показания к его

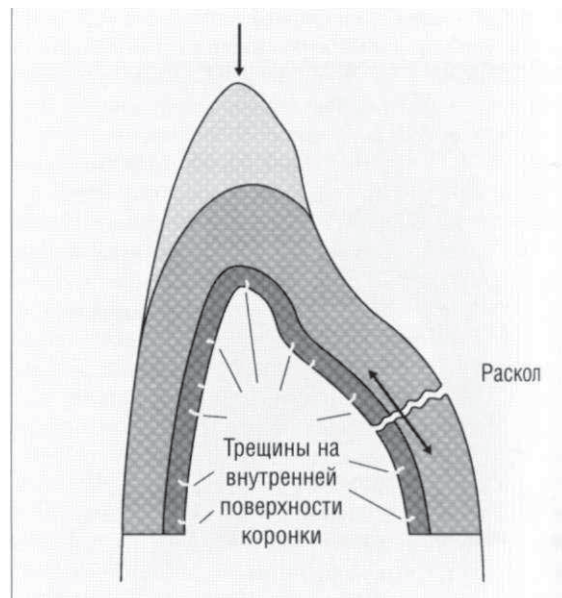


Рис. 3.4.4. Раскол фарфоровой жакет-коронки по язычной поверхности, возникший в результате развития трещины на внутренней поверхности

применению, только для восстановления передних зубов, испытывающих самые низкие функциональные нагрузки. Решением проблемы было создание прочного каркаса в качестве надежной и прочной опоры фарфору. В настоящее время существует ряд систем, отвечающих этому требованию.

КЛАССИФИКАЦИЯ СОВРЕМЕННОЙ СТОМАТОЛОГИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ

Одним из самых серьезных недостатков описанных выше первых составов стоматологического фарфора было отсутствие прочности и хрупкость, которые серьезно ограничивали применение этого материала. Еще в 1903 году Land в журнале *Dental Cosmos* описал способ изготовления фарфоровых коронок и упомянул об их хрупкости. Pincus представил принцип процесса изготовления керамического винира в журнале *Californian Dental Association Journal*, но также подчеркнул низкую прочность фарфора того времени. В те годы по причинам эстетики каолин не добавляли в состав стоматологического фарфора или добавляли в малых количествах.

Существует два решения, позволяющих избавиться от проблемы низкой прочности и хрупкости стоматологического фарфора. Первое — обеспечить стоматологический фарфор опорой из более прочной подлежащей структуры. Второе решение — разработать керамику, обладающую более высокой прочностью и меньшей хрупкостью. В связи с этим, всю стоматологическую керамику можно разделить на три категории в зависимости от системы упрочнения:

- керамика с упрочненным керамическим каркасом;
- керамика для фиксации полимерными адгезивами;
- металлокерамика

Основным принципом, позволяющим достигнуть хорошего эстетического результата протезирования, являлось создание прочной опоры для керамики. Очевидно, что идеальная керамика должна обладать как прочностью, так и высокими эстетическими свойствами, чтобы отвечать как функциональным, так и эстетическим требованиям.

При использовании упрочненных керамических каркасов, опорой для эстетической керамики будет

другой материал, обладающий более высокой прочностью и меньшей хрупкостью, но, возможно, худшими эстетическими свойствами.

При фиксации керамических протезов полимерными адгезивами, она будет опираться на твердые ткани препарированного зуба, то есть, непосредственно на эмаль и дентин. В этом случае, керамика обеспечит необходимое эстетическое качество протезу, а прочность реставрации будет определяться ее адгезионной прочностью в соединении с твердыми тканями зуба.

Клиническое значение

Для керамических зубных протезов, которые фиксируют полимерными адгезивными цементами, успех лечения будет зависеть от прочности адгезионной фиксации, поскольку разрушение этого соединения приведет к утрате опоры для керамики и, в конечном итоге, к разрушению последней.

Подобный подход стал возможен только с разработкой способов применения адгезивов для эмали и дентина, описанных в главе 2.5, и адгезионной фиксации керамики, рассмотренной в главе 3.6. Сочетание эстетики и высокой прочности было бы идеальным решением, поскольку позволило бы надеяться не только на прочность адгезионной связи, но и на прочность самого материала, а также дало бы возможность разработать цельнокерамические мостовидные протезы с адгезионной фиксацией.

В случае металлокерамических зубных протезов эстетичная керамика опирается на прочный металлический каркас с высокой вязкостью разрушения. Металлокерамика подробно описана в главе 3.5

Подробное описание процедур и материалов для цементирования или фиксации керамических и металлокерамических зубных протезов представлено в главе 3.6.

УПРОЧНЕННЫЕ ЦЕЛНОКЕРАМИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ

В ранней публикации Land с соавторами было показано, что одной из проблем, связанных с использованием цельнокерамических коронок для передних зубов, является опасность разрушения фарфора, начиная от внутренней поверхности фиксации до внешней поверхности протеза. Некоторое повышение прочности фарфора было достигнуто с разработкой вакуумных зуботехнических печей, которые позволяли снизить по-

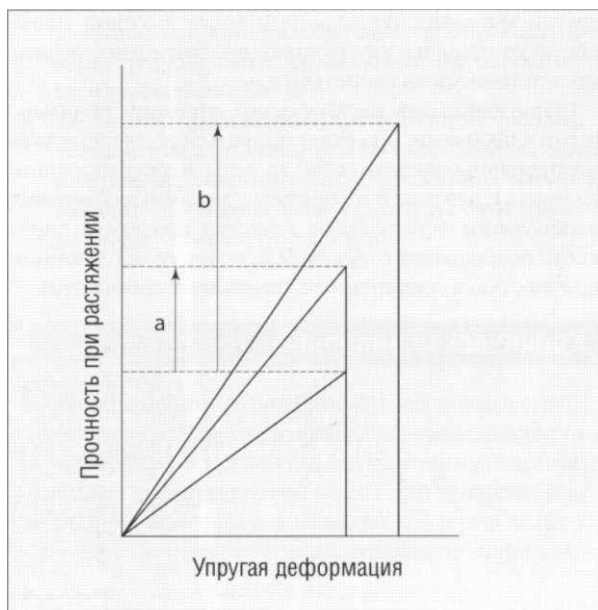


Рис. 3.4.5. Упрочнение керамики с помощью:
(а) повышения модуля упругости материала;
(б) повышения сопротивления развитию трещин

ристость материала и повысить его прочность при изгибе от 20–30 МПа до приблизительно 50–60 МПа. Однако, эта прочность также оказалась недостаточной, поэтому начались поиски каркасного материала, который смог бы обеспечить необходимую прочность и упругость для избавления от разрушений, связанных с развитием трещин от внутренней к внешней поверхности коронок.

Поскольку керамика склонна к разрушению при одной и той же критической деформации порядка $\sim 0,1\%$, поэтому повысить прочность материала можно только путем повышения его модуля упругости. Если, одновременно создать препятствия развитию трещин, то фарфоровый материал сможет выдержать без разрушения более высокие деформации, в результате чего его прочность повысится (Рис. 3.4.5). В Таблице 3.4.3 представлены показатели прочности некоторых керамических материалов. Поскольку прочность при растяжении оценить очень сложно (из-за большого разброса результатов), обычно у материала определяют прочность при изгибе.

Несмотря на то, что нитриды и карбиды кремния привлекательны с точки зрения прочности, они непригодны из-за сложности изготовления из них индивидуальных коронок, неподходящего темного цвета и термической несогласованности с эстетическими фарфоровыми покрытиями.

Клиническое значение

Оксиды алюминия и циркония обладают белизной и прочностью, поэтому в настоящее время эти материалы используются в ряде систем для изготовления цельнокерамических зубных протезов.

В середине 60-х годов McLean и Hughes разработали каркасный материал на основе полевошпатного стекла, упрочненного оксидом алюминия, часто называемый алюмооксидным фарфором для жакет-коронок. С тех пор были разработаны другие составы и технологии для изготовления цельнокерамических реставраций. В 1988 году была создана стеклонасыщенная высокопрочная керамика для каркасов зубных протезов (In-Ceram, Vita Zahnfabrik, Bad Sackingen, Германия), а в начале девяностых появились каркасы, полностью состоящие из плотноспеченного оксида алюминия (Techceram, Techceram Ltd., Procera AllCeram, Nobel Biocare).

Фарфоровые жакет-коронки, упрочненные оксидом алюминия (АОК)

В начале 60-х годов McLean и Hughes предложили упрочнение опакowego (грунтового) слоя коронок оксидом алюминия. Предложенный материал представлял собой полевошпатное стекло с добавкой 40 — 50% оксида алюминия (Рис. 3.4.6). Частицы оксида алюминия обладали намного большей прочностью, чем стекло, они более эффективно предупреждали развитие трещин, чем кварц, и, по существу, представляли собой препятствия для распространения трещины (Рис. 3.4.7). В то время как прочность при изгибе полевошпатных фарфоров, в лучшем случае, составляла не более 60 МПа, добавка оксида алюминия позволяла повысить этот показатель до 100 — 150 МПа.

При изготовлении коронки опаковой слой, представленный на рис. 3.4.3, изготавливали из алюмооксидного фарфора. Однако по-прежнему приходилось использовать непрочные композиции дентинного и эмалевого фарфора, поскольку получение полупрозрачной алюмооксидной керамики пока оставалось невозможным — добавка оксида алюминия приводила к появлению блеклой окраски и непрозрачности.

Основным назначением алюмооксидных коронок является восстановление передних зубов. Несмотря на значительное повышение прочности, этот показатель все еще оставался низким, что не позволяло использовать алюмооксидный фарфор для восстановления групп жевательных зубов, а возможность

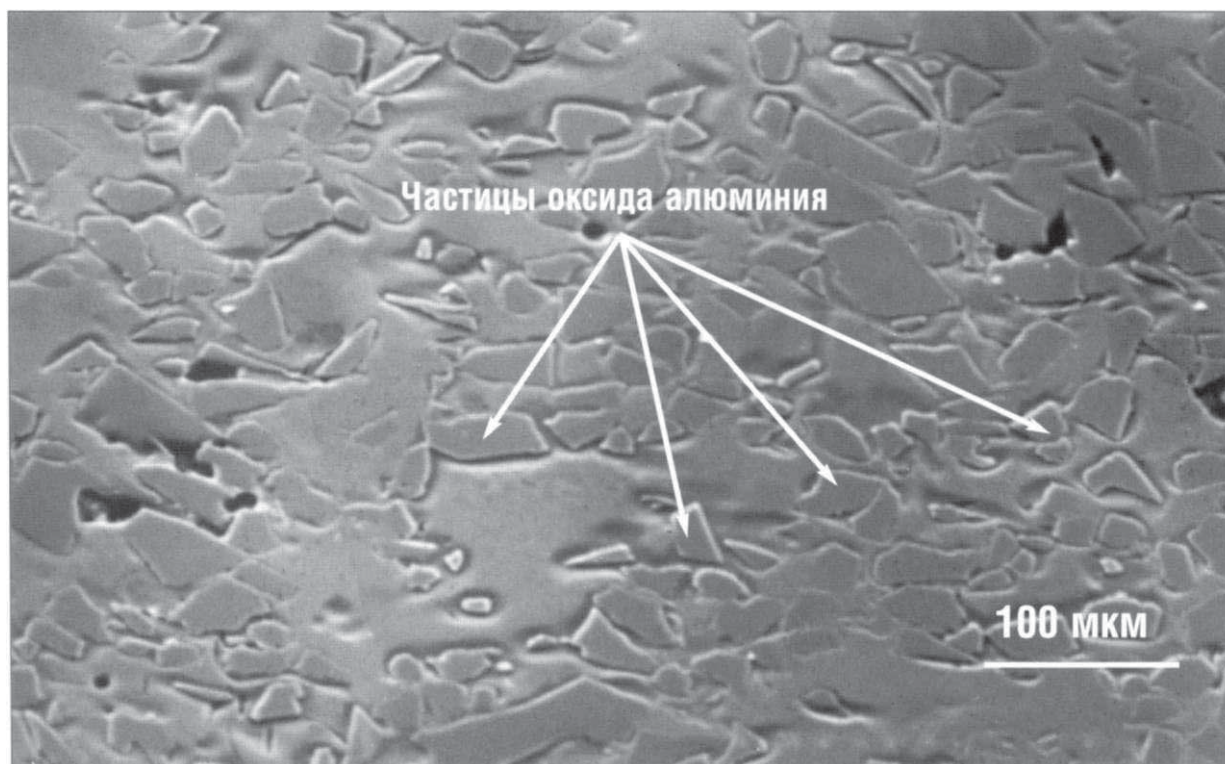


Рис. 3.4.6. Снятая на растровом микроскопе микрофотография каркасного материала, на которой изображены частицы оксида алюминия, внедренные в стеклянную матрицу, состоящую из застывшего расплава полевого шпата

изготовления из алюмооксидного фарфора мостовидных протезов, хотя бы из трех единиц, и вовсе не рассматривалась.

Клиническое значение

Потребность в разработке более прочных каркасных материалов из керамики все еще существует, если подразумевается использовать керамику для восстановления жевательных зубов.

Стеклонасыщенная высокопрочная керамика для изготовления цельнокерамических каркасов

В состав полевошпатного стекла можно вводить не более 50-60 % (по объему) оксида алюминия из-за ограничений, связанных с проведением фриттования. Альтернативным подходом стало изобретение новой системы, названной In-Ceram (Vita). В составе мате-

риала для изготовления керамических каркасов в этой системе содержится около 85% оксида алюминия.

Керамический каркас моделируют на огнеупорной модели из тонкого шликера, содержащего порошок оксида алюминия. Этот процесс называется шликерным литьем. После сушки штампика, его обжигают в течение 10 час при температуре 1120°C. Температура плавления оксида алюминия, необходимая для полного уплотнения порошка за счет жидкофазового спекания, очень высока, поэтому происходит только твердофазовое спекание материала. Следовательно, полученный подобным образом керамический каркас, образован частицами оксида алюминия, спекшимися в точках контакта, поэтому он обладает пористой структурой. Прочность пористого каркаса невысока — она составляет всего 6-10 МПа. Затем пористый каркас насыщают лантановым стеклом, которое плавят при температуре 1100°C в течение 4-6 часов. Лантановое стекло обладает очень низкой вязкостью расплава. Этот расплав способен проникать в поры, благодаря чему получается плотный керамический материал. Для создания функциональной и эстетически привлекательной формы коронки каркас облицовывают обычной стоматологической полевошпатной керамикой.

Клиническое значение

Каркасная керамика данного типа, как было заявлено, обладает очень высокой прочностью при изгибе (400 — 500 МПа), что позволяет применять ее для изготовления коронок передних и жевательных зубов с прекрасным результатом.

Было сделано несколько попыток изготовления консольных протезов для передних и жевательных зубов из трех единиц с применением стеклонасыщенной керамики; такие попытки для данного вида керамики являются достаточно смелыми, но представляются весьма перспективными.

Аналогичный подход был использован для изготовления цельнокерамических каркасов из магнезиальной шпинели ($MgAl_2O_4$) или диоксида циркония, заменивших оксид алюминия. Материал на основе магнезиальной шпинели In-Ceram-Spinel позволял получить более высокое эстетическое качество по сравнению с алюмооксидным In-Ceram-Alumina, однако отличался несколько более низкой прочностью при изгибе (~350 МПа), поэтому этот материал рекомендуется использовать для изготовления вкладок. In-Ceram-Zirconia получен на основе керамики In-Ceram-Alumina, в состав которой введена добавка 33% масс. диоксида циркония. In-Ceram-Zirconia отличается повышенной прочностью и позволяет изготавливать керамические каркасы с прочностью ~700 МПа.

Альтернативным подходом к описанной выше технологии шликерного литья является изготовление цельнокерамических реставраций с применением технологии CAD-CAM (компьютерное моделирование/компьютерное управление процессом изготовления).

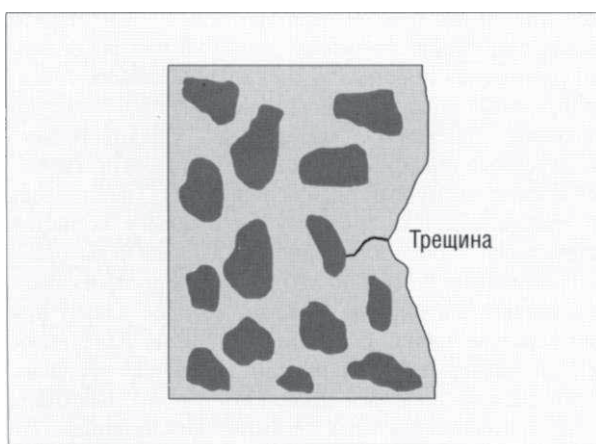


Рис. 3.4.7. Частицы оксида алюминия действуют, как препятствия для развития трещины

Эта технология изготовления реставраций используется как в системе CEREC (Siemens), так и в системе Celay (Vident). Блоки из керамики In-Ceram-Spinel/Alumina/Zirconia, подлежащие механической обработке для получения готовых реставраций, изготавливаются путем сухого прессования, что позволяет получить более плотный и более однородный материал с открытой пористостью, благодаря чему повышается прочность керамики при изгибе после ее насыщения лантановым стеклом.

Керамические каркасы из чистого оксида алюминия

Было бы логичным после разработки керамики, упрочненной оксидом алюминия, о которой говорилось выше, рассмотреть возможности использования цельнокерамических каркасов, изготовленных из чистого оксида алюминия. На рынке такие каркасы из чистого оксида алюминия представляют по меньшей мере два производителя — Procera AllCeram (Nobel Biocare AB, Gotenborg, Швеция) и Techceram system (Techceram Ltd, Shipley, Великобритания). Потенциальными преимуществами такой керамики являются ее более высокая прочность и лучшая светопрозрачность (полупрозрачность), чем у стеклонасыщенных каркасных материалов.

Процесс изготовления керамических каркасов Procera AllCeram состоит из снятия оттиска, изготовления штампа, сканирования геометрии штампа и моделирования желаемой формы реставрации на экране компьютера с помощью использования специально разработанной для этого компьютерной программы, передачи информации через модем в лабораторию в Стокгольме. Все это выполняется в специально уполномоченных зуботехнических лабораториях, ставших членами сети Procera Network. Керамические каркасы изготавливают по особой технологии, в которую входит спекание чистого оксида алюминия со степенью очистки 99,9% при температурах 1600 — 1700°C, что позволяет получить плотноспеченный материал с отсутствием пористости.

Керамические каркасы затем отсылают в зуботехническую лабораторию для нанесения эстетического покрытия, представляющего собой полевошпатные стекла, совместимые с плотноспеченным алюмооксидом. Время технологического цикла составляет около 24 час. Прочность при изгибе плотноспеченного алюмооксидного каркасного материала составляет около 700 МПа, что близко совпадает с аналогичным показателем керамики In-Ceram-Zirconia.

В системе Techsegam применен совершенно иной подход. Полученный оттиск можно отослать на фирму Techsegam Ltd, где по нему изготовят специальный штампик, на который методом горяче-плазменного напыления из плазменной пушки будет осажден оксид алюминия. Плотность керамических каркасов составляет 80-90%. Для достижения более высокой прочности и прозрачности, каркасы, полученные методом напыления в горячей плазме, подлежат дальнейшему спеканию при температуре 1170°C. Готовый керамический каркас отсылают в зуботехническую лабораторию, где зубные техники-керамисты создадут анатомическую форму и воспроизведут внешний вид натуральных зубов с помощью нанесения полевых-патных стекол.

Клиническое значение

Одним из потенциальных преимуществ керамических каркасов из чистого плотноспеченного оксида алюминия является их светопрозрачность (полупрозрачность), которая выше, чем у материалов, представляющих собой композиции стекла и оксида алюминия.

Основным недостатком всех вышеупомянутых высоко прочных цельнокерамических каркасов является то, что они не поддаются протравливанию кислотой для создания микромеханической связи с их поверхностью, хотя некоторая связь с материалом цемента все-таки может возникнуть за счет шероховатости поверхности каркасов после их изготовления. Это объясняется тем, что внутренняя поверхность протеза, предназначенная для фиксации, состоит в основном из оксида алюминия, а не из оксида кремния, и потому никакие из существующих аппретов не могут обеспечить прочную связь между керамическим каркасом и полимерами. Без наличия эффективного аппретирующего агента или поверхности, обладающей идеальной микромеханической ретенцией, все эти плотноспеченные цельнокерамические каркасы будут непригодными для фиксации полимерными адгезивами на твердых тканях зубов, и поэтому не позволят реализовать дополнительные преимущества, связанные с применением метода адгезионной фиксации керамики.

Клиническое значение

Упрочнение каркасной керамики основано на повышении прочности и ударной вязкости керамического материала и правильной конструкции протеза, что позволит ему выдерживать окклюзионные нагрузки.

КЕРАМИКА ДЛЯ ФИКСАЦИИ ПОЛИМЕРНЫМИ АДГЕЗИВАМИ

АДГЕЗИВНЫМИ ЦЕМЕНТАМИ

Одним из путей, позволяющим оспорить традиционный подход к цементированию реставраций, стала разработка новых адгезионных технологий. Эти технологии позволили использовать керамику в тех областях, где раньше ее применение считалось невозможным. Сочетание адгезии к эмали, дентину и керамике и улучшенных прочностных свойств керамических материалов позволило изготавливать реставрации, отличающиеся замечательной механической целостностью. Фактически, адгезионная связь позволяет избавиться от микротрещин на внутренней поверхности реставрации, и, тем самым, снижает возможность разрушения. Изобретение адгезионной технологии привело к росту использования керамики для изготовления коронок, виниров и вкладок.

Применение керамики для изготовления виниров не является новостью, ее применял доктор Charles Pincus из Беверли Хиллз, который изготавливал фарфоровые виниры для актеров Голливуда. Фарфоровые виниры обжигали на платиновой фольге и крепили на зубах порошками-адгезивами для фиксации съемных протезов. Однако виниры часто раскалывались из-за повышенной хрупкости тонкого фарфора, и их нередко приходилось заменять. С изобретением в 1937 году акриловой пластмассы, Pincus полностью переключился на использование этого материала для изготовления виниров голливудским актерам. В результате это привело к повсеместному использованию композитных виниров, и керамика была на долгое время забыта.

Повторное появление цельнокерамических виниров можно отнести к началу 80-х годов прошлого века. К этому времени доктор Ногн из Америки освоил изготовление виниров на платиновой фольге и обнаружил, что протравливание внутренней поверхности реставрации плавиковой кислотой улучшает микромеханическую ретенцию материала (см. главу 3.6). Используя метод травления эмали фосфорной кислотой, Ногн смог осуществить постоянную фиксацию керамических виниров на зубах композитным полимерным цементом. С тех пор прочность связи твердых тканей зуба с керамикой была значительно улучшена благодаря дополнительному использованию силановых аппретов.

Клиническое значение

До изобретения керамических виниров, фиксируемых полимерными адгезивами, единственными способами восстановления неэстетичных зубов были композитные виниры, фарфоровые жакет-коронки и металлокерамические коронки.

Считается, что керамические виниры во многом превосходят полимерные композиты, поскольку керамика обладает лучшей эстетикой, устойчивостью окраски, поверхностным блеском, износостойкостью, и совместимостью с тканями организма. Кроме того, керамические материалы отличаются высокой химической стабильностью, а их коэффициент термического расширения совпадает с таковым у натуральной эмали. Из-за повышенной твердости фарфоровых виниров их шлифование и полирование являются более трудоемкими процедурами, чем обработка композитов. Тонкие выступающие края виниров легче скалываются, чем края коронок, независимо от того, где с ними работают — в зуботехнической лаборатории или в кабинете. Явным преимуществом керамических виниров перед фарфоровыми коронками является то, что улучшение эстетики может быть достигнуто при минимальном препарировании твердых тканей зуба, а небная поверхность зуба останется незатронутой, благодаря чему сохраняется саггитальный резцовый путь.

С тех пор было разработано много керамических материалов, предназначенных для фиксации полимер-

ными адгезивами. Новые материалы позволили расширить круг показаний к использованию цельнокерамических реставраций от виниров до коронок и вкладок для передних и жевательных зубов. Материалы, предназначенные для адгезионной фиксации полимерами, фактически представляют собой разные группы керамики определенного строения, объединенные под общим названием «стеклокерамика». Природа стеклокерамических материалов будет рассмотрена ниже. Вслед за ней будут описаны стоматологические стеклокерамические материалы, предназначенные для изготовления реставраций, фиксируемых полимерными адгезивами, а также рассказано о новых технологических методах, разработанных одновременно со стеклокерамикой.

Стеклокерамика

Впервые стеклокерамика была разработана на предприятии Corning Glass Works в конце 50-х годов прошлого века. В принципе, изделие формируют, пока стеклянная масса находится в расплавленном состоянии, однако в результате ее охлаждения образуется метастабильное стекло. При последующей тепловой обработке метастабильного стекла происходит кристаллизация, которая возникает за счет образования центров (зародышей) кристаллизации и последующего увеличения размеров кристаллов, находящихся внутри материала. Процесс превращения стекла в частично закристаллизованное стекло называется *ситаллизацией*. Таким образом, стеклокерамика представляет собой многофазное твердое вещество, содержащее остатки стеклофазы, в которой распределена тонкодисперсная кристаллическая фаза. Управление процессом кристаллизации стекла позволяет получить тончайшие кристаллы, которые равномерно распределены по всей стеклянной матрице. Число кристаллов, скорость их роста и, следовательно, их размеры, можно регулировать путем изменения температуры тепловой обработки материала и времени выдержки при заданной температуре.

Существует два важных направления образования кристаллической фазы: образование центров кристаллизации и рост кристаллов. На Рис. 3.4.8 схематически изображена скорость образования центров кристаллизации и скорость роста кристаллов. Эти кривые проходят через максимум при разных температурах. Следовательно, процесс ситаллизации представляет собой двухэтапную тепловую обработку. Первый этап тепловой обработки стекла проводят при температуре, способствующей образованию максимального числа центров кристаллизации. Затем,

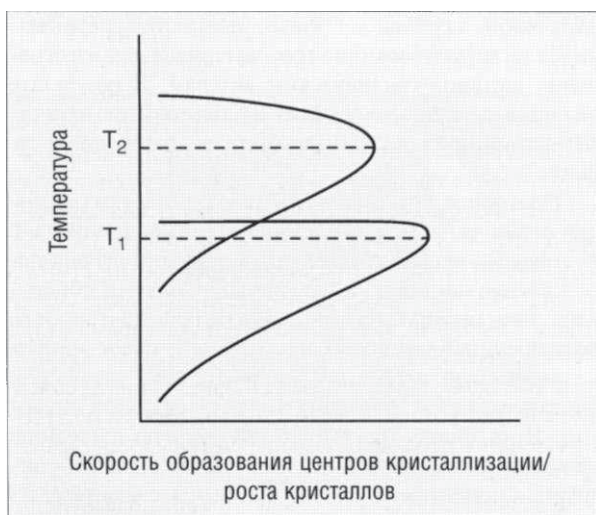


Рис. 3.4.8. Скорость образования центров кристаллизации и роста кристаллов (T_2) в стеклофазе керамики

после определенной выдержки материала, его температуру повышают для обеспечения роста кристаллов. Выдержку при повышенной температуре проводят до тех пор, пока не сформируются кристаллы оптимального размера.

Для того, чтобы получить гарантированно высокую прочность стеклокерамического материала, необходимо, чтобы число кристаллов было как можно большим, и чтобы все они были равномерно распределены внутри стеклофазы. Содержание кристаллической фазы в процессе ситаллизации будет постепенно расти, и, в конечном итоге, она может занимать от 50% до 100% объема материала.

Механические свойства стеклокерамических материалов

Считают, что на механические свойства материалов большое влияние оказывают:

- размер частиц кристаллической фазы;
- доля кристаллической фракции в объеме материала;
- прочность связи в областях поверхностей раздела кристаллической и стеклянных фаз;
- разница в величине модуля упругости;
- разница коэффициентов термического расширения.

Разрушение хрупких твердых веществ почти всегда начинается от небольшого внутреннего или поверхностного дефекта, такого, как микротрещина, который действует, как концентратор напряжения. Если кристаллическая фаза обладает достаточной прочностью, то трещины начнут образовываться в стеклянной фазе. Таким образом, размер образующихся микротрещин может быть ограничен расстоянием между кристаллическими частицами. Следовательно, решающим параметром будет средний путь свободного распространения микротрещины в стеклофазе, L^c , который рассчитывают по уравнению:

$$L^c = d(1 - U_{\Phi})/U_{\Phi}$$

где d - диаметр кристалла, а U_{Φ} — объем всей кристаллической фракции в стеклокерамическом материале. Таким образом, чем меньше размер кристаллов и чем больше доля объема кристаллической фракции в материале, тем короче будет средний путь свободного распространения микротрещины в стеклофазе, и, следовательно, тем выше будет механическая прочность материала.

Клиническое значение

Одной из особенностей стеклокерамики является то, что размеры кристаллов и количество кристаллической фазы в материале можно точно регулировать в ходе проведения ситаллизации.

Большинство стеклокерамических материалов являются непрозрачными или мутными и непригодными для стоматологического использования. Впервые стеклокерамика была применена в стоматологии MacCulloch в 1968 году для изготовления искусственных зубов для съемных протезов. За основу этого материала была взята трехкомпонентная система $Li_2O \cdot ZnO \cdot SiO_2$. Позднее более широко стали применять искусственные акриловые зубы, и идея использовать стеклокерамику в съемном протезировании в дальнейшем была забыта. В настоящее время существует широкий круг стеклокерамических материалов и методов изготовления цельнокерамических реставраций, фиксируемых полимерными адгезивами.

Полевошпатная стеклокерамика, упрочненная лейцитом

Керамика, используемая Ногн в первых экспериментах представляла собой полевошпатное стекло, содержащее кристаллы лейцита ($KAlSi_2O_6$), которое он использовал для изготовления металлокерамических зубных протезов (см. главу 3.5). Для обеспечения связи с поверхностью металла в керамику были введены специальные добавки. Стеклокерамические материалы, используемые в настоящее время для изготовления реставраций, фиксируемых полимерными адгезивами, представляют собой усовершенствованный вариант керамики, с которой работал Ногн. Главное отличие новых материалов от керамики для металлокерамических протезов, состоит в том, что составы и микроструктура первых были изменены для получения оптимального распределения кристаллов лейцита в стеклофазе (с целью повышения прочности). В то же время, термическая согласованность этих материалов с металлическими сплавами для металлокерамики не рассматривалась.

Оптимальное распределение кристаллов лейцита достигается путем тщательно подбора состава материала и точного регулирования параметров процесса ситаллизации.

В то время, как прочность при изгибе полевошпатной керамики для облицовки металлокерамических протезов составляет от 30 до 40 МПа, прочность таковой, упрочненной лейцитом, приближается к 120 МПа.

Типичный пример структуры керамики, упрочненной лейцитом, представлен на Рис. 3.4.9.

Цельнокерамические реставрации из полевошпатованной керамики, упрочненной лейцитом, можно изготовить либо спеканием, представляющим собой измененную версию ранее описанного процесса изготовления жакет-коронок, либо методом, называемым *горячее прессование*.

Метод спекания керамики (такой, как Fortress, Otec-HSP)

В этом случае, керамическую массу наносят непосредственно на огнеупорный штампик (в отличие от метода покрытия гипсового штампика платиновой фольгой для изготовления фарфоровых жакет-коронок). Массу высушивают и обжигают в вакуумной зуботехнической печи для обжига фарфора. На нижний слой керамики наносят несколько слоев керамической массы для воспроизведения особенностей натуральных зубов пациента. Эту работу должны выполнять зубные техники только самой высокой

квалификации, способные создавать реставрации с самыми лучшими функциональными и эстетическими свойствами,

Горячее Прессование Керамики (такой, как Empress, Ivoclar-Vivadent, Shaan, Лихтенштейн)

Для того, чтобы избавиться от проблемы неточного прилегания краев керамики, полученной спеканием в вакуумной зуботехнической печи, связанной с высокой усадкой керамической массы в процессе обжига, были сделаны попытки использовать процесс литья стеклокерамики для изготовления коронок, виниров и вкладок. Одним из таких подходов является горячее прессование. Метод горячего прессования частично основан на применении техники литья по выплавляемой модели. Как и при литье металлических каркасов, сначала создают восковую модель реставрации, а затем эту модель заливают огнеупорным формовочным материалом. Воск выжигают, и в полученной форме остается место для заполнения стеклокерамикой, упрочненной лейцитом. Затем, в специально

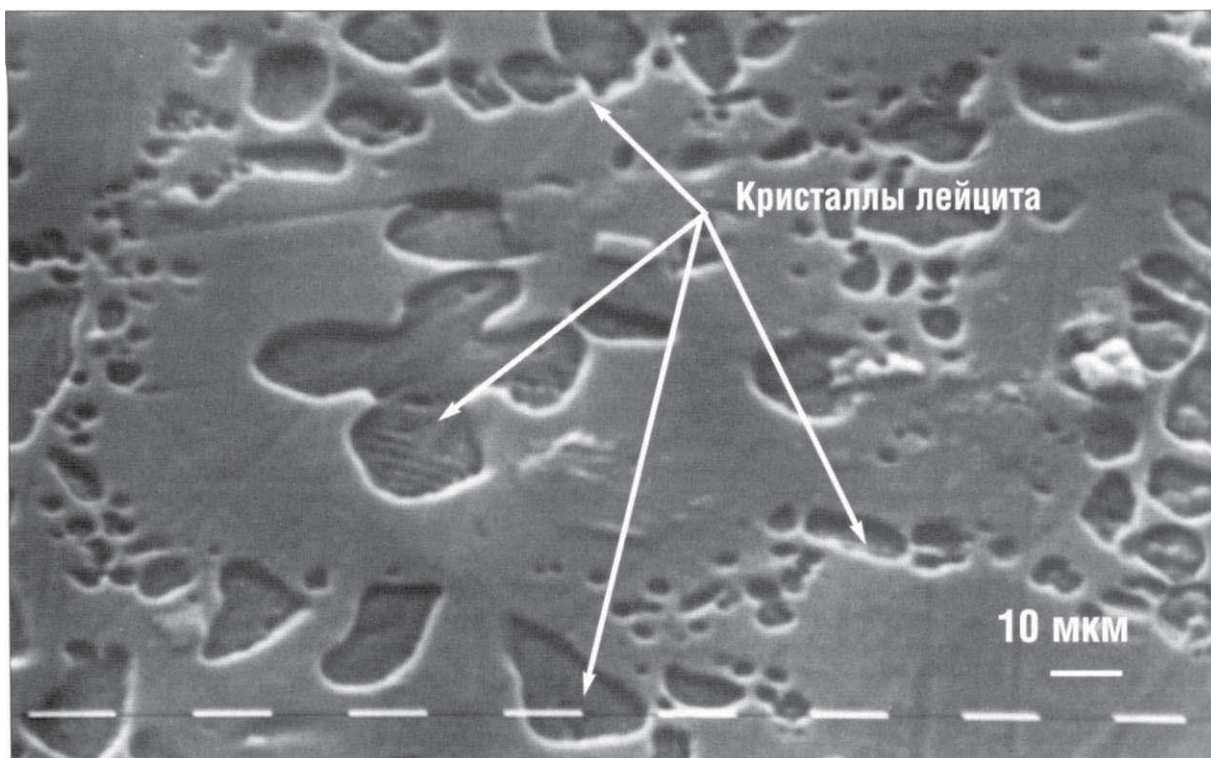


Рис. 3.4.9. Снятая на растровом электронном микроскопе микрофотография структуры стеклокерамики, упрочненной лейцитом

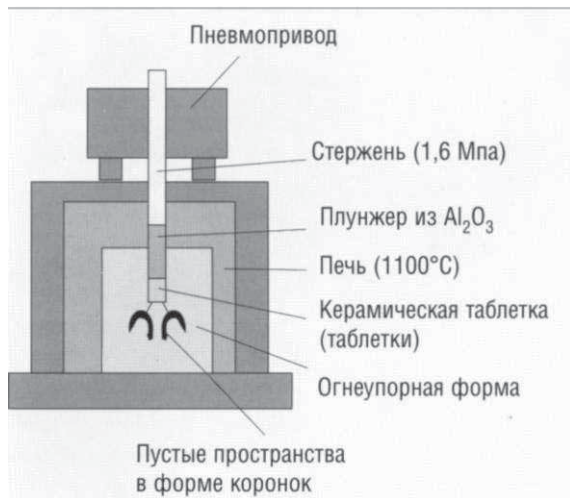


Рис. 3.4.10. Схематическое изображение процесса горячего прессования, применяемого для изготовления реставраций из стеклокерамики, упрочненной лейцитом

разработанной для этого прессовочной печи, пространство в форме заполняют стеклокерамикой, полученной разогревом керамической таблетки до состояния вязкого расплава при температуре 1180°C (Рис. 3.4.10).

Клиническое значение

Потенциальным преимуществом использования технологии горячего прессования является улучшение краевого прилегания реставраций по сравнению с реставрациями, полученными методом спекания.

Окончательная окраска реставраций для жевательных зубов может быть получена нанесением поверхностных (наружных) красителей. Для изготовления протезов передних зубов коронку или винир срезают по режущему краю, а затем эту область покрывают керамической массой (представляющей собой смесь порошка упрочненной лейцитом стеклокерамики с водой или моделировочной жидкостью) и проводят обычный обжиг в вакуумной зуботехнической печи. Благодаря высокой прозрачности, флюоресценции и опалесценции стеклокерамики на основе лейцита, эстетические результаты будут превосходными, однако механическая прочность стеклокерамических материалов этого класса будет недостаточной для изготовления из них цельнокерамических мостовидных протезов.

Стеклокерамика на основе дисиликата лития и апатита

Для того, чтобы расширить показания к применению цельнокерамических реставраций, фиксируемых полимерными адгезивами, и иметь возможность использовать стеклокерамику для изготовления мостовидных протезов, были разработаны новые материалы в системе $\text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{O}$ (Empress, Ivoclar-Vivadent, Shaan, Лихтенштейн).

Образующаяся кристаллическая фаза представляет собой дисиликат лития ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) и занимает до 70% объема материала. Дисиликат лития отличается необычной микроструктурой, состоящей из множества произвольно ориентированных сцепленных друг с другом мельчайших игольчатых кристаллов плоской формы (Рис. 3.4.11). Такая форма является идеальной с точки зрения прочности, поскольку присутствие в структуре материала мелких игольчатых кристаллов приводит к отклонению направления, разветвлению или прекращению роста возникающих микротрещин. Таким образом, кристаллы дисиликата лития блокируют развитие микротрещин в структуре стеклокерамики, что приводит к существенному повышению прочности материала при изгибе.

Кроме того, в структуре стеклокерамики присутствует вторая, значительно большая по объему, кристаллическая фаза, состоящая из орто-фосфата лития (Li_3PO_4).

Описываемая здесь стеклокерамика значительно превосходит по механической прочности обычную стеклокерамику на основе лейцита. Прочность при изгибе стеклокерамики на основе дисиликата лития находится в диапазоне от 350 до 450 МПа, а ее упругость почти в три раза превышает аналогичный показатель лейцитовой стеклокерамики.

Клиническое значение

Повышенная прочность стеклокерамики на основе дисиликата лития позволяет изготавливать из этого материала не только одиночные коронки для передних и жевательных зубов, но и цельнокерамические мостовидные протезы.

Было заявлено, что стеклокерамика на основе дисиликата лития обладает повышенной светопрозрачностью за счет совпадения оптических параметров стеклянной матрицы и кристаллической фазы, благодаря чему рассеяние света, проходящего сквозь материал, сведено к минимуму. Для изготовления реставраций из стеклокерамики на основе дисиликата лития также применяется технология горячего прессования,

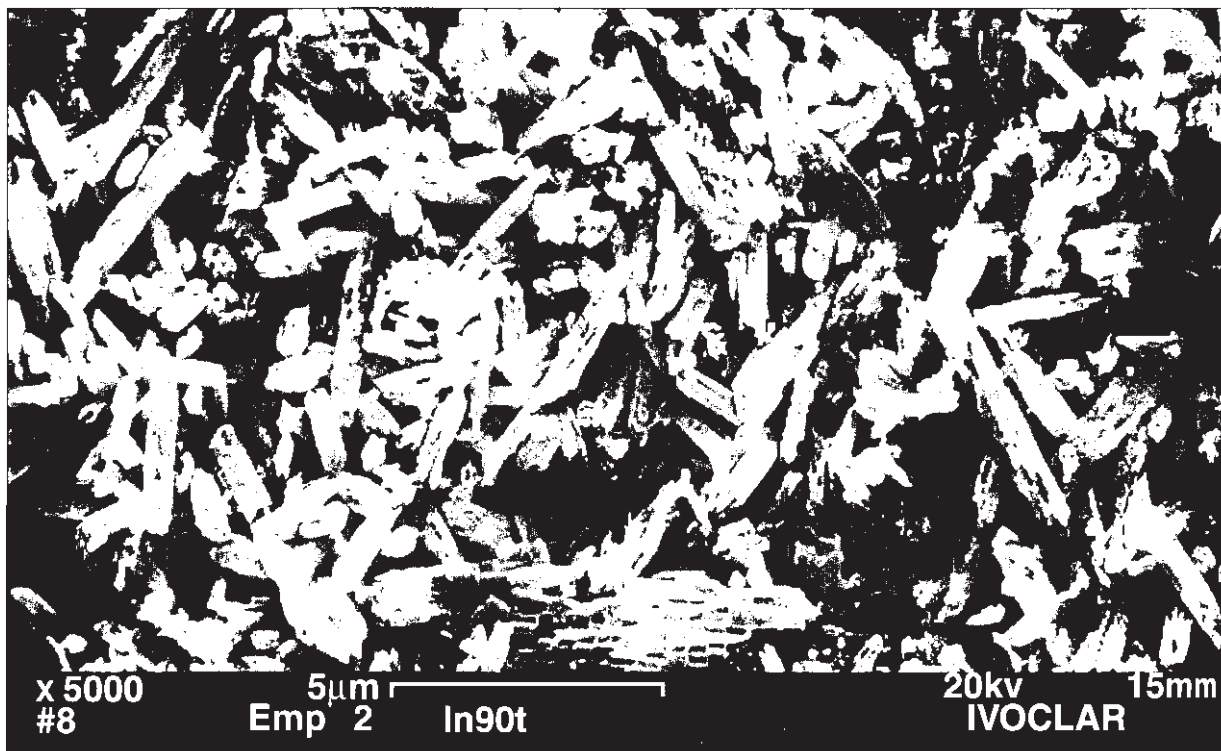


Рис. 3.4.11. Снятая на растровом электронном микроскопе микрофотография микроструктуры стеклокерамики на основе дисиликата лития. Произвольно ориентированные взаимозапирающие друг друга игольчатые кристаллы (Микрофотография любезно предоставлена Ivoclar-Vivadent UK Ltd, Лейчестер, Великобритания)

однако процесс проводят при температуре 900°C , которая является более низкой, чем в случае использования стеклокерамики на основе лейцита.

Когда на цельнокерамический каркас из материала на основе оксида алюминия наносят слои полевошпатного фарфора для придания протезу эстетического внешнего вида, необходимо, чтобы коэффициенты термического расширения этих материалов были близки и имели значения около $70 - 80 \times 10^{-7} \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$. В протезах из стеклокерамики на основе лейцита каркасный материал и полевошпатное покрытие близко совпадают по составу, и поэтому их коэффициенты термического расширения тоже совпадают. Однако расхождение между коэффициентами термического расширения стеклокерамики на основе дисиликата лития и полевошпатного стекла составляет $10 \times 10^{-7} \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$, поэтому потребовалась разработка нового покрытия. Новый материал для покрытия стеклокристаллических каркасов на основе дисиликата лития представляет собой апатитовую стеклокерамику. При проведении процесса ситаллизации апатитовых стекол образуется кристаллическая фаза — гидроксилapatит, $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6.2\text{OH}]$, который является тем самым веществом, из которого состоит эмаль натурального

зуба. Таким образом, новый материал, по крайней мере по составу, более соответствует эмали натуральных зубов, чем любые другие существовавшие до него керамические покрытия.

Стеклокерамика на основе слюды с добавкой фторидов (например, Dicor)

Стеклокерамические материалы на основе слюды с добавкой фторидов представляют собой продукты состава $\text{SiO}_2.\text{K}_2\text{O}.\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{ZrO}_2$ с добавкой фторидов некоторых металлов для придания зубным протезам флюоресцентных свойств, аналогичных наблюдаемым у натуральных зубов. Для материалов этого состава процесс ситаллизации приводит к образованию центров кристаллизации и росту тетрасиликатных кристаллов слюды внутри стеклянной матрицы. Как и в стеклокерамике на основе дисиликата лития, кристаллы слюды обладают игольчатой формой и блокируют развитие трещин внутри материала. Механические испытания показали, что прочность при изгибе этого материала составляет от 120 до 150 МПа, что в сочетании с адгезией к твердым тканям зуба, будет

вполне достаточным для изготовления коронок жевательных зубов, но недостаточным для изготовления цельнокерамических мостовидных протезов.

Прохождение света сквозь материал зависит от размера кристаллов и расхождений по индексам рефракции между кристаллической и стекляннй фазой. Если размер кристаллов меньше длины волны видимого света (0,4-0,7 мкм), стекло будет прозрачным. Индекс рефракции небольших кристаллов слюды близко совпадает с аналогичным показателем окружающей стеклофазы, поэтому этот материал будет меньше рассеивать свет, чем алюмооксидный фарфор.

Клиническое значение

Благодаря этому, светопроницаемость стеклокерамических материалов на основе слюды с добавкой фторидов приближается к аналогичному показателю эмали.

Процесс изготовления реставраций из стеклокерамики на основе слюды с добавкой фторидов основан на тех же принципах, что и литье металлических зубных протезов по выплавляемой модели. Сначала на штампе обычным способом изготавливают восковую модель реставрации. Восковую модель снимают со штампа и заформовывают, используя формовочный материал на фосфатной связке. Затем заготовку литьевой стеклокерамики расплавляют в специальном тигле и проводят литье центробежным способом при температуре 1380°C. Полученную отливку подвергают дальнейшей температурной обработке для образования кристаллической фазы и повышения прочности материала. Требуемую расцветку получают путем нанесения на поверхность реставрации самоглазирующихся окрашенных фарфоров. Концепция изготовления реставраций методом литья не нова, первые попытки отливки зубных протезов относятся к 1920 году. Однако только с изобретением литьевой стеклокерамики использование метода литья стало возможным.

Таблица 3.4.4 Относительные достоинства ряда систем для керамических коронок

Система	Эстетика			Относительная стоимость			Популярность			Прочность		
	Высокая	Средняя	Низкая	Высокая	Средняя	Низкая	Высокая	Средняя	Низкая	Высокая	Средняя	Низкая
Фарфор для жакет-коронки												
Упрочненный алюмо-оксидный каркас			✓			✓			✓			✓
Стеклонасыщенная кар-касная алюмоксидная керамика	✓			✓			✓		✓	✓		
Каркасная керамика из чистого оксида алюминия	✓				✓				✓	✓		
Керамика для фиксации полимерными адгезивами												
На огнеупорном штампики	✓					✓	✓				✓	
Литьевая система		✓			✓				✓		✓	
Для горячего прессования, упрочненная лейцитом		✓			✓		✓					✓
Для горячего прессования, упрочненная дисиликатом лития	✓				✓			✓		✓		

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

За последние 15 лет произошли революционные изменения керамических материалов, предлагаемых для изготовления зубных протезов, и в настоящее время стало возможным применение цельнокерамических реставраций как для передних, так и для жевательных зубов. Не исключена и возможность ограниченного использования керамики для изготовления цельнокерамических мостовидных протезов. Без сомнения, развитие и совершенствование новых материалов и технологий будут продолжаться, и будет расти роль керамики в изготовлении эстетических реставраций. Принятие решения о выборе наиболее подходящей из существующих систем керамики будет нелегкой задачей: относительные достоинства каждой из систем, которые следует принять во внимание при выборе, представлены в *Таблице 3.4.4.*

Клиническое значение

Сейчас, как никогда, необходимо, чтобы каждый практикующий стоматолог был в курсе быстрых изменений, происходящих в области стоматологической керамики, это позволит ему предлагать своим пациентам наиболее эффективные методы лечения.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Andersson M et al (1998) Procera: a new way to achieve an all-ceramic crown. *Quintessence Int* 29: 285
- Banks RG (1990) Conservative posterior ceramic restorations: a review of the literature. *J Prosthet Dent* 63: 619
- Cattell MG et al (2001) Flexural strength optimization of a leucite reinforced glass ceramic. *Dent Mater* 17: 21
- Christensen G (1985) Veneering of teeth. *Dent Clin North Am* 29: 373
- Glidew G (1988) Porcelain veneers: a preliminary review. *Br Dent J* 164: 9
- Duret F, Blouin J-L, Duret B (1988) CAD - CAM in dentistry. *J Am Assoc* 117: 715
- Grossman DG (1985) Cast glass ceramics. *Dent Clin North Am* 29: 725
- Horn H (1983) Porcelain laminate veneers bonded to etched enamel. *Dent Clin North Am* 27: 671
- MacCulloch WT (1968) Advances in dental ceramics. *Br Dent J* 142: 361
- May KB et al (1998) Precision of fit: the Procera AllCeram crown. *J Prosthet Dent* 80: 394
- Mormann WH, Bindl A (1997) The new creativity in ceramic restorations: dental CAD — CAM. *Quintessence Int* 27: 821
- Oden A et al (1998) Five-year clinical evaluation of Procera AllCeram crowns. *J Prosthet Dent* 80: 450
- Probst L, Diehl J (1992) Slip-casting alumina ceramics for crown and bridge restorations. *Quintessence Int* 23: 25
- Qualtrough AJE, Piddock V (1999) Recent advances in ceramic materials and systems for dental restorations. *Dent Update* 26: 65
- Ritter A, Baratieri LN (1999) Ceramic restorations for posterior teeth: guidelines for the clinician. *J Esthet Dent* 11: 72
- Toh CG, Setcos JC, Weinstein AR (1987) Indirect laminate veneers: an overview. *J Dent* 15: 117

Глава 3.5

Металлокерамика

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущей главе было показано, что единственным подходом к разработке более прочной керамики является избавление от поверхностных микротрещин. Для цельнокерамических реставраций множественные микротрещины на внутренней контактной поверхности являются основной причиной слабости материала, и избавление от них позволяет значительно улучшить качество коронок. Один из способов повышения прочности коронок — глазурирование внутренней поверхности, но это неосуществимо на практике. Другая возможность — обеспечение связи керамики с металлическим субстратом, что позволит эффективно избавиться от микроскопических трещин и значительно повысить прочность зубного протеза. Это и стало основной предпосылкой к разработке систем металлокерамики (Рис. 3.5.1). Концепция основана на том же самом принципе, который применен при создании керамики, фиксируемой полимерными адгезивами, где микротрещины на контактной поверхности реставрации не образуются, правда, благодаря связи керамического материала не с металлом, а со структурой эмали или дентина.

Было доказано, что металлокерамические коронки в три раза прочнее, чем цельнокерамические. Коронки состоят из литого металлического каркаса, на который нанесено в процессе обжига керамическое покрытие. При достаточно прочной связи между металлом и керамикой вредное влияние микротрещин

на внутренней поверхности керамики устраняется, так как благодаря своей высокой прочности металл служит барьером для развития трещин. Чаше всего, разрушения металлокерамики возникают из-за отделения керамики от металлического каркаса, что, как правило, происходит по причине разрушения связи на поверхности раздела между металлом и керамикой. Таким образом, хорошее качество металлокерамического протеза и успех восстановления в клинике металлокерамикой зависит от качества этой связи.

Клиническое значение

Наиболее вероятная причина разрушения металлокерамического зубного протеза — разрушение связи между металлом и керамикой.

Важным фактором, влияющим на способность керамического материала образовывать связь с металлами, является степень температурного соответствия между металлом и керамикой.

Если несоответствие будет слишком большим, во время охлаждения зубного протеза после обжига будут развиваться высокие напряжения. Эти напряжения могут оказаться достаточными для того, чтобы привести к разрушению или растрескиванию керамики. Поэтому обе эти темы, связь и температурное взаимодействие между металлом и керамикой, требуют самостоятельного рассмотрения.

СВЯЗЬ

Природа связи между металлическим каркасом и керамикой изучена достаточно глубоко, и в настоящее время считается, что в образовании связи участвуют три механизма:

- механическая ретенция;
- действие напряжений сжатия;
- химическое взаимодействие

Механическая ретенция возникает, когда керамика затекает в микроскопические поднутрения на поверхности металла. Шероховатость поверхности металла часто повышают путем пескоструйной обработки металлических каркасов зубных протезов корундовым песком или шлифованием. Благодаря этим процедурам увеличивается количество участков механического зацепления керамики (Рис. 3.5.2). Дополнительным преимуществом проведения этих двух процедур является создание очень чистой поверхности, способствующей смачиванию металла керамикой.

Хорошая связь основана на тесном контакте между керамикой и металлическим каркасом, а любые загрязнения металла или керамики приведут к ухудшению качества связи. Перед нанесением керамики на поверхность металлического каркаса, последний подвергают дегазации в вакуумной зуботехнической печи, для того, чтобы обеспечить выгорание всех органических примесей и снизить образование пузырьков газа, которые в дальнейшем могут остаться на поверхности раздела. Этапы подготовки поверхности металлических каркасов будут рассмотрены ниже более подробно.

Коэффициент термического расширения большинства керамических материалов намного ниже, чем у металлов (Таблица 3.5.1). При охлаждении металл сжимается быстрее, чем керамика, так как его коэффициент термического расширения выше. Это приводит к тому, что керамика остается в состоянии сжатия. Несмотря на то, что нахождение хрупкого материала под действием напряжений сжатия является потенциально выгодным состоянием, очень важно, чтобы расхождение между коэффициентами расширения было небольшим. Если это расхождение окажется слишком высоким, то внутренние напряжения, возникающие при охлаждении зубного протеза, могут привести к разрушению керамического покрытия, причем самым вероятным местом разрушения станет поверхность раздела между металлом и керамикой.

Сейчас уже существуют неоспоримые доказательства того, что между керамикой и оксидной пленкой металла образуется прочная химическая связь. Во вре-

мя проведения обжига, керамика, нагретая до температуры своего стеклования, окажется в текучем состоянии и сможет сплавляться с оксидами, находящимися на поверхности металла, за счет их миграции в керамику. Что же касается золотых сплавов, то в их составы вводят небольшое количество элементов, способных образовывать оксиды, поскольку само золото является химически инертным. Благодаря этому прочность связи между металлом и керамикой многократно увеличивается. Этот эффект подтверждает важное значение присутствия оксидов на поверхности металла.

Клиническое значение

Качество связи между металлом и керамикой определяется качеством микромеханической ретенции, согласованностью термофизических свойств металла и керамики, и химическим взаимодействием между керамикой и оксидной пленкой металла.

ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КАРКАСА

Для того, чтобы создать прочную связь между металлическим каркасом зубного протеза и керамическим покрытием, важно, чтобы поверхность металла была подготовлена правильно. Подготовка поверхности металлического каркаса состоит из ряда технических этапов, требующих более близкого рассмотрения. Основными целями подготовки поверхности металла являются удаление загрязнений и создание поверхностного оксидного слоя, обладающего определенным химическим составом и структурой, позволяющими обеспечить его соединение с керамикой. К этапам подготовки поверхности сплава можно отнести:

- шлифование поверхности;
- нагревание при неполном вакууме;
- протравливание кислотой;
- нагревание в атмосфере воздуха.

Шлифование поверхности металлических каркасов

После отделения отлитого каркаса от формовочного материала на поверхности металла остаются следы формовочного материала, прочно приставшего к поверхности отливки. Кроме того, поверхность металли-

ческого каркаса загрязнена нежелательными оксидами, на ней находятся небольшие поры и выступающие неровности, особенно, если прочность поверхностного слоя выбранного формовочного материала была низкой.

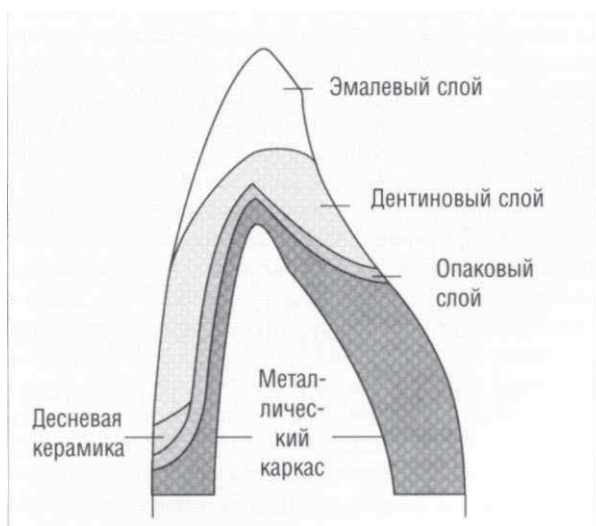


Рис. 3.5.1. Схематическое изображение металлокерамической коронки

Цель шлифования заключается в удалении всех поверхностных дефектов, а также повышении шероховатости поверхности металла, которая, как полагают, способна увеличить прочность связи металла с керамикой за счет микромеханического зацепления. Однако сам процесс шлифования может стать причиной загрязнения поверхности металла, так как на ней остаются следы таких веществ, как масла, воски, частицы наружного слоя шлифовального камня, или газы, попавшие в микроподнутрения. Кроме того, даже если расплав керамики и будет хорошо смачивать поверхность металла, он не всегда сможет проникнуть в глубокие царапины.

Клиническое значение

Присутствие захваченного воздуха и посторонних примесей, разлагающихся при нагревании, ведет к появлению пузырьков газа на поверхности раздела между металлом и керамикой, что вызывает серьезное снижение прочности их связи, а также ухудшение эстетики зубного протеза.

В целом, предпочтение следует отдавать методам шлифования, не приводящим к образованию глубоких царапин, углублений или поднутрений, поэтому

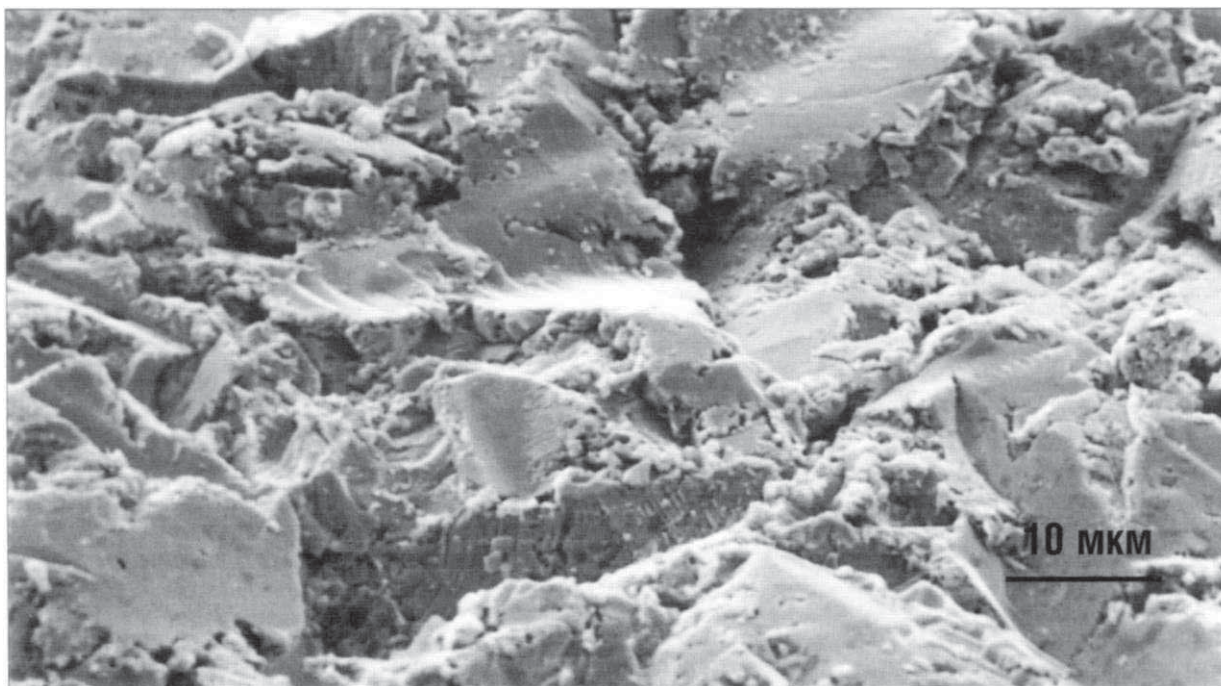


Рис. 3.5.2. Поверхность золотого сплава после пескоструйной обработки

Таблица 3.5.1 Типичные значения коэффициентов термического расширения (α) у металлов и керамики

	$\alpha \cdot 10^{-6}$ 1/град °C
Металл	
Алюминий	23,6
Золото	13,8
Никель	13,3
Серебро	19,0
Керамика	
Корунд	8,8
Шпинель (MgAlO)	7,6
Плавленный кварц (SiO)	0,5
Известково-натровое стекло	9,0

рекомендуется использовать фиссурные или карбонданные боры.

Очистка отливок в органическом растворителе (например, в четыреххлористом углероде), залитом в герметически закрывающуюся ультразвуковую ванну, позволяет удалить с поверхности металла все загрязнения, которые остались на ней после шлифования.

Обжиг при неполном вакууме

Оксидная пленка, находящаяся на поверхности металла после литья, не будет идеальной. На поверхности золотых сплавов такая пленка и вовсе не образуется, что обусловлено инертностью благородного металла. Оксидная пленка на поверхности сплава может быть получена путем его нагревания до температуры, близкой к температуре обжига керамики. При нагревании сплава входящие в его состав металлические элементы (такие, как олово, индий, цинк или галлий) мигрируют к поверхности и образуют поверхностную оксидную пленку. Следует очень внимательно относиться к выбору правильного режима окислительного обжига. Слишком быстрый подъем температуры может привести к образованию слишком тонкой или частично нарушенной оксидной пленки, малоприспособной для связи с керамикой. Слишком длительный цикл нагрева может привести к обеднению поверхностного слоя золотого сплава окисляемыми элементами.

Если все образовавшиеся оксиды будут удалены при последующем травлении сплава кислотой, и ни один из окисляемых элементов не останется на доста-

точно близком расстоянии от поверхности сплава, чтобы сохранилась возможность образования дополнительных оксидов, то связь между металлом и керамикой не возникнет.

Проведение тепловой обработки сплава под пониженным давлением способствует удалению газов, поглощенных металлом в больших количествах в процессе литья. Удаление этих газов позволяет предотвратить образование пузырей на поверхности раздела между металлом и керамикой. По этой причине, тепловую обработку металлического каркаса, проводимую перед нанесением керамического покрытия, часто называют *дегазацией сплава*.

При использовании неблагородных металлических сплавов, обычно содержащих никель и хром, металлы окисляются достаточно легко, и возникающие проблемы, как правило, противоположны тем, с которыми приходится сталкиваться при работе с золотыми сплавами, поскольку в данном случае происходит избыточное образование оксидов.

Хотя оксиды будут образовываться и при обжиге керамики, было установлено, что оксидную пленку лучше создать до нанесения керамического покрытия, поскольку ее присутствие улучшит смачивание поверхности металла расплавом керамики.

Травление кислотой

В процессе тепловой обработки золотых сплавов, на их поверхности образуется не только оксид олова, но и разные другие оксиды. Процедуру травления кислотой проводят для удаления нежелательных оксидов с поверхности золотого сплава, после чего на ней останется в основном оксид олова. Дополнительным преимуществом этой процедуры является то, что темная (темно-серая) поверхность сплава светлеет и становится белой благодаря повышению концентрации оксида олова на поверхности металлического каркаса. Чаще всего при травлении пользуются 50% плавиковой кислотой (водным раствором фтористоводородной кислоты) или 30% соляной; использование последней является более предпочтительным, поскольку плавиковая кислота является более агрессивной и небезопасной. При работе с неблагородными сплавами не нужны ни протравливание кислотой, ни проведение следующей процедуры.

Обжиг в атмосфере воздуха

Дальнейший обжиг металлического каркаса на воздухе проводят для того, чтобы получить на его поверхности оксидную пленку нужной толщины и требуемого качества

При оптимальной толщине оксидной пленки поверхность каркаса, отлитого из благородного металла, должны быть матовой, серовато-белого цвета, предпочтительно состоящей из оксида олова. Если сплав имеет блестящую поверхность, это свидетельствует об отсутствии оксидной пленки и обычно является следствием многократных повторных обработок металлического каркаса.

Клиническое значение

Отсутствие оксидной пленки приводит к образованию ослабленной связи между керамикой и металлом.

ВАЖНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ

Состав керамики для облицовки металлических каркасов зубных протезов отличается от состава керамики для изготовления цельнокерамических реставраций.

Коэффициент термического расширения (α , ТКЛР) полевошпатного фарфора, используемого для изготовления фарфоровых жакет-коронки составляет всего $7 \cdot 10^{-6} \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$ [$(70-80) \cdot 10^{-7} \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$]. Такой коэффициент расширения является слишком низким, чтобы фарфор мог быть совместимым со сплавами для металлокерамики, ТКЛР которых находится в пределах от $14 \cdot 10^{-6} \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$ до $16 \cdot 10^{-6} \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$ [$(140 - 160) \cdot 10^{-7} \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$]. Это несоответствие коэффициентов расширения может привести к серьезным проблемам из-за слишком высокой разницы при сжатии керамики и сплава в процессе охлаждения. Коэффициенты термического расширения керамики и сплава в значительной степени зависят от состава этих материалов.

Клиническое значение

Крайне важно использовать правильное сочетание керамики и сплава

Термические напряжения

Керамические материалы, используемые для изготовления металлокерамических реставраций, утрачивают термопластическую текучесть после охлаждения ниже своей температуры стеклования, обычно нахо-

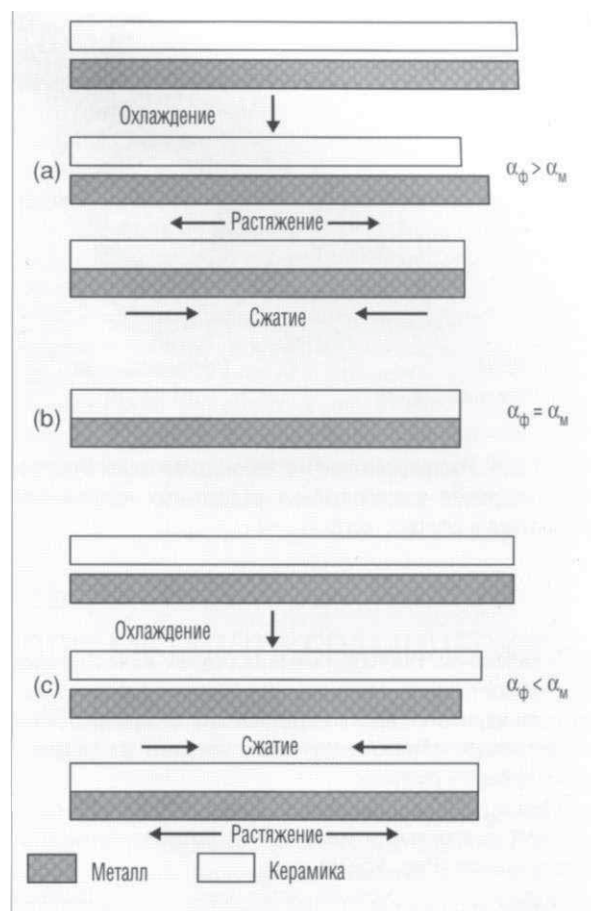


Рис. 3.5.3. Влияние термической несогласованности на величину остаточных напряжений в керамике и металле

дящейся в пределах от 600°C до 700°C . С момента утраты керамикой термопластической текучести, любое расхождение по коэффициентам термического расширения между покрытием и металлом приведет к образованию напряжений в керамике, поскольку она будет стремиться к большему или меньшему сжатию, чем металл, в зависимости от того, каким будет характер термической несогласованности между ними. В данном случае можно рассмотреть три возможных ситуации:

$$\begin{aligned} \alpha_f &> \alpha_m \\ \alpha_f &= \alpha_m \\ \alpha_f &< \alpha_m \end{aligned}$$

где α_f — фарфор, α_m — металл. Напряжения, возникающие в каждой из этих ситуаций, представлены на Рис. 3.5.3.

При $\alpha_f > \alpha_m$ керамика будет стремиться к сжатию быстрее, чем металл (Рис. 3.5.3а). Поскольку металл будет этому препятствовать, при охлаждении керами-

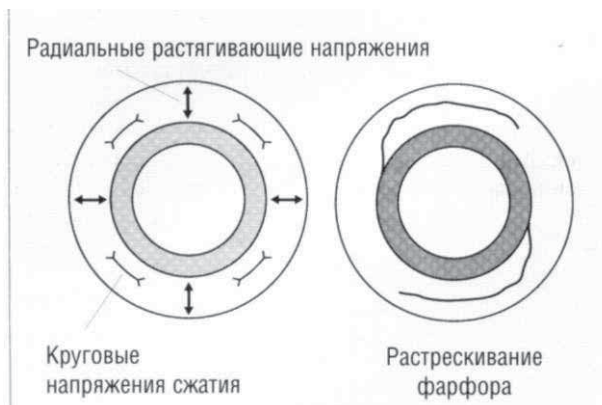


Рис. 3.5.4. Растрескивание металлокерамического образца в результате возникновения радиальных напряжений растяжения в случаях, когда $\alpha_{\text{сф}} < \alpha_{\text{м}}$

ка окажется растянутой, а металл будет находиться в сжатом состоянии. Напряжения растяжения на поверхности керамики вызовут появление микротрещин и последующее образование сетки трещин на поверхности зубного протеза.

При $\alpha_{\text{сф}} = \alpha_{\text{м}}$ два материала будут сжиматься с одинаковой скоростью и никакой разницы напряжений не возникнет (**Рис. 3.5.3б**).

При $\alpha_{\text{сф}} < \alpha_{\text{м}}$ металл будет стремиться сжаться быстрее, чем керамика, в результате чего керамика окажется в сжатом состоянии (**Рис. 3.5.3 в**). Это отчасти снизит склонность керамики к растрескиванию, поскольку до того, как керамика, охватывающая металл, окажется под действием напряжений растяжения, последние должны преодолеть действие напряжений сжатия. Металл будет находиться в состоянии растяжения, однако, поскольку сплавы имеют очень высокую прочность при растяжении (500-1000 МПа), металлический каркас не разрушится. Таким образом, создается впечатление, что лучшей ситуацией является та, в которой коэффициент термического расширения металла выше, чем у керамики.

Следует ли из этого, что чем выше термическая несогласованность между керамикой и сплавом, тем лучше (поскольку керамика будет находиться под действием высоких напряжений сжатия)? Нет, фактически это не так. Термическое несоответствие между керамикой и металлом не должно быть слишком высоким, так как высокие напряжения в системе могут вызвать появление трещин или разрушение самой керамики, или стать причиной разрушения связи на поверхности раздела между керамикой и металлом.

Почему это произойдет, лучше всего можно объяснить на примере керамики, слой которой наплавлен на поверхность круглого металлического образца, так как эта модель близко соответствует реальной ситуации (**Рис. 3.5.4**). Когда металл стремится сжаться больше, чем керамика, возникают радиальные напряжения растяжения и круговые напряжения сжатия. Последние являются более высокими, но первые могут оказаться достаточными для разрушения связи между металлом и керамикой. При очень большом несоответствии коэффициентов термического расширения, радиальные растягивающие напряжения могут привести к разрушению самой керамики, причем трещины будут круговыми.

Клиническое значение

Лучшим сочетанием металла и керамики является то, при котором коэффициент термического расширения керамики будет только немного меньшим, чем ТКЛР сплава.

Влияние состава керамики

Термическая несогласованность между полевошпатной керамикой для фарфоровых жакет-коронок и сплавами для металлокерамики обычно бывает очень высокой. Для того, чтобы решить эту проблему, в составе керамики повышают содержание щелочи (**Таблица 3.5.2**). Для повышения ТКЛР керамики до

Таблица 3.5.2 Сравнение типичных составов керамики для облицовки металлических каркасов зубных протезов с составами фарфоров для изготовления жакет-коронок

	Фарфор для изго- товления жакет- коронок	Керамика для облицовки металлических каркасов зубных протезов	
		(a)	(b)
SiO ₂ (%)	66,5	66,4	59,2
Al ₂ O ₃ (%)	13,5	14,5	18,5
Na ₂ O (%)	4,2	6,2	4,8
K ₂ O (%)	7,1	10,2	11,8
Температура обжига, °C	960	940	900

(14-16) · 10⁻⁶ 1/°C [или (140-160) · 10⁻⁷ 1/°C] в ее состав вводят как соду (Na₂O), так и поташ (K₂O).

Более важным является то, что добавление некоторых оксидов приводит к образованию кристаллической фазы в стеклянной матрице. Кристаллическая фаза называется *кубический лейцит* (лейцит с кубической кристаллической решеткой), и обладает высоким коэффициентом термического расширения, составляющим (22-24) · 10⁻⁶ 1/°C [или (220-240) · 10⁻⁷ 1/°C]. Количество кристаллизующегося лейцита можно точно регулировать путем изменения параметров обжига и охлаждения материала для получения керамики с заданным коэффициентом расширения, который будет согласоваться с ТКЛР используемого сплава, при этом доля кристаллического лейцита может составлять до 30-40% по объему материала (Рис. 3.5.5). Соответствующее снижение конечной температуры обжига может дать существенное преимущество благодаря снижению склонности сплава к деформации в результате крипа.

После получения фритты, производители металлокерамики выдерживают ее при повышенной температуре в течение определенного времени для того, чтобы образовывались кристаллы лейцита. Таким образом, этот процесс аналогичен процессу ситаллизации, описанному в главе 3.4, однако в данном случае основное внимание уделяется не получению материала с максимально возможной прочностью, а обеспечению термической согласованности между металлом и керамикой. Фактически прочность при изгибе керамики для облицовки металлических каркасов зубных протезов составляет всего-навсего 30-50 МПа. Следовательно, если толщина керамической облицовки на поверхности металла будет слишком высокой, то это приведет к растрескиванию керамики под действием функциональных нагрузок в полости рта.

Клиническое значение

Общая рекомендация: толщина спеченного керамического покрытия не должна превышать 1 мм.

При обжиге керамического покрытия в нем может происходить рост числа кристаллов лейцита и увеличение их размеров. При многократных обжигах это приведет к повышению коэффициента термического расширения керамики, что, в свою очередь, может стать причиной термической несогласованности между покрытием и сплавом. Таким образом, проведение любых дополнительных обжигов керамического покрытия является нежелательным. Медленное охлаждение может оказать такое же влияние на кристаллиза-

цию лейцита, как повторные обжиги, или процесс паяния после обжига, поэтому зубной протез следует охлаждать как можно быстрее, но не вызывая термического удара.

Опакочный (грунтовой) слой наносят на металлический каркас первым, поэтому в состав опакочной керамики вводят большее количество оксидов металлов, чтобы сделать ее непрозрачной и замаскировать темный цвет оксидной пленки на поверхности металлического каркаса.

Следует быть предельно внимательным при выборе режима обжига, поскольку керамика склонна к девитрификации за счет образования вторичных кристаллов. Это приводит к замутнению материала, поскольку вновь образовавшиеся мелкие кристаллы служат участками рассеивания падающего света.

ВЫБОР СПЛАВОВ ДЛЯ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПРОТЕЗОВ

Требования к сплавам для металлокерамики отличаются от требований к ним для изготовления цельно-металлических реставраций (Таблица 3.5.3). Поскольку керамику наносят на поверхность металла в процессе обжига, температура плавления металлического сплава должна быть выше температуры спекания керамики. Если температура обжига керамики приближается к температуре плавления металла, то может произойти либо частичное расплавление металлического каркаса в тонких участках, либо его деформация.

В частности, сплавы, используемые для изготовления протяженных мостовидных протезов, должны обладать высоким модулем упругости и высоким пределом текучести. Благодаря этому металлические каркасы отличаются высокой жесткостью, которая будет препятствовать появлению слишком высоких деформаций (несовместимых с керамическим покрытием) под действием функциональных нагрузок. Кроме того, низкая жесткость металлического каркаса может вызвать искривление его пришеечного края из-за разницы напряжений сжатия в металле и керамике, возникающих при охлаждении металлокерамического протеза.

Когда-то для изготовления металлокерамических протезов предлагались только сплавы с высоким содержанием золота, но в связи с постоянным ростом цен на золото были разработаны новые сплавы различного состава, которые можно разделить на сплавы

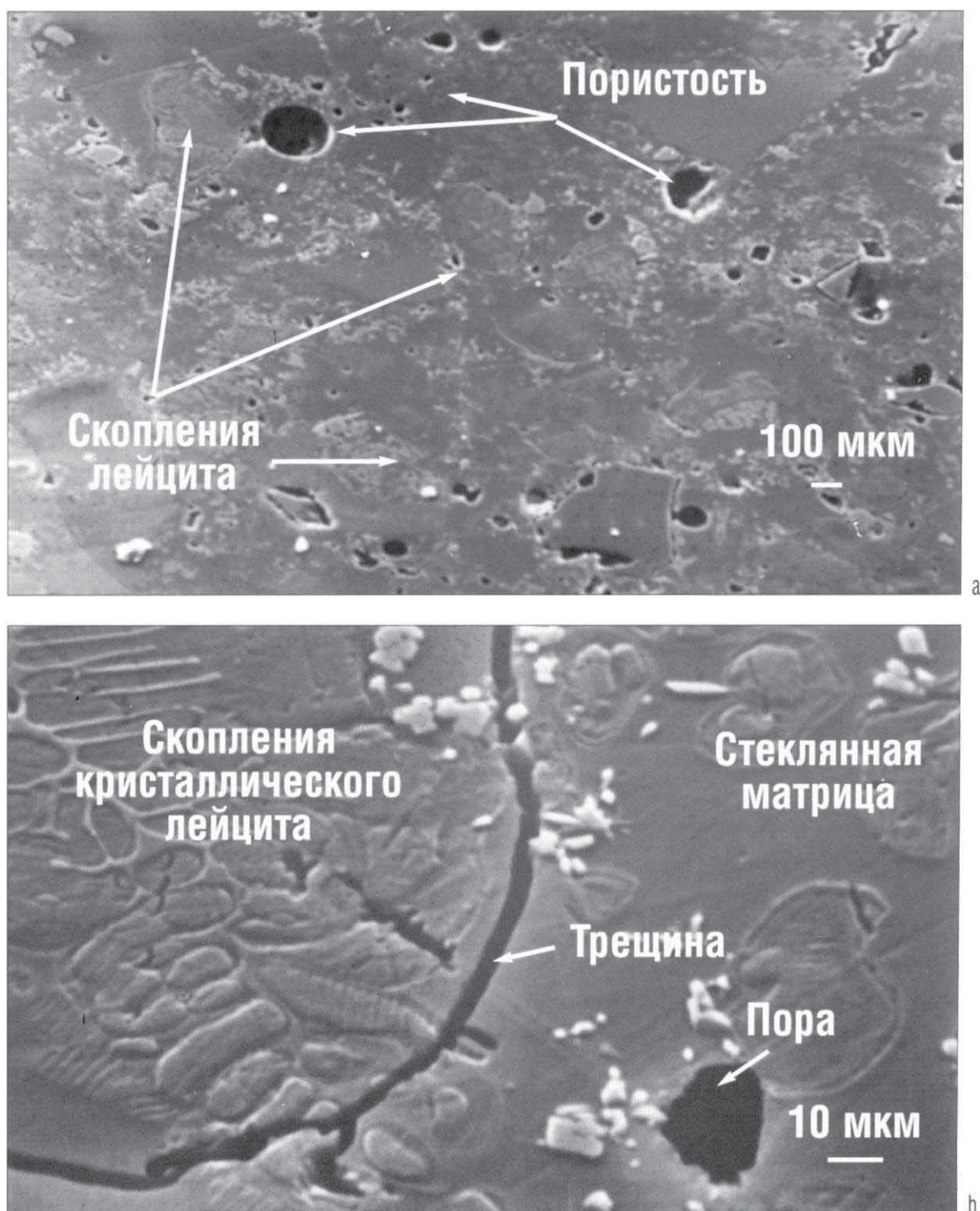


Рис. 3.5.5. (а) Структура лейцитосодержащей керамики, используемой для изготовления металлокерамических зубных протезов. Обратите внимание на присутствие остаточной пористости. (б) Увеличенное изображение скопления лейцита и образовавшейся возле него трещины. Такое явление часто наблюдается из-за высоких расхождений между коэффициентами термического расширения кристаллического лейцита и стеклянной матрицы

с высоким содержанием золота, золото-палладиевые, с высоким содержанием палладия, палладиево-серебрянные, никель-хромовые, а также технически чистый титан. Состав некоторых из этих сплавов представлен в *Таблице 3.5.4*.

Сплавы с высоким содержанием золота

В сплавы с высоким содержанием золота добавляют платину и палладий, поскольку оба этих металла имеют высокую температуру плавления.

Очевидным различием между золотыми сплавами для цельнолитых зубных протезов и сплавами для металлокерамики является отсутствие меди в последних.

Таблица 3.5.3 Требования к сплавам для металлокерамики

Биосовместимость
Устойчивость к коррозии
Высокие литейные свойства
Точность прилегания
Высокая прочность связи с керамическим покрытием
Отсутствие неблагоприятного взаимодействия с керамикой
Температура плавления сплава > температуры обжига керамики
Высокий модуль упругости
Низкий крип
Низкая стоимость

Медь выведена из состава золотого металлокерамического сплава из-за того, что она снижает температуру его плавления. Кроме того, медь склонна вступать в реакцию с керамикой, что приводит к появлению зеленоватой окраски керамического покрытия. Это является второй особенностью металлокерамических сплавов: компоненты сплава не должны вступать в реакцию с керамикой, которые приведут к ухудшению эстетического качества зубного протеза.

Преимуществом золотых сплавов является то, что они используются уже давно, и клиническими наблюдениями доказана их высочайшая эффективность. В частности, связь между керамикой и металлом считается очень прочной и надежной.

Главными недостатками сплавов с высоким содержанием золота являются: (1) относительно низкая температура плавления, из-за которой они склонны к высокотемпературным деформациям; (2) низкий модуль упругости. Толщина металлических каркасов, отлитых из сплавов с высоким содержанием золота, должна составлять не менее 0,5 мм, иначе эти каркасы будут непригодными для использования.

В ситуациях, требующих ограничения препарирования, могут возникать проблемы, связанные с эстетикой, поскольку часто из-за необходимости замаскировать цвет металла, контуры керамического покрытия могут оказаться слишком выпуклыми. С этой точки зрения использование палладиево-серебрянных сплавов является более привлекательным.

Золото-палладиевые сплавы

Одной из причин появления на рынке золото-палладиевых сплавов в начале 70-х годов явился быстрый рост цен на золото. Цены на драгоценные сплавы за

Таблица 3.5.4 Типичные составы сплавов для металлокерамики

Тип сплава	Au(%)	Ag(%)	Pd(%)	Pt(%)	Ni(%)	Cr(%)	Mo(%)	In,Cu,Zn,Ga (%)
С высоким содержанием золота	88	1	6	4	—	—	—	остальное
Au-Pd	50	10	38	—	—	—	—	остальное
С высоким содержанием палладия	—	—	80	—	—	—	—	остальное
Pd-Ag	—	30	60	—	—	—	—	остальное
Ni-Cr	—	—	—	—	70	20	10	—

предшествующие 10 лет были очень неустойчивыми, поэтому разброс стоимости работ из года в год становился все большим. Разумеется, не следует забывать, что цена материала является только незначительной частью стоимости стоматологического лечения.

Технологические характеристики Au-Pd сплавов и сплавов с высоким содержанием золота являются приблизительно одинаковыми с точки зрения литейных свойств, точности прилегания и устойчивости к коррозии. Однако существуют такие комбинации сплав-керамика, которые нельзя применять из-за отсутствия между ними термической согласованности.

Сплавы с высоким содержанием палладия

Эти сплавы состоят, в основном, из палладия с добавлением небольшого количества таких элементов, как медь, галлий и олово. За последние 10 лет палладиевые сплавы стали очень популярными. Самым удивительным кажется то, что в состав этих сплавов может входить до 15% меди, так как это наводит на мысль о возможности позеленения керамического покрытия. Однако оказалось, что в отличие от сплавов с высоким содержанием золота, включение меди в состав палладиевых сплавов не приводит к появлению такого эффекта.

Сопротивление прогибу этих сплавов может оказаться невысоким из-за крипа металла при обжиге керамического покрытия.

Клиническое значение

Применение этих сплавов противопоказано для изготовления протяженных мостовидных протезов, поскольку это может вызвать определенные проблемы.

Палладиево-серебрянные сплавы

Pd-Ag сплавы обладают самым высоким модулем упругости из всех драгоценных металлических сплавов, что позволяет изготавливать литые каркасы, обладающие более высокой жесткостью и пониженной склонностью к температурной деформации при обжиге фарфора.

Эти сплавы обладают несколько худшими литейными свойствами и меньшей точностью прилегания, однако, при правильном проведении всех зуботехнических процедур, результаты могут быть такими же хорошими, как и при использовании золотых сплавов.

Присутствие в составе сплава большого количества серебра может привести к изменению окраски керамического покрытия. Как оказалось, при использовании некоторых комбинаций сплав-фарфор в металлокерамической конструкции, изменение окраски керамического покрытия будет более интенсивным, чем в других случаях, таким образом, тщательный подбор металла и керамики позволит свести эту проблему к минимуму.

Число обжигов должно быть также сведено к минимуму, при этом следует избегать перегрева сплава.

Никель-хром-молибденовые сплавы

В типичном составе Ni-Cr-Mo сплава содержится 77% Ni, 12% Cr и 3,5% Mo. В некоторых случаях содержание молибдена и хрома в сплаве может быть увеличено до 9% и 22%, соответственно, за счет доли никеля. Ni-Cr-Mo сплавы являются очень жесткими, поскольку их модуль упругости выше модуля упругости сплавов с высоким содержанием золота почти в 2,5 раза. Благодаря этому минимально допустимая толщина каркаса может быть снижена с 0,5 мм до 0,3 мм, что позволяет уменьшить глубину препарирования.

Ni-Cr-Mo сплавы лучше подходят для изготовления протяженных мостовидных протезов, поскольку они обладают повышенной жесткостью и более высокой температурой плавления, что позволяет снизить вероятность температурной деформации металлического каркаса в процессе обжига керамического покрытия.

Недостатками этих сплавов являются сложность литья и высокая литейная усадка, которая может стать причиной плохого прилегания металлических каркасов. Кроме того, клинические исследования показали, что связь Ni-Cr-Mo сплавов с керамикой не является такой же надежной, как у других сплавов. Однако накопление опыта работы с никелевыми сплавами позволяет повысить клиническую эффективность ортопедического лечения с их применением. Конечно же, очень привлекательным преимуществом никелевых сплавов является их низкая стоимость.

Биосовместимость Ni-Cr сплавов долгое время была предметом дискуссий. Никель считается аллергеном, хотя сообщения об аллергических реакциях, вызванных использованием никеля в полости рта, встречаются редко. Для улучшения литейных свойств никелевых сплавов и повышения прочности связи с фарфором в их состав вводят бериллий (<0,9%). Однако этот элемент может представлять опасность для зубных техников, работающих с никелевыми сплавами. В процессе механического шлифования и полирования металлических каркасов мо-

жет образовываться пыль, содержащая бериллий, про который известно, что он обладает канцерогенными свойствами. В эту пыль может выйти в 5 — 6 раз больше бериллия, чем останется в составе обрабатываемого каркаса.

Клиническое значение

Никелевые сплавы противопоказаны пациентам с аллергией на никель.

Технически чистый титан

О стоматологическом применении технически чистого титана уже было рассказано в главе 3.3. Титан стал популярным материалом для изготовления металлокерамических зубных протезов благодаря своей высокой устойчивости к коррозии, прекрасной биосовместимости, легкому весу и относительно невысокой стоимости по сравнению с драгоценными сплавами. Однако здесь необходимо добавить некоторые сведения по поводу применения титана вместе с керамикой.

При литье титановых каркасов на поверхности отливки образуется реакционный слой толщиной 50-100 мкм в результате взаимодействия между металлом и формовочным материалом. При последующих обжигах титановых каркасов в зуботехнической печи этот слой становится все более выраженным. Если от него не избавиться, то этот слой на поверхности раздела между металлом и керамикой будет препятствовать их соединению. Было предложено много разных путей решения этой проблемы, включая пескоструйную обработку титановых каркасов, покрытие поверхности отливок нитридом кремния и растворение реакционного слоя погружением в травильные растворы.

Для решения проблем, связанных с литьем титана, было предложено изготавливать реставрации альтернативным методом, состоящим из этапов искровой эрозии и механической обработки блоков материала. Однако, поскольку титан обладает высокой химической реактивностью, то при температурах выше 800°C на его поверхности вновь образуется толстая оксидная пленка, присутствие которой будет ослаблять связь с керамикой.

В отличие от сплавов, упоминавшихся выше, коэффициент термического расширения технически чистого титана составляет $9,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ($96 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Таким образом, керамика на основе лейцита, используемая для облицовки обычных сплавов для металло-

керамики, в данном случае не пригодна; важно, чтобы для покрытия титановых каркасов использовалась только специально разработанная керамика с более низким коэффициентом линейного термического расширения.

Связь керамического покрытия с технически чистым титаном остается проблемой, а прочность связи, которую удастся достигнуть, не так высока, как у других металлокерамических сплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главным преимуществом металлокерамических зубных протезов перед цельнокерамическими является более высокая устойчивость первых к разрушению. Из керамики можно изготавливать мостовидные протезы только малой протяженности, поэтому металлокерамика является единственным возможным вариантом эстетически совершенных зубных протезов протяженностью более трех единиц.

Клиническое значение

Разработка цельнокерамических протезов и их фиксации полимерными адгезивными цементами позволила заменить традиционные металлокерамические протезы во многих случаях клинической практики. Это связано с тем, что восстановление зубов цельнокерамическими протезами позволяет применять более щадящие методы препарирования твердых тканей зуба, и они выглядят более эстетично, чем металлокерамические протезы, особенно в области краев реставрации.

Однако, клиническая эффективность металлокерамических коронок была подтверждена их многолетним практическим использованием, в то время, как цельнокерамические реставрации все еще являются относительно новым видом протезирования зубов.

Независимо от преимуществ и недостатков разных металлокерамических систем, необходимо следовать приведенным ниже рекомендациям:

- Ответственность за выбор сплава целиком ложится на врача-ортопеда, который не должен перекладывать ее на зубного техника.
- Убедитесь в том, что в вашей зуботехнической лаборатории используется правильное сочетание металла с керамикой.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Anusavice KJ (1985) Noble metal alloys for metal-ceramic restorations. *Dent Clin North Am* 29: 789
- Bagby M, Marshall SJ, Marshall GW (1990) Metal ceramic compatibility: a review of the literature. *J Prosthet Dent* 63: 21
- Betolotti RL (1984) Selection of alloys for today's crowns and fixed partial denture restorations. *J Am Dent Assoc* 108: 959
- Bumgardner JD, Lucas LC (1995) Cellular response to metallic ions released from nickel-chromium dental alloys. *J Dent Res* 74: 1521
- CDMIE (1981) Porcelain-metal alloy compatibility: criteria and test methods. *J Am Dent Assoc* 102: 71
- Clyde CS, Boyd T (1988) The etched cast metal resin-bonded (Maryland) bridge: a clinical review. *J Dent* 16: 22
- Creugers NHJ, Kayser AF (1992) An analysis of multiple failures of resin-bonded bridges. *J Dent* 20: 348
- Fischer J, Fleetwood PW (2000) Improving the processing of high-gold metal-ceramic frameworks by a pre-firing heat treatment. *Dent Mater* 16: 109
- Lawson JR (1991) Alternative alloys for resin-bonded retainers. *J Prosthet dent* 65: 97
- Livaditis GJ, Thompson VP (1982) Etched casting: an improved retentive mechanism for resin-bonded retainers. *J Prosthet Dent* 47: 52
- Mackert JR Jr, Williams AL (1996) Microcracks in dental porcelain and their behavior during multiple firing. *J Dent Res* 75: 1484
- Murakami I, Schulman A (1987) Aspects of metal-ceramic bonding. *Dent Clin North Am* 31: 333
- Pang IC et al (1995) Bonding characteristics of low-fusing porcelain bonded to pure titanium and palladium-copper alloy. *J Prosthet Dent* 73: 17
- Peregrina A et al (1992) Measurement of oxide adherence to silver-free high-palladium alloys. *Int J Prosthodont* 5: 173
- Rochette AL (1973) Attachment of a splint to enamel of lower anterior teeth. *J Prosthet Dent* 30: 418
- Sarkar NK et al (1985) Role of gallium in alloy-porcelain bonding. *J Prosthet dent* 53: 190
- Saunders WP (1989) resin-bonded bridgework: a review. *J Dent* 17: 255
- Tomsia AR, Pask JA (1986) Chemical reactions and adherence at glass/metal interfaces. An analysis. *Dent Mater* 2: 10
- Wang RR et al (1999) Silicone nitride coating on titanium to enable titanium-ceramic bonding. *J Biomed Mater Res* 46: 262
- Wood M (1985) Etched castings — an alternative approach to treatment/ *Dent Clin North Am* 29: 393
- Wuy Y (1991) The effect of oxidation heat treatment of porcelain bond strength in selected base metal alloys. *J Prosthet Dent* 66: 439

Глава 3.6

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ФИКСАЦИИ

x

ВВЕДЕНИЕ

В течение почти всего XX-го столетия единственно доступными материалами для фиксации и краевой изоляции несъемных протезов — виниров, вкладок, коронок и мостовидных протезов, были цинк-оксид-эвгенольные и цинк-фосфатные цементы. Поэтому распространенным термином «цементирование» стали обозначать процесс крепления металлического или керамического несъемного протеза к сохранившимся зубам. Однако в последней четверти XX-го века появилось большое разнообразие других материалов с высокой адгезионной способностью и методов их применения. Были созданы новые цементы: цинк-поликарбоксилатные и стеклоиономерные, а также стеклоиономерные цементы, модифицированные полимерами. В настоящее время расширяется класс материалов на основе адгезивных полимеров, и совершенствуются технологии их применения в восстановительной стоматологии.

Поэтому термин «цементирование» вряд ли соответствует современному ассортименту материалов данного назначения. Сейчас применяют другой термин для обозначения процесса прикрепления любых восстановительных конструкций несъемных протезов твердым тканям зуба — это фиксация (luting). Материалом для фиксации (lute) называют цемент или другой материал, позволяющий создать герметичное закрытие границы, разделяющей внутреннюю поверхность протеза и поверхность твердых тканей зуба, на которой зафиксирован протез. Таким образом

данный термин относится не только к цементам, а к фиксирующим материалам, которыми называют широкий класс современных материалов, в том числе таких, как полимеры.

Но независимо от применяемой терминологии, в настоящей главе вопрос будет касаться материалов, применяемых в стоматологии для постоянной фиксации различных видов несъемных зубных протезов, перечень которых дан в *Таблице 3.6.1.*

ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К МАТЕРИАЛАМ ДЛЯ ФИКСАЦИИ

Биосовместимость

Материал для фиксации коронок и вкладок обязательно контактирует с достаточно большой поверхностью дентина. Поэтому следует всегда иметь в виду возможность появления постоперативной чувствительности или раздражения пульпы зуба. Фиксирующие материалы создают основной барьер проникновению бактерий в ткани зуба, поэтому они дают хороший результат восстановления, когда помимо высокой краевой герметичности они обладают и антибактериальным действием.

Таблица 3.6.1 Методы и материалы для фиксации несъемных зубных протезов

Вид зубного протеза	Метод фиксации	Материал для фиксации
Металлические коронки, мостовидные протезы, накладки и вкладки Металлокерамические коронки и мостовидные протезы Металлические и керамические эндодонтические штифты	Традиционная фиксация цементом – цементация	Цинк-фосфатные цементы Цинк-поликарбоксилатные цементы Стеклоиономерные цементы Модифицированные полимерами стеклоиономерные цементы Компомеры Материалы для фиксации химического отверждения Полимерные адгезивы
Протезы из сплавов неблагородных металлов	Травление	
	Пескоструйная обработка	
Коронки и мостовидные протезы из драгоценных сплавов	Лужение Покрытие оксидом кремния Нанесения праймеров (подслоев) для металлов	Фиксирующие вещества химического отверждения Адгезивные пластмассы
Фарфоровая жакет-коронка и другие цельнокерамические протезы на упрочненном каркасном материале	Традиционная фиксация цементом – обычная цементация	Цинк-фосфатные цементы Цинк-поликарбоксилатные цементы Стеклоиономерные цементы
Керамические виниры, вкладки и коронки на полимерном адгезиве	Травление фтористоводородной кислотой + силановые связывающие вещества-аппреты	Фиксирующие полимерные материалы двойного отверждения для эстетичного протезирования
Композитные вкладки Мостовидные протезы из армированных стекловолокном полимерных материалов Эндодонтические штифты из полимерных материалов, армированных стекловолокном	Адгезив для соединения типа пластмасса-пластмасса	Фиксирующие полимерные материалы двойного отверждения для эстетичного протезирования Фиксирующие полимерные материалы химического отверждения (для отверждения без доступа света)

Крепление

Основная роль фиксирующих материалов заключается в обеспечении надежного крепления протеза при восстановлении зуба. При использовании цемента на водной основе типа цинк-фосфатного цемента качество фиксации определяется геометрическими параметрами препарированной полости зуба, способом фиксации, а также способностью проникновения цемента в микронеровности поверхности дентина, создавая тем

самым микромеханическое удержание. К сожалению, не всегда этого можно достичь, и недостаточно прочное крепление является основной причиной неудач несъемного протезирования. Если в дополнении к механическому креплению за счет микронеровностей препарированной поверхности зубных тканей добавится способность к адгезии фиксирующих материалов, то это может значительно повысить прочность крепления (ретенцию) протезов, и вновь созданные методы адгезионной фиксации позволяют это сделать.

Механические свойства

Тонкий слой фиксирующего материала, расположенный между зубом и внутренней поверхностью протеза или реставрации, должен выдерживать большие нагрузки, которые передаются через него опорным тканям зуба. Поэтому для того, чтобы материал для фиксации не разрушился под их действием, он должен обладать высокой прочностью на растяжение, ударной вязкостью и усталостной прочностью. Важно достичь плотного краевого прилегания реставрации, при котором потребуются минимальное количество фиксирующего материала.

Несмотря на то, что только очень маленькая поверхность фиксирующего материала остается открытой, очень важно, чтобы этот материал был износостойким. Чрезмерный износ может привести к потере фиксирующего материала по краю восстановления и образованию небольшого желобка или углубления, в котором могут накапливаться зубные отложения, а край несъемного протеза, например, коронки может потемнеть, т.е. появится краевое окрашивание.

Краевая герметичность

Фиксирующий материал должен обеспечивать надежную краевую герметичность реставрации, чтобы предотвратить развитие вторичного кариеса. Идеальный материал для фиксации, обеспечивающий герметичность, не должен растворяться в ротовой жидкости, а следовательно такой материал должен иметь низкую растворимость в нейтральной и кислой среде. Если материал для фиксации способен образовывать адгезионные соединения с тканями зуба и с материалом протеза, это также улучшит надежность фиксации и краевую герметичность.

Малая толщина пленки

Важным показателем качества фиксирующего материала является толщина его слоя, который должен плотно заполнить пространство между коронкой или мостовидным протезом и зубом и, в то же время обеспечить правильное положение при посадке протеза на место. Толстая пленка фиксирующего материала может оказаться неприемлемой, т.к. протез может быть «завышен», выступать за первоначальные пределы восстанавливаемого зубного ряда, вызывая тем самым проблемы окклюзии и необходимость дополнительного шлифования протеза. Кроме этого, толстая пленка вызовет плохое краевое прилегание протеза, и большее количество фиксирующего материала или цемента окажется открытым. А так как некоторые фиксирующие материалы склонны к растворению и эрозии в среде полости рта, то открытые

участки материала по краям протеза будут растворяться, что может привести к накоплению в этих местах зубных отложений, окрашиванию краев протеза и вторичному кариесу.

Удобство в работе

Большинство фиксирующих материалов выпускаются в виде систем порошок-жидкость, которые смешиваются в определенных пропорциях, и, поскольку накоплен большой опыт в применении этих материалов, соблюдение нужной пропорции не представляет проблемы. Однако, в последнее время наметилась тенденция введения большего количества жидкого компонента для получения таких реологических свойств, которые позволят материалу легко затекать в узкое пространство между зубом и коронкой и получить более плотное прилегание. Следует отметить, что такое произвольное изменение соотношения порошок-жидкость может негативно отразиться на свойствах фиксирующего материала, и особенно, на его рабочем времени и времени твердения, и поэтому нарушение способа применения материала, как правило, не рекомендуется.

Рабочее и время твердения материала — показатели, которые нужны, чтобы иметь достаточно времени для работы при выполнении необходимых манипуляций для фиксации протеза и, в то же время, твердение не должно быть слишком длительным после припасовки протеза на место. Лучшей рекомендацией по выбору оптимального соотношения порошка и жидкости является строгое следование инструкции изготовителя, или полностью исключить эту проблему, применяя для фиксации материал в капсулированной форме.

Рентгеноконтрастность

Использование рентгеноконтрастного фиксирующего материала поможет клиницисту отличить его на рентгеновском снимке от вторичного кариеса, который может возникнуть под несъемным протезом. Кроме того, рентгеноконтрастность облегчит обнаружение излишков материала, нависающих у края коронки после ее фиксации, и особенно на проксимальных поверхностях.

Эстетика

Эстетические свойства не важны при фиксации металлических и металлокерамических протезов, но они приобретают серьезное значение при протезировании зубов с использованием цельнокерамических коронок. Для некоторых из упрочненных каркасных керамических материалов белый и непрозрачный матери-

ал для их фиксации вполне приемлем, но, чем прозрачнее становятся керамические протезы, тем большее значение приобретают для них оптические свойства фиксирующего материала. Это означает, что для таких прозрачных восстановлений, как виниры для передних зубов, потребуются новые фиксирующие материалы, имеющие соответствующий цветовой оттенок, цветостабильность, полупрозрачность и структуру поверхности.

Клиническое значение

Практически невозможно создать один универсальный материал, который мог бы отвечать всем жестким требованиям к материалам для фиксации. По этой причине на рынке имеется широкий выбор разнообразных материалов этой группы.

ВЫБОР МАТЕРИАЛА ДЛЯ ФИКСАЦИИ

Старейшим материалом для фиксации из всех, представленных в *Таблице 3.6.1*, является цинк-фосфатный цемент, который выполняет только одно-заполнение зазора между зубом и протезом, и который напоминает этим строительный цемент.

Прочность фиксации протеза в этих случаях зависит от качества препарирования зуба и точности подгонки реставрации, так как цинк-фосфатный цемент не обладает свойством химического сродства и адгезионными свойствами по отношению к тканям зуба, к металлу или керамике. В этом отношении новые цементы на основе полиакриловой кислоты типа цинк-поликарбоксилатного и стеклоиономерного цемента, представляют собой новое поколение цемента, которые могут адгезивно соединяться с тканями зуба, а также в определенной степени с поверхностями металлических и керамических протезов. Ассортимент адгезивных к зубам цемента расширился с появлением новых стеклоиономерных цемента, модифицированных полимерами. Хотя эти водоосновные цементы в некоторой степени обладают адгезией по отношению к металлам, в целом можно сказать, что с их помощью адгезионная прочность в соединениях с металлами и керамикой не отвечает требованиям в ряде более сложных ситуаций. Следовательно, необходима разработка новых адгезивов для керамических и металлических протезов, которые могли бы внести в развитие ортопедической стоматологии такой же импульс, который внесли новые адгезионные

технологии в клиническую практику терапевтической стоматологии. Наибольший толчок развитию методик восстановления зубов в ортопедической стоматологии, пожалуй, внесли новые адгезивные полимерные материалы для фиксации.

В настоящее время в клинической практике широко используются многочисленные фиксирующие материалы, как на водной, так и на полимерной основе. Для того, чтобы овладеть знаниями свойств этих материалов и пониманием методик их практического применения, а также с целью упрощения изложения материала, все эти материалы будут разбиты на четыре категории:

- цементы на водной основе
- адгезивные полимерные материалы для соединения с керамикой
- адгезивные полимерные материалы для соединения с металлами
- адгезивные полимерные материалы для соединения с пластмассами.

ЦЕМЕНТЫ НА ВОДНОЙ ОСНОВЕ ДЛЯ ФИКСАЦИИ

К цементам на водной основе относятся цинк-фосфатный, цинк-поликарбоксилатный, стеклоиономерный и модифицированный полимерами стеклоиономерный цементы.

Цинк-фосфатные цементы

Цинк-фосфатный цемент один из первых цемента, появившихся в стоматологической практике, который широко используется и по настоящее время. Этот цемент представляют собой белый порошок, который смешивается с прозрачной жидкостью. Порошок в основном состоит из оксида цинка с добавлением около 10% оксида магния, жидкость представляет собой 45-64% фосфорную кислоту.

Форма выпуска

Порошок

Порошок обжигается при температуре выше 1000Т в течение нескольких часов для снижения его реактивности и обеспечения соответствующего рабочего времени и времени твердения цемента; материал, не прошедший обжига, затвердевал бы слишком быстро.

Оксид магния добавляется для придания цементу белого цвета, для придания порошку оксида цинка большей рыхлости, а также для повышения прочности цемента на сжатие. Другие оксиды (такие как оксид кремния и алюминия) добавлялись в небольших (до 5%) количествах для улучшения механических свойств затвердевшего материала и обеспечения ряда цветовых оттенков.

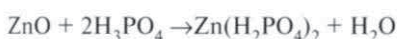
Некоторые составы содержат фториды (обычно в виде небольшого процента фторида олова), и в основном рекомендуются к применению в случаях, где особенно показано присутствию фторида, например, при фиксации ортодонтических приспособлений.

Жидкость

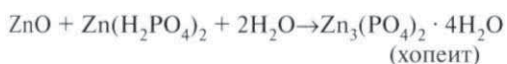
Жидкость буферизуется добавкой оксидов, присутствующих в порошке, и гидроксидом алюминия, которые служат для образования в ней фосфатов. Цинк является существенным элементом для реакции образования цемента, в результате реакции образуется аморфный фосфат цинка, в то время как алюминий снижает скорость реакции, гарантируя необходимую продолжительность рабочего времени цемента. Получение требуемого рабочего времени зависит также от соблюдения соотношения порошок-жидкость.

Реакция твердения

При смешивании оксида цинка с водным раствором фосфорной кислоты, поверхностный слой частиц порошка растворяется кислотой и сначала образуется кислый цинкфосфат:



За этим следует дальнейшая реакция, при которой, во второй фазе процесса, образуется гидратированный фосфат цинка:



Это вещество практически не растворимо и кристаллизуется с образованием фосфатной матрицы, которая связывает вместе не вступившие в реакцию частицы оксида цинка. Реакция слегка экзотермична, сопровождающаяся некоторой усадкой цемента.

Полагают, что присутствие алюминия в коммерческих марках цемента предотвращает процесс кристаллизации, образуя таким образом стеклянную матрицу в форме алюмо-фосфатного геля. Присутствие магния, также сдерживает кристаллизацию, т.к. присутствие этого элемента препятствует кристаллизации любого вида. Со временем все-таки может проходить некоторая кристаллизация с образованием кристаллов хопеита.

Несвязанная вода образует глобулы в цементе и делает его высокопроницаемым, поэтому высушенный материал пористый. Окончательная структура цемента — это частицы непрореагировавшего оксида цинка в матрице, состоящей из фосфатов цинка, магния и алюминия.

Свойства

Обобщая накопленный опыт применения цинк-фосфатного цемента, можно отметить, что этот фиксирующий материал являлся и является одним из широко используемых материалов, демонстрируя превосходные клинические результаты. Данный цемент имеет четко необходимое рабочее время и быстрое время твердения.

Рабочее время и время твердения

Рабочее время для большинства марок цинк-фосфатного цемента при его применении для фиксации обычно составляет около 3 — 6 минут. В зависимости от методики замешивания, время твердения может варьироваться от 3 до 14 минут.

В зависимости от назначения цемент замешивают или густой консистенции, если его применяют как прокладочный материал, или жидкой — когда цементом фиксируют несъемные зубные протезы.

Порошок и жидкость цемента смешивают, постепенно добавляя порошок в жидкость, сначала мелкими порциями, а затем порции увеличивают. В конце смешивания опять добавляют порошок мелкими порциями, чтобы быть спокойным, что консистенция смеси не станет гуще, чем требуется.

Увеличения рабочего времени и времени твердения можно достичь при смешивании порошка и жидкости на большей площади пластины. Это помогает отводить теплоту реакции, которая в противном случае ускоряет твердение цемента. Наоборот, быстрое введение всего количества порошка в жидкость уменьшит как рабочее время, так и время твердения. В результате будет получена густая смесь с низким показателем соотношения порошок-жидкость из-за того, что процесс твердения начнется слишком рано. Малое содержание порошка в смеси приведет к низкому качеству цемента. Применяя для смешивания охлажденную стеклянную пластину, можно увеличить рабочее время, одновременно сохраняя прежнее время твердения. Такая методика дает еще преимущество, заключающееся в том, что позволяет ввести в жидкость большее количество порошка, повышая тем самым прочность и снижая растворимость материала. Однако следует проявлять большую осторожность

при использовании этой методики смешивания, поскольку существует опасность попадания дополнительного количества воды в смесь с поверхности пластины либо из-за недостаточного ее высушивания, либо из-за конденсации на ней влаги. В обоих случаях рабочее время будет уменьшаться. Сочетание в методике смешивания цемента применения охлажденного стекла и дозированного процесса добавления порошка в жидкость гарантирует необходимое рабочее время. Процесс смешивания должен быть закончен за 60-90 секунд.

Время твердения можно увеличить с помощью так называемого способа *гашения жидкости*, при котором небольшое количество порошка добавляется в жидкость за минуту до начала основного процесса смешивания.

Консистенция пасты зависит от соотношения порошок-жидкость, и важно соблюдать точное соотношение этих компонентов, исходя из конкретного назначения цемента в клинике. Например, слишком низкое соотношение порошок-жидкость будет причиной получения непрочного и высоко растворимого материала с неприемлемо низким показателем pH. Необходимо иметь в виду, что иногда на практике трудно следовать рекомендациям производителя по оптимальному соотношению порошок-жидкость, поскольку существующие способы дозирования компонентов не очень точные. Следовательно, большинство стоматологов предпочитают вводить такое количество порошка в жидкость, чтобы получить консистенцию материала, соответствующую конкретному назначению его в клинике. Такое положение делает еще более важным принятый порядок действий и воспроизводимость процесса смешивания цемента.

Жидкость хранится в закрытом флаконе. Если флакон держать открытым, потеря воды в результате ее испарения понизит уровень pH жидкости, и она станет более концентрированной, что, как правило, приводит к замедлению процесса твердения. При мере испарения и потери воды фосфорная кислота начнет отделяться от раствора, и жидкость приобретет мутный вид. В этом случае, жидкость становится непригодной для применения.

При использовании цемента в качестве материала для фиксации важно не дозировать порошок и жидкость заранее, помещая их на стеклянную пластинку раньше, чем это необходимо, поскольку вода может испариться, и это замедлит реакцию твердения. Не следует также оставлять надолго смешанный материал, так как реакция твердения начинается практически сразу же после смешивания. Если пасту оставить на долгое время, ее вязкость может увеличиться до такой степени, что материал уже не будет обладать необходимой текучестью.

Биосовместимость

Свежая смесь цинк-фосфатного цемента имеет показатель pH в диапазоне 1,3-3,6. Этот низкий показатель может сохраняться в течение значительного времени и потребуются около 24 часов, чтобы pH достиг нейтрального уровня.

При помещении цемента на препарированный в значительной степени зуб низкий первоначальный уровень pH может вызвать воспалительную реакцию пульпы. Это особенно опасно, если есть подозрения вскрытия пульповой камеры даже на микроучастках. Следует помнить, что, чем смесь более текучая, тем ниже будет уровень pH, и тем дольше времени потребуются для достижения цементом нейтрального уровня pH.

Цинк-фосфатный цемент не обладает антибактериальными свойствами, это означает, что в сочетании с незначительной усадкой при твердении, он не обеспечивает идеального барьера для проникновения бактерий. Таким образом, чувствительность пульпы, связанная с применением этого материала, может быть обусловлена сочетанием таких свойств цемента, как усадка при твердении, отсутствие антибактериального действия и повышенной кислотностью в начальный момент помещения смеси, а не только одной кислотностью, как это принято считать.

Пациент может испытывать некоторые болезненные ощущения во время процесса цементирования. Они могут быть вызваны как низким уровнем pH цементной смеси, так и осмотическим давлением, вызываемым движением жидкости через дентинные канальцы. Как правило, такие ощущения носят временный характер и исчезают в течение нескольких часов. Наличие постоянного раздражения пульпы может быть вызвано применением слишком жидкой смеси цемента.

Процесс твердения цинк-фосфатного цемента требует значительного времени и в течение первых 24 часов наблюдается существенное выделение магния с небольшим количеством цинка. Какой биологический эффект могут оказать присутствие этих разных ионов на окружающие ткани, остается пока неизвестным.

Механические свойства

Механические свойства материала, как и все другие, находятся в тесной зависимости от соотношения порошок-жидкость в цементе. Прочность на сжатие может варьироваться от наименьшего показателя 40 МПа до 140 МПа. Между соотношением порошок-жидкость и прочностью на сжатие существует линейная зависимость.

В течение первых 10 минут проявляется быстрый рост прочности цемента, которая достигает величины

50% от конечной прочности. Затем она возрастает более медленными темпами, достигая конечного показателя примерно через 24 часа. Цемент чрезвычайно хрупок, о чем свидетельствует его очень низкий предел прочности на разрыв, находящийся в пределах 5-7 МПа. Модуль упругости приблизительно равен 12 ГПа, который близок к величине модуля упругости дентина.

Консистенция и толщина пленки фиксирующего материала

Для гарантии хорошей припасовки реставрации с помощью цинк-фосфатного цемента в качестве фиксирующего материала большое значение имеет способность цемента образовывать очень тонкую пленку.

После смешивания порошок частично растворяется в кислоте так, что конечный размер частиц порошка, оставшихся в структуре затвердевшего цемента, колеблется от 2 до 8 мкм. Поскольку смесь легко растекается, можно добиться толщины пленки менее 25 мкм. Это соответствует целям цементирования, но толщина слоя во многом зависит от применяемой методики смешивания.

Вязкость смеси с течением времени повышается весьма быстро. За пару минут вязкость может уже быть довольно высокой, хотя сам материал еще довольно «управляем». Тем не менее, не рекомендуется откладывать цементирование коронок, поскольку повышенная вязкость, а следовательно более густая смесь, может привести к существенному утолщению слоя цемента и, следовательно, к неудовлетворительной фиксации реставрации.

Растворимость

Важным показателем является растворимость цемента, особенно при его использовании в качестве материала для фиксации. Растворимость материала влияет на краевую проницаемость вокруг реставрации, коронки или вкладки, и приводит к проникновению бактерий. Это может вызвать как ослабление крепления реставрации, так и, что более вероятно, стимулировать возникновение вторичного кариеса.

В течение первых 24 часов после затвердевания цемент обладает высокой растворимостью в воде, потеря материала может колебаться в пределах от 0,04 до 3,3% (допустимый верхний предел 0,2%). После этого времени растворимость значительно понижается. В целом, уровень растворимости в значительной степени зависит от соотношения порошка к жидкости при смешивании цемента, и чем выше этот показатель, тем стабильнее цемент. По завершении конечной стадии затвердевания материал становится слабостой-

ким в воде, (сохранив способность к некоторому выделению ионов цинка и фосфатов), но остается восприимчивым к действию молочной кислоты. Поскольку до окончательного затвердевания проходит какое-то время, важно исключить чрезмерного воздействия на цемент ротовых жидкостей.

Фторидсодержащие цементы обладают свойством постоянного выделения фторидов в течение длительного времени. Поглощение фторидов окружающей эмали снижает вероятность ее деминерализации и особенно при использовании ортодонтических аппаратов.

Практическое применение

Чаще всего цинк-фосфатные цементы применяются в качестве материала для фиксации при цементировании металлических, металлокерамических коронок и мостовидных протезов, хотя его также используют в других целях, таких как фиксация ортодонтических аппаратов, а также в качестве материала для временных пломб.

Эти цементы демонстрируют ряд положительных качеств; они:

- легко смешиваются
- обладают четким (острым), хорошо определяемым твердением
- имеют достаточно высокую прочность на сжатие, которая позволяет выдерживать нагрузки, возникающие при конденсации амальгамы
- являются дешевым продуктом.

Легкость в работе или технологичность, а также их приемлемые свойства при креплении несъемных зубных протезов, сделали цинк-фосфатные цементы очень популярными материалами среди стоматологов-практиков на протяжении целого века.

Однако эти цементы имеют также и следующие недостатки:

- могут оказывать раздражающее действие на пульпу зуба из-за низкого уровня pH
- не обладают антибактериальным действием
- хрупкие
- не обладают адгезионными свойствами
- относительно растворимы в среде полости рта.

Эти факторы могут оказывать влияние на возникновение вторичного кариеса при фиксации литых конструкций зубных протезов.

Клиническое значение

Цинк-фосфатные цементы применялись более ста лет и, несмотря на их недостатки, ими будут пользоваться многие годы и в будущем для цементирования металлических и металлокерамических реставраций.

Цинк-ПОЛИКАРБОКСИЛАТНЫЕ цементы

Цинк-поликарбоксилатные цементы внедрены в стоматологическую практику в конце 60-х годов, после того, как у одного из стоматологов Манчестера появилась замечательная идея заменить фосфорную кислоту на одну из новых полимерных кислот, а именно, полиакриловую кислоту. Эти материалы быстро приобрели популярность в стоматологии, поскольку они стали первыми цементами, обладающими адгезией к эмали и дентину. Механизм адгезионного взаимодействия этих цементах такой же, как и у стеклоиономерных цементах (см. Главу 2.5).

Форма выпуска

Эти цементы выпускаются в виде белого порошка и прозрачной вязкой жидкости. Составляющие порошка — оксиды цинка и магния, а жидкость представляет собой 30-40% водный раствор полиакриловой кислоты.

Порошок

По составу порошок такой же как и у цинк-фосфатных цементах, содержащий оксид цинка и примерно 10% оксида магния или иногда оксида олова. Кроме того, в порошок могут быть другие добавки типа солей кремния, алюминия или висмута. Порошок обжигают при высокой температуре для регулирования скорости реакции твердения, а затем размалывают до получения частиц нужного размера. Некоторые марки также содержат фторид олова для придания цементу положительного свойства — высвобождения фторида. В составе порошка могут присутствовать пигменты для обеспечения различных цветовых оттенков.

Жидкость

Жидкость обычно является сополимером полиакриловой кислоты с другими ненасыщенными карбоновыми кислотами типа итаконовой и малеиновой. (Структуры полиакриловой и итаконовой кислот представлены в Главе 2.3). Молекулярная масса сополимера находится в пределах 30000 — 50000.

В современных составах кислота высушивается при температурах ниже нуля градусов, затем добавляется в порошок, жидким компонентом цемента в этом случае является дистиллированная вода. Такой метод был разработан для упрощения достижения точного соотношения между компонентами, раньше это было сделать трудно из-за высокой вязкости жидкости. Уровень pH регулировали добавлением гидроокиси натрия, а для управления реакцией твердения или отверждения в состав материала добавляется винная кислота.

Реакция отверждения

Основная реакция отверждения этих цементах заключается в реакции между оксидом цинка и ионизированным сополимером акриловой и итаконовой кислоты. После смешивания порошка и жидкости кислота воздействует на порошок и вызывает выделение из него ионов цинка. За этим следует образование поперечных связей (в виде мостичных связей в полисолевой матрице), также, как это происходит у стеклоиономерных цементах, за исключением того, что в этом случае цинк обеспечивает большее образование поперечных связей, чем кальций и алюминий, как показано на Рис. 3.6.1. Результат реакции — упрочненная структура, в которой непрореагировавшие частицы порошка скреплены матрицей полиакрилата цинка.

Свойства

Рабочее время и время затвердения

По сравнению с цинк-фосфатными цементами реакция твердения протекает быстро: необходимо проводить смешивание за 30-40 секунд, чтобы оставалось достаточное рабочее время.

Вязкость этих цементах не повышается столь быстро как у цинк-фосфатных цементах. Через пару минут перемешивания компонентов вязкость цинк-поликарбоксилатного цемента меньше вязкости цинк-фосфатного через то же время, хотя в начальный момент вязкость поликарбоксилатного цемента выше. Кроме того, смешанный свежий цинк-поликарбоксилатный цемент обладает свойством псевдопластичности, которое выражается в разжижении смеси под воздействием усилий сдвига при дополнительном смешивании. Это означает, что хотя материал кажется слишком густым, однако при помещении в полость рта и воздействии на него давления его текучесть вполне соответствует требованиям. Это свойство цемента не всегда учитывается врачами-стоматологами, которые, как правило, склонным к приготовлению более жидкой смеси путем снижения соотношения порошок-жидкость, ошибочно предполагая, что это придаст цементу повышенную текучесть; однако, поступая таким образом, врач значительно ухудшает свойства затвердевшего цемента.

В общем, чем выше соотношение порошок-жидкость или выше молекулярная масса сополимера, тем короче будет рабочее время. Для применения цемента в качестве фиксирующего материала рекомендуется соотношение порошок-жидкость 1,5:1 по весу, которое обеспечивает рабочее время при комнатной температуре в пределах 2,5-3,5 минуты, а время твердения при 37°C — в течение 6-9 минут.

Как и для цинк-фосфатных цементах, рабочее время поликарбоксилатных материалов можно можно

увеличить, используя охлажденную стеклянную пластину или порошок, хранящийся в холодильнике. Хранение в холодильнике жидкостей не рекомендуется, так как в их состав входит полиакриловая кислота, которая при охлаждении переходит в гелеобразное состояние за счет образования водородных связей.

Увеличение рабочего времени особенно полезно при использовании цинк-поликарбоксилатных цемента в качестве основы или подкладки под пломбу, когда соотношение порошок-жидкость в цементной смеси выше. Однако слишком короткое рабочее время цинк-поликарбоксилатных цемента является проблемой этих материалов. В недавних разработках этот недостаток удалось устранить за счет введения в состав цемента оптимального количества винной кислоты. Винная кислота улучшает качество цемента, удлиняя его рабочее время, при этом время твердения почти не изменяется.

Биосовместимость

Клиническими наблюдениями показано, что при контакте с твердыми тканями зуба или мягкими тканями полости рта, цинк-поликарбоксилатные цементы, несмотря на низкий уровень pH (в диапазоне 3-4) не вызывает столь выраженной реакции как это отмечается у цинк-фосфатных цемента. Возможно это связано с быстрым подъемом pH до нейтрального уровня в процессе твердения цемента и ограниченной способностью поликислоты проникать в дентин.

Исследованиями установлено, что, цинк-поликарбоксилатные цементы обладают некоторыми антибактериальными свойствами, что позволяет предположить, что этот цемент создаст более надежный барьер для проникновения бактерий, чем цинк-фосфатные цементы. К тому же, эта более высокая защитная способность цинк-поликарбоксилатных цемента от бактерий увеличивается их адгезионными свойствами.

Вероятно именно эти факторы скорее являются причиной отсутствия реакции пульпы на поликарбоксилатный цемент, чем более нейтральный уровень pH и повышенная молекулярная масса кислоты по сравнению с цинк-фосфатными цементами, в то же время эти же факторы могут давать снижение прочности цемента.

Часто в цементы вводится фторид олова, что обеспечивает высвобождение фторида и придает материалу противокариозные свойства в отношении прилежащих участков эмали и дентина.

Механические свойства

Прочность на сжатие полностью отвердевшего цемента, приготовленного в консистенции для фиксации,

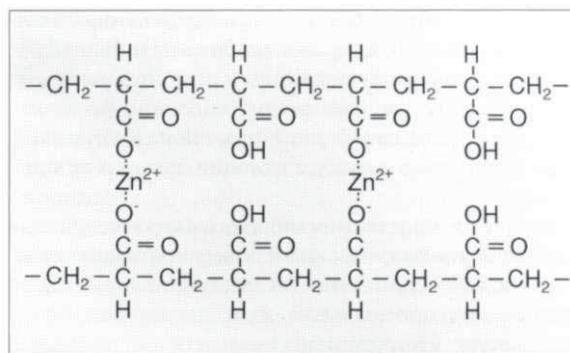


Рис. 3.6.1. Образование ионами цинка поперечных связей между карбоксильными группами полимерных цепей полиакриловой кислоты

находится в пределах 55-85 МПа. Она зависит от соотношения порошок-жидкость и несколько ниже, чем у цинк-фосфатных цемента. Прочность на растяжение несколько выше около 8-12 МПа. Модуль упругости около 4-6 ГПа, что почти вдвое ниже модуля упругости цинк-фосфатного цемента.

Как уже упоминалось ранее, цинк-поликарбоксилатные цементы затвердевают довольно быстро, и это отражается на суммарном времени, за которое они достигают своей максимальной прочности; за 1 час прочность цемента достигает 80% его конечной прочности. Лабораторные испытания показывают, что длительное хранение цемента в воде не оказывает неблагоприятного действия на его механические свойства.

Растворимость

Как показали измерения, растворимость цинк-поликарбоксилатных цемента в воде составляет 0,1-0,6% масс, присутствие в составе цемента фторида олова несколько увеличивает этот показатель.

Подобно цинк-фосфатным, эти цементы восприимчивы к кислотному воздействию, хотя клинические наблюдения свидетельствуют о том, что такое свойство не сказывается в достаточно серьезной степени, и цементы этого типа дают хорошие результаты в клинике. Различного рода неудачи в клинической практике, как правило, связаны с ошибками в приготовлении материала, и чаще всего по причине низкого соотношения порошок-жидкость, когда врач таким образом стремится увеличить рабочее время цемента.

Адгезия

Цинк-поликарбоксилатные цементы отличаются от цинк-фосфатных и цинк-оксид-эвгенольных цемента своей способностью к химической адгезии по отношению к эмали и дентину.

Механизм этого адгезионного соединения таков же как и у стеклоиономерных цементах (см. Главу 2.3). Качество соединения таково, что оно сохраняется в условиях *in vivo* и превосходит когезионную прочность цемента, однако ограничивается недостаточной прочностью цемента при растяжении, которая не превышает 7-8 МПа.

Получение соединения цинк-поликарбоксилатного цемента с металлическими поверхностями вполне возможно, особенно когда имеют дело с литыми металлическими протезами. В этом соединении опять присутствует адгезионный механизм химического ионного взаимодействия с поверхностью металла.

Адгезия цемента к золотым сплавам очень невысока, обычно такое соединение разрушается по поверхности раздела из-за весьма инертной природы поверхности золотых сплавов. Обычно улучшение соединения, хотя и незначительное, достигается с помощью предварительной пескоструйной или другой абразивной обработки поверхности сплава, что позволит создать соединение за счет механической адгезии.

В соединении с неблагородными сплавами цемент дает наилучшую прочность соединения, (при испытаниях адгезионной прочности в этих соединениях отмечали рост количества когезионного разрушения), и, вероятно, это связано наличием на поверхности сплавов оксидного слоя, который является поставщиком необходимых ионов металла. Прочность соединений не особенно высокая из-за низкой когезионной прочности самих цинк-поликарбоксилатных цементах.

Применение

Цинк-поликарбоксилатные цементы могут быть использованы для фиксации металлокерамических или цельнокерамических протезов на упрочненном каркасе, а также для фиксации ортодонтических аппаратов. Цементы обладают следующими преимуществами:

- Соединяются как с эмалью и дентином, так и с некоторыми металлическими литыми реставрациями.
- Обладают слабым раздражающим действием. По прочности, растворимости и толщине пленки для фиксации сравнимы с цинк-фосфатным цементом.
- Обладают антибактериальным действием.

В тоже время цементы имеют и недостатки, в числе которых можно отметить следующие:

- Свойства цемента очень зависят от методики работы с ним. Короткое рабочее время и длительное время отверждения.

- Необходимо выполнение методики работы с материалом для обеспечения адгезионной связи.
- Ограниченное время для удаления излишков цемента и трудности при их удалении

Если к удалению излишков материала приступают слишком рано, а материал все еще находится в не отвержденном эластичном состоянии, может нарушиться краевая герметичность, в то же время, если отложить эту процедуру на долгое время, то удалить излишки цемента будет очень трудно из-за прочного их соединения с эмалью зуба.

В целом, несмотря на способность этой группы цементах к высвобождению фторида, большинство врачей-стоматологов предпочитают использовать цинк-фосфатный или стеклоиономерный цементы. Они полагают, что большой разницы между этими материалами не существует, что подтверждается и лабораторными исследованиями, а если она и имеется, то принято считать, что работать с цинк-фосфатными и стеклоиономерными цементами гораздо проще чем с цинк-поликарбоксилатным.

Клиническое значение

Цинк-поликарбоксилатные цементы обладают адгезией к эмали и дентину, и в этом их преимущество по сравнению цинк-фосфатными цементами. Тем не менее, эти цементы не столь широко используются как другие цементы на водной основе.

Традиционные стеклоиономерные и модифицированные полимерами стеклоиономерные цементы для фиксации

Хотя многие свойства стеклоиономерных цементах для фиксации, и в частности, высвобождение фторида и адгезионная способность к эмали и дентину, такие же, как и у пломбировочного материала, описанного в главе 2.3, некоторые требования, предъявляемые к ним, отличаются. Например, так как зазор между реставрацией и тканями зуба колеблется в пределах 20-50 мкм, очень важно, чтобы фиксирующий цемент обладал свойствами образовывать тонкую пленку. Для этого частицы стеклянного порошка должны быть меньшего размера, чем в наполнителях для пломбировочных материалов. Так как изменение размера частиц стеклянного порошка влияет на рабочие характеристики и время отверждения цемента.

составы порошка и жидкости в цементах для фиксации должны отличаться от соответствующих составов в цементах для пломбирования для того, чтобы получить оптимальные свойства фиксирующего материала. Это также означает, что недопустимо применять для фиксации пломбировочный стеклоиномерный цемент, изменяя его реологические свойства снижением соотношения порошок-жидкость.

Удлиненное рабочее время обеспечивает большую текучесть материала и улучшает качество фиксации коронки или другого протеза. Однако, как только материал начинает затвердевать, его вязкость увеличивается и соответственно он перестает течь. Таким образом, чрезвычайно важно, чтобы смешивание цемента и фиксация коронки завершались в течение 2 — 2,5 минут, так как после этого времени материал становится жестким, а толщина пленки увеличивается. Выбор материала с коротким или удлиненным рабочим временем зависит от предпочтений врача и опыта его работы с стеклоиномерными цементами.

Некоторые вновь разработанные модификации стеклоиномерных цемента, как полагают, не нуждаются в защитном покрытии поверхности благодаря более высокой скорости отверждения. Показатель растворимости цемента, измеренный через 7 минут по количеству перешедших в водный раствор компонентов, снижался приблизительно с 2% для обычных стеклоиномерных цемента до 1% для цемента, затворяемых водой. Этот показатель мог достигать даже меньших значений для цемента на основе малеиновой кислоты. Хотя все-таки желательно применять защиту цемента в начальный период, т.к. проблема кислотной эрозии для этих материалов сохраняет свою актуальность. В любом случае для этих материалов требуется некоторое время для полного окончательного отверждения.

Самое лучшее применять цементы, специально предназначенные для фиксации, т.к. изменяя соотношение порошок-жидкость в стеклоиномерном материале для пломбирования для изменения рабочего времени, времени отверждения и толщины пленки, можно только ухудшить его свойства.

У различных модификаций цемента для фиксации меняются не только их рабочие характеристики, но также и показатели физических и механических свойств. В *Таблице 3.6.2* приведены показатели свойств двух марок цемента для фиксации.

Как видно по показателям механических свойств, Aqua-Cem (Dentsply Ltd) имеет более низкую жесткость (что, по-видимому, объясняет более высокие показатели диаметральной прочности и прочности при изгибе для этого цемента), но при этом понижаются показатели прочности при сжатии и увеличивается ползучесть. Ketac-Cem (3M ESPE) более хрупок,

чем Aqua-Cem. В обоих случаях материалы обладают небольшой трещиностойкостью, и им необходима надежная опора на окружающие ткани. Клинически было замечено, что с мягких тканей легче удалить Ketac-Cem, чем Aqua-Cem. Возможно, так как первый цемент становится хрупким сразу после его нанесения.

Сравнительно недавно появились фиксирующие материалы на основе модифицированных полимерами стеклоиномерных цемента. Они обладают всем спектром преимуществ, уже рассмотренных в отношении пломбировочных и прокладочных цемента этого класса. Низкая растворимость и высокая адгезия к эмали и дентину этих материалов обеспечивают качественную и продолжительную герметичность при фиксации несъемных протезов. Основное отличие этих цемента от цемента, предназначенных для пломбирования и прокладок, заключается в том, что они имеют дополнительный химический механизм отверждения (в отсутствии светового облучения, в темноте), т.к. не всегда можно произвести отверждение светом фиксирующего материала. Ниже приводятся примеры имеющихся в продаже материалов:

Продукция	Производитель
PROTEC-CEM	Ivoclar-Vivadent, Шаан, Лихтенштейн
RelyX-LUTING CEMENT	3M Dental, Сент-Пол, США
FUJI PLUS	GC International Corp, Токио, Япония

Эти цементы рекомендованы для применения с литыми металлическими коронками, мостовидными протезами и вкладками, металлокерамическими и цельнокерамическими коронками с упрочненным каркасом.

Вначале применения стеклоиномерных цемента для фиксации появилось несколько сообщений о повышенной чувствительности зубов после установки протезов. Однако в настоящее время имеются подтверждения того, что количество таких случаев не превышает числа пациентов, которым фиксировали протезы цинк-фосфатным цементом. В остальном не выявлено существенной разницы при фиксации этими цементами коронок и мостовидных протезов.

В литературе имеется небольшое число публикаций о результатах клинического применения модифицированных полимерами стеклоиномерных цемента для фиксации. Были сообщения о гигроскопическом расширении этих материалов, которое с одной стороны может способствовать уменьшению зазора вокруг пломб полостей V класса, а с другой — приводить к разрушению цельнокерами-

Таблица 3.6.2 Физические и механические свойства двух стеклоиономерных цемента для фиксации

	<i>Aqua-Cem (De Tray)</i>	<i>Ketac-Cem (ESPE)</i>
Рентгеноконтрастность	Не обладает	Не обладает
Растворимость в воде (%)		
7 минут	0,90	1,00
1 час	0,46	0,40
Растворимость в молочной кислоте (%)		
Прочность на сжатие через 24 часа (МПа)	82	105
Диаметральная прочность на разрыв через 24 часа (МПа)		
Прочность на изгиб через 24 часа (МПа)	7,6	5,3
Прочность на изгиб через 24 часа (МПа)	15,2	4,1
Показатель ползучести через 24 часа		
Показатель ползучести через 24 часа	1,37	0,63

ческих коронок. Проблема приобретает еще большую серьезность, когда эти материалы используют в качестве восстановления сильно разрушенной коронки зуба, т.е. создания культи под искусственную коронку. Металлические штифты с неудовлетворительной механической ретенцией можно прочно укрепить стеклоиономерными цементами, модифицированными полимерами. Однако, клиницистам следует помнить, что если этот штифт в дальнейшем нужно будет удалить, сделать это будет очень трудно.

Клиническое значение

Стеклоиономерные цементы для фиксации зарекомендовали себя надежной альтернативой цинк-фосфатному цементу, особенно для цельнокерамических протезов. Существует мнение, что применение модифицированных полимерами стеклоиономерных цемента для фиксации цельнокерамических реставраций имеет некоторые противопоказания, по крайней мере до того времени, когда появится большее количество положительных результатов клинических наблюдений фиксации несъемных протезов этими материалами.

СОЕДИНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С КЕРАМИКОЙ

В недалеком прошлом цельнокерамические реставрации фиксировали только с помощью традиционных цемента, таких как цинк-фосфатный, цинк-поликарбоксилатный и стеклоиономерный цементы. Тогда прочность таких протезов под воздействием жевательных нагрузок зависела от прочности керамического каркаса. Ситуация коренным образом изменилась с появлением методов крепления керамики с помощью полимерных материалов. Как и в случае зубной эмали, полимеры не обладают химическим сродством к керамике для создания адгезионного соединения с ней. Непосредственное адгезионное соединение керамики с эмалью зуба с помощью полимерного композита стало возможным лишь в 1983 году в результате разработки и внедрения метода травления стоматологической керамики фтористоводородной кислотой, который был предложен Нотт для фиксации виниров. Создание исключительно надежного и механически прочного восстановления как передних, так и жевательных зубов стало возможным благодаря оптимальному сочетанию многих составляющих новой системы: адгезивности полимера к протравленной фосфорной кислотой эмали; способности специальных адгезивов соединяться с дентином; способности полимерных материалов соединяться с керамикой, обработанной фтористоводородной кислотой и силаном, и создания керамики с повышенной прочностью и ударной вязкостью (Рис. 3.6.2). Адгезионное соединение обладает способностью устранять дефекты поверхности, на которую

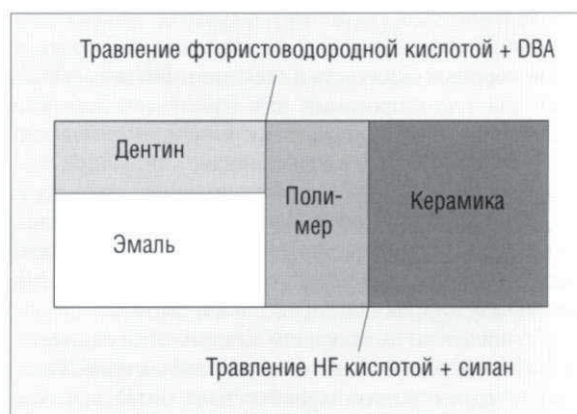


Рис. 3.6.2. Схема поверхности раздела при адгезионной фиксации керамической вкладки. DBA - адгезив для дентина; HF - фтористоводородная кислота

наносится адгезив, при этом образуется переходный слой поверхности раздела с более высокой прочностью при разрушении. Для керамики это особенно важно, т.к. характеристики керамики под действием нагрузок в значительной степени зависят от прочности соединения со структурой зуба. Для обеспечения прочного химического соединения между полимерным композитным материалом для фиксации и керамикой применяется специальное связывающее вещество — аппрет. А это значит, что соединение полимерного материала с керамикой основано на результате травления керамики кислотой, которое создает микромеханическую ретенционную поверхность для аппрета, и на образовании химической адгезионной связи аппрета с протравленной поверхностью керамики.

Травление фтористоводородной (плавиковой) кислотой

Внутренняя поверхность керамических протезов, при их изготовлении на огнеупорных зуботехнических штампах, обладает определенной шероховатостью после пескоструйной обработки, применяемой для удаления остатков огнеупорного формовочного материала. Травление фтористоводородной кислотой этой керамической поверхности, особенно такой как полевошпатная керамика, упрочненная лейцитом, еще более усиливает шероховатость поверхности за счет избирательного протравливания либо кристаллической фазы лейцита, либо фазы полевошпатного стекла. В качестве примера на Рис. 3.6.3 показано изображение неоднородной поверхности упрочненной лейцитом керамики, полученное с помощью метода обратного рассеяния под растровым электронным микроскопом. Такую гетерогенность поверхности можно использовать путем избирательного травления того или другого компонента керамики фтористоводородной кислотой. Результат этого травления представлен на Рис. 3.6.4, демонстрирующим большие возможности для микромеханического соединения поверхности керамики в результате удаления фазы лейцита. Полимер способен проникать в эти микроскопические пространства и создавать очень прочное соединение.

При необходимости восстановления частично разрушившейся керамической реставрации в полости рта, поверхность керамики должна быть предварительно протравлена *in situ* раствором фтористоводородной кислоты для создания микромеханической ретенции. Следует отметить, что алмазным бором невозможно создать столь эффективную степень шероховатости, как этого можно достичь с использованием фтористоводородной кислоты. Однако ее применение в полости рта требует большой осторожности

в виду высокой токсичности кислоты. Для травления также могут применяться подкисленные фосфорнокислые фторидные гели, хотя длительное по времени травление недопустимо. Фосфорная кислота для этих целей не пригодна, так как керамика высоко устойчива к воздействию этой кислоты, хотя ее можно применять в качестве эффективного средства для очищения поверхности.

Врач-стоматолог, решивший проводить травление керамики в полости рта с использованием фтористоводородной кислоты, должен быть осведомлен о следующем:

- Фтористоводородная кислота является высокотоксичным веществом и требует крайне осторожного обращения.

По завершении травления кислота должна быть полностью нейтрализована. Если это не сделано, кислота может протравливать и разрушать ткани полости рта и в более отдаленные сроки.

Гель фтористоводородной кислоты имеет тенденцию сползать с поверхности таким образом, что краевые области, особенно у виниров, могут быть не полностью протравлены. Это может привести к нарушениям краевой герметичности фиксации и сколу керамики.

Повреждение травящим веществом лабиально-десневого края винира может привести к накоплению в этом месте зубных отложений, воспалению десны и вторичному кариесу.

Связывающие вещества или агенты на основе силана - силановые аппреты

Проблему несовместимости двух материалов очень часто можно решать путем использования третьего материала, обладающего промежуточными свойствами. Пластмассы не обладают способностью химического соединения с керамической поверхностью, и в тоже время, приграничная поверхность между пластмассой и керамикой должна выдерживать напряжения, вызванные полимеризационной усадкой. Для преодоления этой проблемы может применяться специальное связывающее вещество — аппрет (см. Главу 1.10) и в частности, силановое соединение — γ -метакрилоксипропилтриметоксилан (γ -МПТС). Детальное описание механизма его действия приводится в Главе 2.2.

При фиксации керамических реставраций полимерными адгезивами врачу-стоматологу следует провести обработку силаном поверхность керамики. Большое значение при этом имеет метод нанесе-

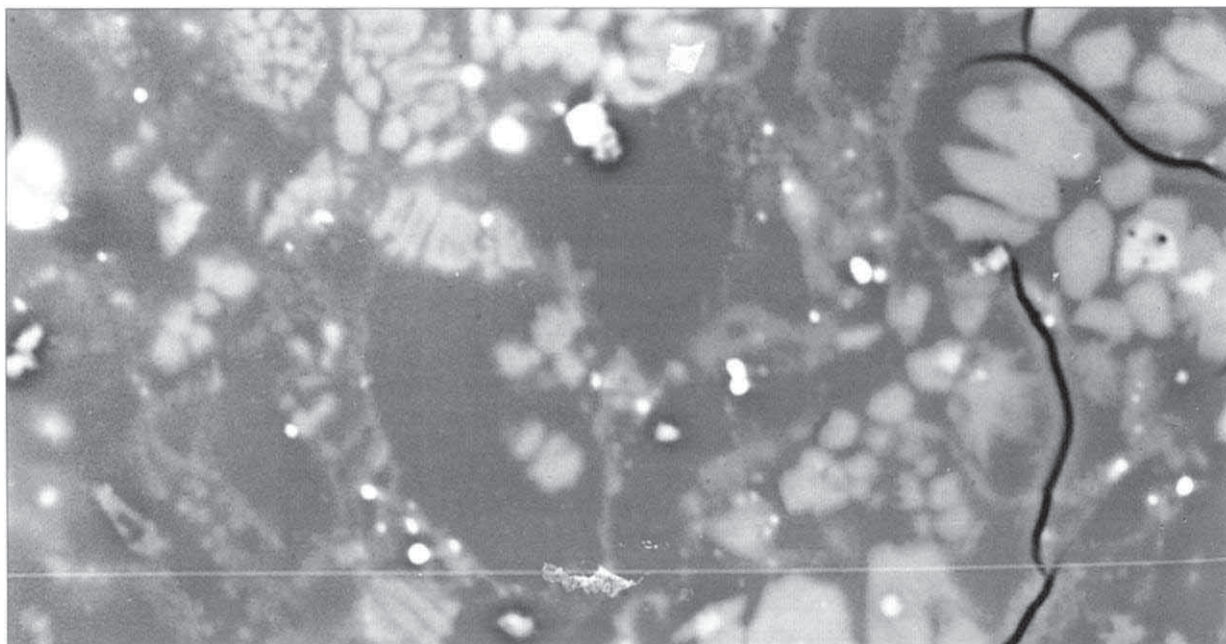


Рис. 3.6.3. Изображение поверхности лейцитной керамики в растровом электронном микроскопе. Серые участки — полевошпатовое стекло, а более светлые — кристаллы лейцита

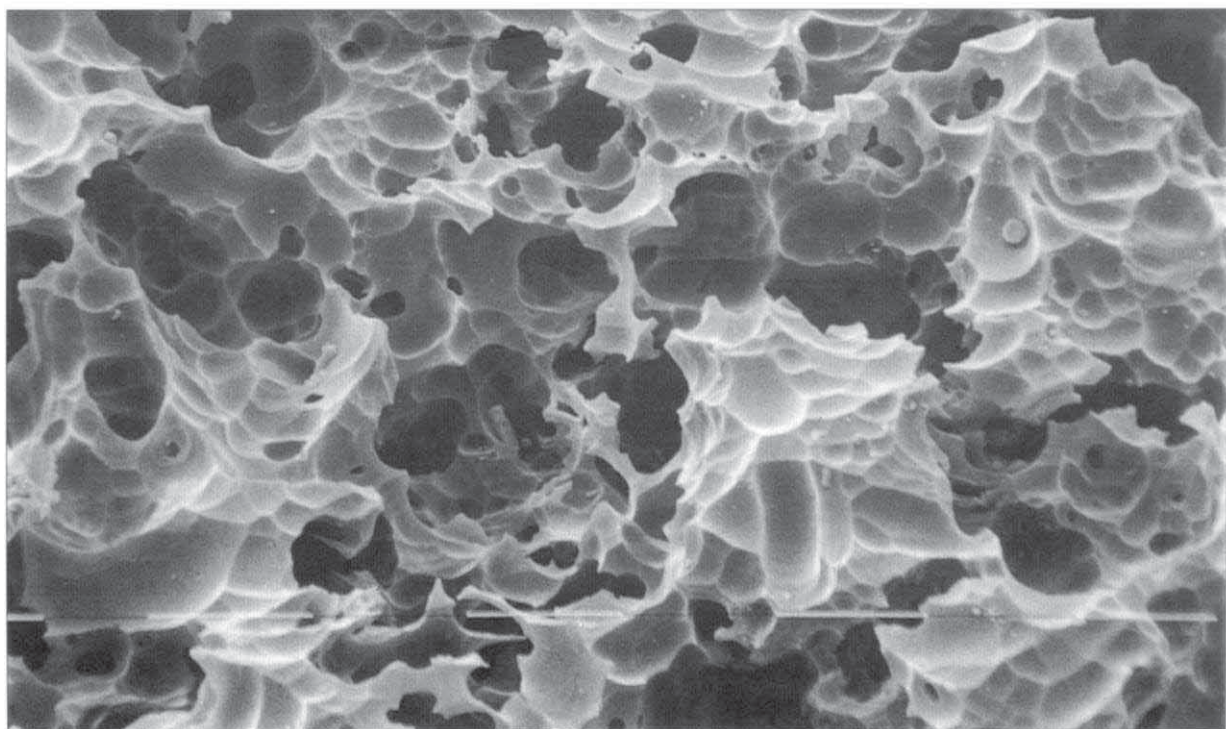


Рис. 3.6.4. Поверхность упрочненной лейцитом керамики под растровым электронным микроскопом после ее травления фтористоводородной кислотой. Протравленная микрошероховатая поверхность — результат более быстрого растворения во фтористоводородной кислоте лейцита, чем стеклянной матрицы

ния силана на поверхность керамики. В то время, как в идеальном случае для замещения на поверхности керамики силанольных групп $\text{Si} - \text{OH}$ на метакрилатные группы требуется нанесение на поверхность только одного монослоя силана, в реальных условиях получается значительно более толстый слой. В действительности образуется *промежуточная фаза*, состоящая из множества слоев силана, содержащих большое количество олигомеров, которые прочно соединяются с керамической поверхностью или пластмассой (Рис. 3.6.5). Это может нарушить гидролитическую стабильность соединения керамика-пластмасса. Для разрешения этой проблемы требуется просто тщательно промыть поверхности обработанной силаном керамики с целью удаления слабо связанных олигомеров. Такая обработка позволяет создать гидролитически устойчивое соединение с более высокой прочностью по сравнению с тем, когда силан просто наносят на поверхность и дают высохнуть.

Большинство наборов полимерных материалов для фиксации (полимерных цементах) в настоящее время поставляются вместе с силановым агентом или аппретом, который следует наносить непосредственно на очищенную внутреннюю поверхность виниров или вкладок, изготовленных в зуботехнической лаборатории, или использовать их для починки керамических реставраций.

До нанесения силана необходимо тщательно очистить керамические поверхности изопропиловым

спиртом, ацетоном или фосфорной кислотой после примерки их во рту. Это необходимо сделать для удаления любых поверхностных загрязнений, включая слюну, которые помешали бы аппликации силанового связывающего агента.

Для некоторых силанов рекомендуется добавление фосфорной кислоты для того, чтобы прошел его гидролиз до нанесения на внутреннюю поверхность протеза (Рис.3.6.6). Большинство же аппретов изготавливаются из разбавленного раствора активированного силана в этиловом спирте. В этих случаях нет необходимости добавления раствора фосфорной кислоты, т.к. силан находится уже в гидролизованном состоянии, хотя это ограничивает срок хранения силанового аппрета.

Полимерные цементы

Полимерные цементы — самые важные составляющие системы, обеспечивающей связь между обработанной силаном керамикой и структурой препарированного зуба. Для соответствия эстетическим требованиям восстановления зубов керамическими винирами лучше всего применять для их фиксации полимерные материалы, обладающие превосходной эстетикой и прочностью. Полимерные материалы для фиксации представляют собой слабо наполненные композиты с небольшим размером частиц наполнителя для гарантии получения тонкой фиксирующей пленки. Эти

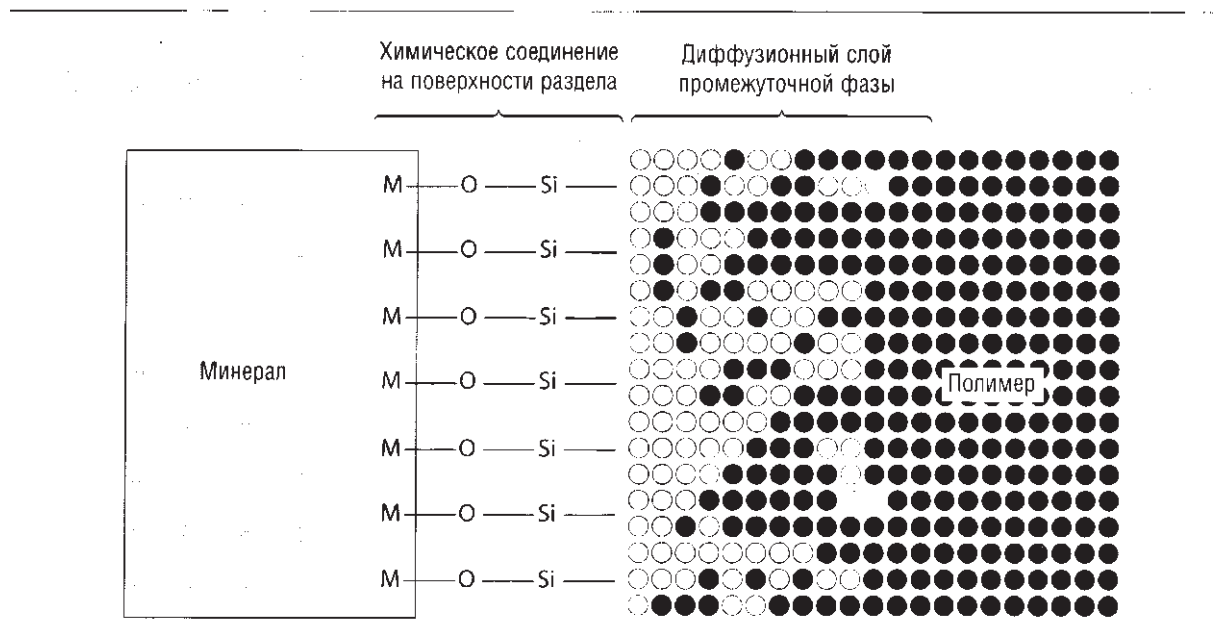


Рис. 3.6.5. Межфазный слой между стеклом и полимером, образованный нанесением силанового аппрета. (Модификация рисунка Chiang C, Koenig JL (1982) J Polym Sci: Polym Phys Ed 20: 2135 - 2143)

композиты выпускаются в широком ассортименте цветовых оттенков и полупрозрачности, обеспечивая высокую эстетичность по краям реставрации.

Если первые виды полимерных цемента отверждали только видимым светом, то в настоящее время четко прослеживается тенденция применения как светоотверждаемых композиций, так и материалов с двойным механизмом отверждения. Это расширяет возможности применения полимерных материалов для фиксации не только виниров, но и вкладок. Данное положение связано с тем, что отверждаемые видимым светом композиты не затвердевают соответствующим образом при их применении для фиксации больших вкладок, поскольку свет не проникает на всю глубину вкладки. Подобным образом переход к использованию полимерных материалов для фиксации цельнокерамических коронок требует применения полимерных композитов двойного отверждения для гарантии полноты полимеризации фиксирующего материала.

Продукт	Производитель
Calibra	Dentsply, Констанц, Германия
Compolute	ESPE, Зеефельд, Германия
Nexus	Kerr UK Ltd, Peterborough, Великобритания
Variolink	Ivoclar-Vivadent, Шаан, Лихтенштейн

Клиническое значение

Возможность соединения полимерных адгезивов с керамикой путем обработки поверхности фтористоводородной кислотой и силановым аппретом расширила применение керамики в восстановительной стоматологии.

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ФИКСАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОТЕЗОВ

Способность соединения полимеров с металлами вызывает растущий интерес, поскольку создаются условия для дальнейшего расширения использования такой возможности, и в частности для решения следующих клинических задач:

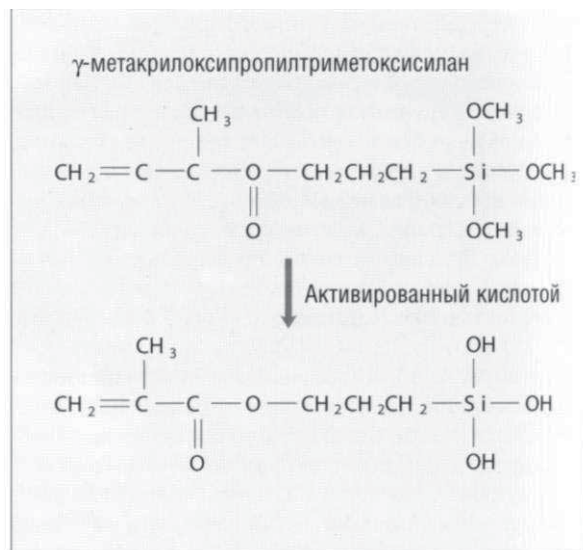


Рис. 3.6.6. Воздействие кислотой для активирования силана

- применение металлопластмассовых конструкций зубных протезов вместо металлокерамических, особенно для протезов, опирающихся на имплантаты;
- фиксация при минимальном препарировании зубов для мостовидных протезов;
- фиксация обычных коронок и мостовидных протезов с трудными условиями для их ретенции;
- починка и устранения дефектов керамической облицовки металлокерамических протезов в полости рта.

Для выполнения первых трех задач требуется адгезивная адгезия пластмассы к конкретному сплаву, тогда как в последнем случае может быть использован любой сплав, даже неизвестного состава. Все случаи непростые, поэтому созданы многочисленные новые полимерные адгезивы и способы обработки поверхности.

В целях улучшения прочности соединения между металлом и полимером разработано множество различных подходов. Первоначально создавались макроретенционные пункты, но постепенно на смену этому методу пришли технологии, в основе которых использованы адгезивные свойства полимеров на основе микромеханической и/или химической адгезии. Химического соединения можно достичь с помощью полимерного адгезива, имеющего функциональные группы, способные непосредственно взаимодействовать с металлом. Другой подход заключается в применении стимуляторов (промоторов) адгезии типа покрытия поверхностей оксидом кремния, лужения, нанесением химических покрытий трением и нанесением на металл праймеров или

подслоев, которые были разработаны для улучшения соединения между металлом и традиционно применяющимися пластмассами на основе Бис-ГМА и УДМА. Кроме того, методы обработки поверхностей не одинаковы для драгоценных металлов и неблагородных металлических сплавов, что вносит дополнительные трудности в решение проблемы соединения металлов и пластмасс.

Макромеханическая адгезия

Начиная с 40-х годов XX века для облицовки кобальт-хромовых частичных протезов применяли пластмассу. В то время использовалась полиметилметакрилатная пластмасса, которая фиксировалась к металлическому каркасу посредством механической ретенции. Однако из-за большой полимеризационной усадки не удавалось получить плотного соединения пластмассы с металлами, так как образовывались микротрещины, отмечалось изменение цвета пластмасс, ослабление прочностных свойств соединения и полное его разрушение. Многие из этих проблем были решены с появлением металлокерамических протезов в 60-х годах. Интерес к применению пластмасс в качестве облицовочного материала для металлических каркасов зубных протезов вновь возник в 80-х годах, что совпало с выпуском к этому времени более совершенных композитных пластмасс. Однако адгезионная связь и в эти годы все еще обеспечивалась механической ретенцией.

В 1973 году стоматолог Rochette одним из первых сообщил об использовании металлической шины, которую он укрепил на протравленной эмали зубов с помощью пластмассы. Эта шина представляла собой тонкую перфорированную металлическую отливку, которая закреплялась на зубах с помощью акриловой пластмассы холодного отверждения. Она предназначалась для иммобилизации подвижных нижних резцов, вызванных прогрессирующей утратой костной ткани. Отмечая в дальнейшем успешную ретенцию зубов фиксирующими шинами, ему однажды пришлось удалить у пациента один из резцов и тогда у него возникла идея фиксировать искусственную коронку зуба на шине для замещения образовавшегося дефекта. Так появилась альтернатива для восстановления отсутствующего зуба при минимальном препарировании опорных зубов. По мере улучшения технологии производства пластмасс этот подход в протезировании зубов был подробно изучен и развит другими специалистами. Одним из недостатков предложенного Rochette метода было наличие небольших перфораций на шине для ее укрепления на эмали опорных зубов. Фиксирующая пластмасса изнашивалась, что ослабляло прочность ее соединения с металлической

опорой на относительно малой площади. Не помогали улучшить это соединение и другие лабораторные методы создания макроретенций на металлической части протеза.

Микромеханическая адгезия

Недостатки, связанные с нанесением полимерного материала на металлическую поверхность с макроретенционными захватами, частично были преодолены в начале 80-х годов, когда был разработан оригинальный метод обработки Ni-Cr сплавов. При использовании этого метода вся контактная поверхность металлического каркаса в результате электролитической обработки или травления кислотным гелем могла обеспечивать микромеханическое соединение с полимерным материалом для фиксации. Причем подобной обработке поддавались только Ni-Cr и Co-Cr сплавы, имеющие эвтектическую структуру (Рис. 3.6.7), хотя для металлокерамических протезов чаще применяют Ni-Cr, чем Co-Cr из-за большей сложности наплавления керамики на последний. В результате процесса травления сплава удаляется одна из фаз, и на его поверхности образуется множество углублений и бороздок (Рис. 3.6.8), которые обеспечивают прочное микромеханическое соединение с композитным фиксирующим материалом. Композитный материал соединяет всю площадь металлического каркаса с протравленной эмалью, и металл

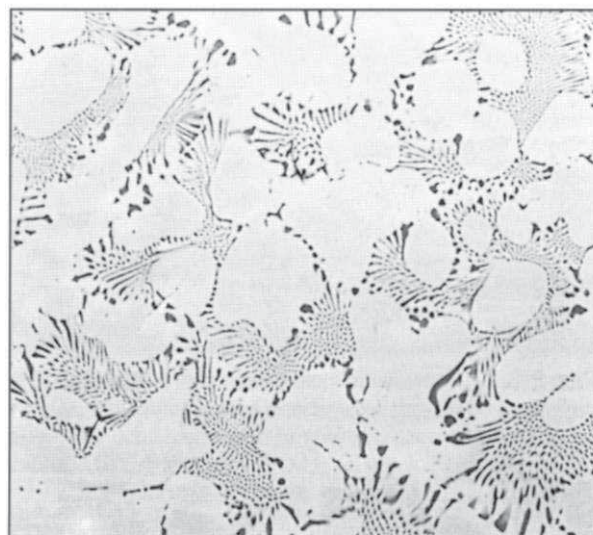


Рис. 3.6.7. Отображение эвтектической микроструктуры никелево-хромового сплава под сканирующим электронным микроскопом, полученное методом обратного рассеянного отображения

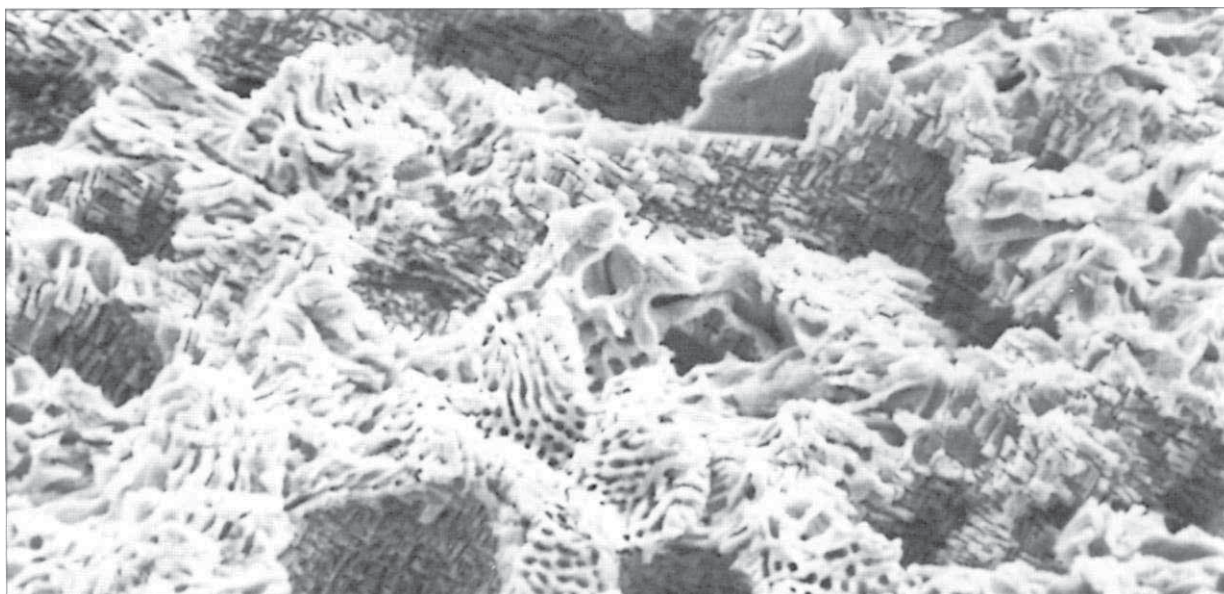


Рис. 3.6.8. Поверхность никель-хромового сплава после обработки травящим гелем под сканирующим электронным микроскопом

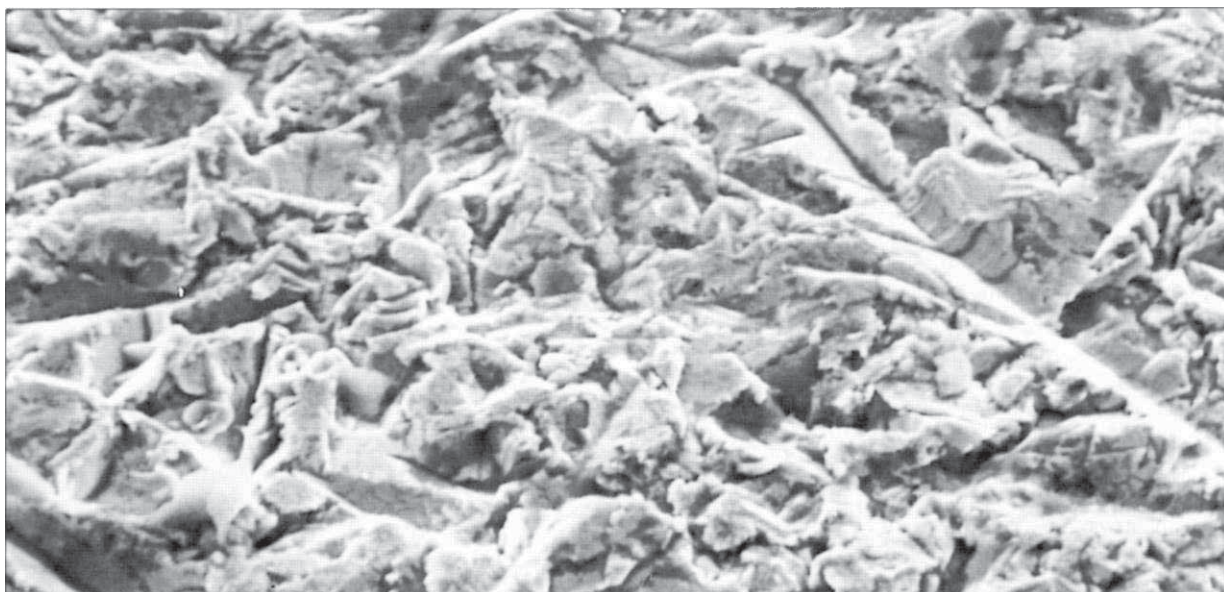


Рис. 3.6.9. Поверхность никель-хромового сплава под сканирующим электронным микроскопом после его пескоструйной обработки порошком оксида алюминия

защищает подлежащую пластмассу. Минимальная толщина металлического каркаса может быть около 0,3 мм. Его отливают непосредственно на огнеупорной модели после удаления воска, и в результате получают хорошее прилегание протеза. Мостовидные протезы, изготовленные с применением метода электролитического травления были названы *мосто-*

видными протезами Мэрилэнд. По мере внедрения других методов соединения пластмасса-металл в настоящее время их называют как «мостовидные протезы на полимерной основе» или «мостовидные протезы при минимальном препарировании».

Поскольку электролитическое травление требует высокого профессионализма и специального оборудо-

дования, из двух упомянутых выше методов наибольшее распространение получило травление гелем. Гель — высококонцентрированный раствор фтористоводородной кислоты, которая очень токсична и требует очень осторожного обращения.

Основные преимущества мостовидных протезов, фиксированных с помощью полимерных материалов являются следующие:

- минимальное препарирование эмали, не требующее применения местной анестезии
- минимальное препарирование зуба сохраняет возможность применения традиционно используемых методов протезирования
- предотвращается воспаление пульпы, так как дентин при обработке зуба остается интактным
- Недостатки этого вида протезирования включают:
- высокая частота расцементирования протезов
- изменения цвета переднего опорного зуба в результате просвечивания металлического каркаса
- применяется только с никель-хромовыми сплавами.

Проблемы эстетичности протеза можно решать путем использования окрашенных непрозрачных полимерных композитов для фиксации. Однако уменьшить число случаев отсоединения протеза довольно сложно и для этого требуется улучшение металлической конструкции протеза и свойств выпускаемых пластмасс.

Для крепления протезов требуется значительная площадь интактной эмали опорных зубов. Поэтому невысокие коронки зубов, малая площадь поверхности эмали и ее врожденные дефекты не позволяют создать надежную фиксацию металлических конструкций полимерными материалами. Поэтому в таких случаях данный метод протезирования применять противопоказано, а обычные конструкции мостовидных протезов могут оказаться более надежными.

Полимерные композиты для фиксации очень похожи на композиты для пломбирования или восстановления зубов, содержащие Бис-ГМА или УДМА и стеклонаполнитель. Отличаются они тем, что фиксирующие материалы всегда являются системой типа паста-паста химического или двойного отверждения, поскольку отверждение светом невозможно из-за перекрытия его металлом. Размер частиц наполнителя в материалах для фиксации составляет менее 20 мкм для того, чтобы толщина пленки полимерного цемента была как можно меньше. Для предотвращения просвечивания металла можно применять замутнители, например, оксид титана.

Некоторые клиницисты неохотно применяют никелевые сплавы, так как никель известен как аллерген. Кроме того, ряд сплавов содержат бериллий, ко-

торый в свободном состоянии является сильно токсичным веществом. Бериллий обычно добавляется для улучшения жидкотекучести никель-хромового сплава и обеспечения высококлассной эвтектической структуры для эффективного травления. Однако, он может выделяться при шлифовании и полировании отливок, и зубные техники подвергаются большему риску, чем врачи-стоматологи и пациенты. В этой связи во многих зуботехнических лабораториях используются сплавы, не содержащие бериллия, которые плохо поддаются травлению кислотой.

Другим ограничением применения рассматриваемого вида протезирования зубов является невозможность травления драгоценных сплавов, т.к. эти металлы имеют довольно гомогенную микроструктуру. Следовательно для таких сплавов невозможно применять методику травления, которая необходима для адгезионной фиксации драгоценных сплавов полимерными материалами.

Полимерные материалы для химического метода фиксации

Во многих зуботехнических лабораториях никель-хромовые сплавы имеют ограниченное применение из-за наличия в них бериллия, а также из-за необходимости проведения процесса травления сплава. В тоже время без такой предварительной обработки поверхности невозможно добиться хорошей адгезии к сплаву полимерных материалов на основе таких олигомеров как Бис-ГМА и УДМА, так как их соединение с металлами основано на принципах микромеханической и физической адгезии. А в таком случае соединение легко разрушается гидролитическим действием, при котором вода адсорбированная металлической поверхностью замещает полимер. Пескоструйная обработка сплавов благородных металлов порошком оксида алюминия с размером частиц 50 мкм обеспечивает некоторую шероховатость поверхности для микромеханической адгезии (Рис. 3.6.9). Однако такая шероховатость не имеет той конфигурации, которая характерна для травления кислотой, поверхность более гладкая и однородная и не способна образовывать достаточно прочное соединение. По этой причине композитные пластмассы на основе Бис-ГМА или УДМА не могут быть использованы для соединения с поверхностью никель-хромовых сплавов после пескоструйной обработки.

Для улучшения адгезионного соединения с металлической поверхностью разработан ряд композитных материалов для фиксации, в которых полимерное связующее было специально модифицировано, чтобы придать материалу способность к химическому взаи-

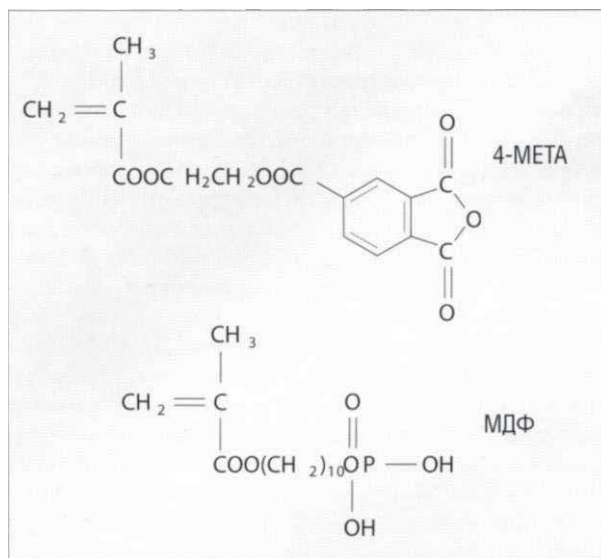


Рис. 3.6.10. Структура мономеров 4-META и МДФ

модействию с подготовленным для этого металлом. Для того, чтобы отличить эти модификации от традиционных материалов на основе Бис-ГМА, полимерные композиты для фиксации обычно называют полимерными материалами для фиксации с химической адгезией. В одной из таких систем активной составляющей является карбоновый мономер 4-META (4-метакрилоксиэтилтримеллитатовый ангидрид), выпускается под названием C&B Superbond (Sun Medical Co., Шига, Япония). Другая фиксирующая пластмасса содержит модифицированный фосфатный мономер типа МДФ (метакрилоксиэтиленфенилфосфат). Примером этого вида полимерного материала для фиксации с химической адгезией является материал Panavia 21 (Kuraray, Осака, Япония). Адгезия полимерных материалов к металлам обеспечивается здесь высокой степенью химического сродства производных карбоксильной или фосфорной кислоты в модифицированных мономерах к оксидам металлов на поверхности благородных сплавов (Рис. 3.6.10).

Поскольку эти полимерные материалы способны обеспечить надежное соединение с поверхностью никель-хромового сплава, обработанного пескоструйным методом, то отпадает необходимость в процедуре травления, специальном лабораторном оборудовании и токсических химических реагентах. С появлением этих пластмасс в настоящее время можно создать прочное адгезионное соединение между сплавом благородного металла и протравленной эмалью. Тем не менее, они обладают относительно малым сродством по отношению к сплавам драго-

ценных металлов, таких как золото и платина, из-за того, что на их поверхности отсутствует оксидная пленка.

Химическая модификация поверхности сплава

Низкая прочность соединения между драгоценными металлами и полимерными адгезивами является следствием низкой химической активности поверхности сплавов благородных металлов по сравнению со сплавами неблагородных металлов. Этот недостаток может быть устранен путем модификации поверхности драгоценного металла таким образом, чтобы сделать ее более активной и способной к адгезионному взаимодействию с полимерным фиксирующим материалом. Существуют три наиболее известных варианта модификации:

- Создание микромеханических ретенций путем лужения.
- Изменение химии поверхности с использованием оксида кремния или трибохимического покрытия.
- Нанесение подслоя (праймера) специального состава на поверхность металла.

Лужение

Предложение предварительно наносить на металлические поверхности оловянное покрытие, которое можно проводить во время приема пациента, основано на способности полимерных материалов создавать адгезионные соединения с благородными металлами, обработанными лужением. В результате такой обработки на поверхности сплава откладывается слой олова, и поверхность сплава приобретает сероватый оттенок. Этот поверхностный слой имеет неравномерную форму и создает микромеханические зацепы или ретенционные пункты для пластмассы, в тоже время, образуя прочную химическую связь с поверхностью сплава (Рис. 3.6.11). Метод лужения используется при восстановлении дефектов металлокерамических реставраций при обнажении металла с помощью композитных пластмасс непосредственно во рту.

Однако метод лужения в полости рта, как показали данные лабораторных испытаний, имеет много существенных недостатков, в числе которых недостаточная прочность соединения сплава с пластмассой из-за трудности нанесения покрытия определенной толщины. Было установлено, что при слишком толстом оловянном покрытии адгезионная прочность данного соединения снижается, т.к. образуется слишком толстая оксидная пленка. Кроме того, зачастую невозможно определить тип сплава, из которого изготовлен

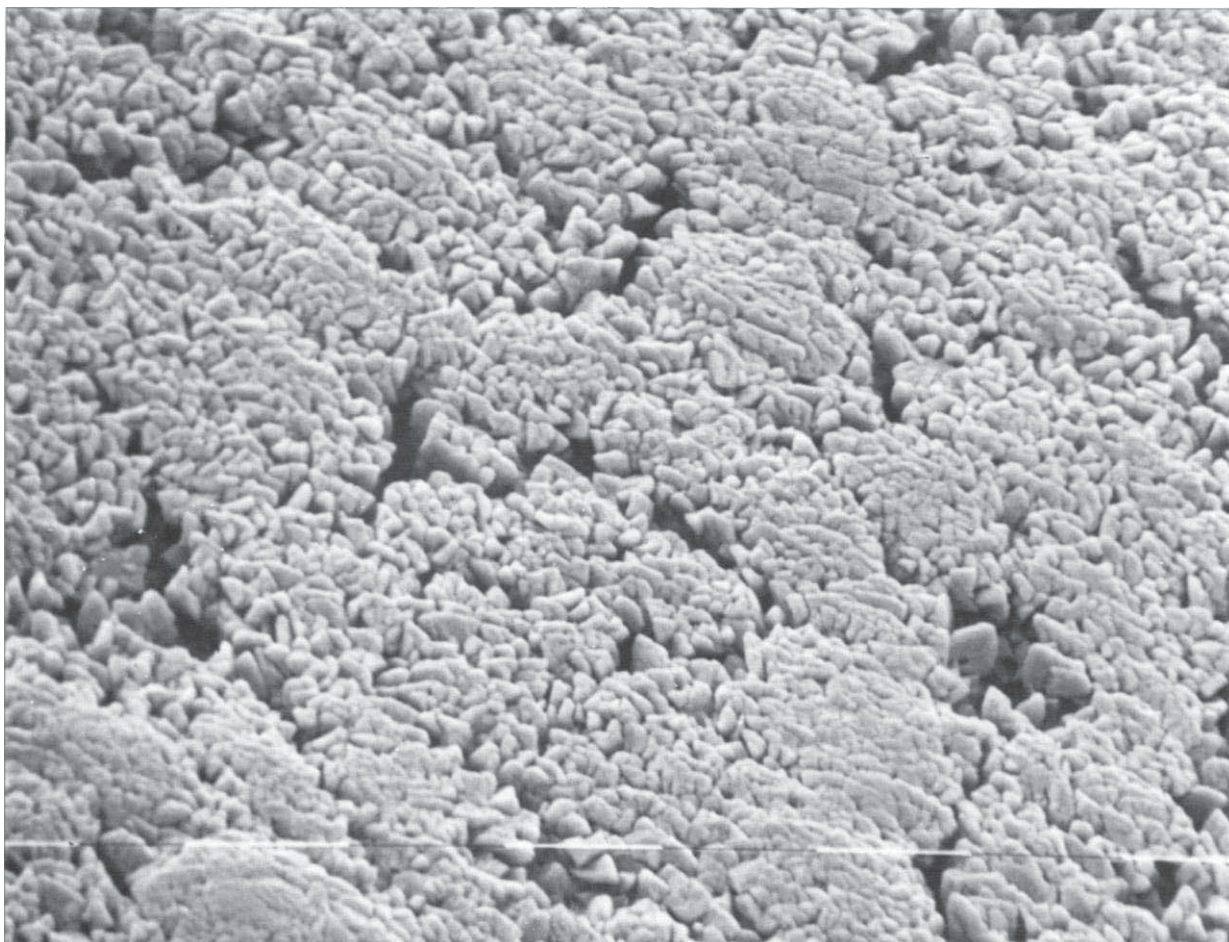


Рис. 3.6.11. Поверхности драгоценного сплава после лужения под электронным микроскопом

данный протез. Так, если обнаженный металл является никель-хромовым сплавом, то лужение не окажется эффективным и, более того, ухудшит качество адгезионного соединения.

Покрывание оксидом кремния

Применение силановых связывающих агентов — аппретов для усиления адгезии при фиксации керамики к структуре зуба посредством композитной пластмассы хорошо известно (см. выше). Возможности силанизации поверхности металлической отливки ограничены из-за отсутствия или очень малого количества соответствующих активных групп на поверхности сплава. Наоборот, их гораздо большее количество имеется на кремневокислой керамической поверхности, например, силанолов, т.е. — Si — OH. В настоящее время стало возможным получение пок-

рытия из оксида кремния на металлических поверхностях, что делает их более активными для соединения с силаном и создания прочной адгезионной связи с пластмассой. Для этой цели существуют два метода: первый заключается в том, что на сплав наносится специальное покрытие при определенной температуре, второй основан на трибохимическом подходе.

*Система Silicoater (Kulzer Co GmbH,
Фридрихсдорф, Германия)*

По технологии системы Silicoater поверхность металла проходит обработку в пламени смеси пропан-воздух, в котором одновременно происходит разложение тетраметоксисилана. В результате образуется промежуточный слой SiO_s, обеспечивающий группы — Si — OH для

соединения с силаном (Рис. 3.6.12). Затем силановый аппрет наносится на покрытую оксидом кремния поверхность, который в свою очередь способен образовывать соединение с полимерным материалом.

Трибохимическое¹ покрытие

При этой технологии поверхность сплава подвергается пескоструйной обработке под высоким давлением специальным порошком, который содержит мельчайшие частицы оксида алюминия и коллоидные частицы оксида кремния. Для этого выпускается специальное оборудование как для использования в лаборатории, так и непосредственно в полости рта пациента (Rocatec и Cojet, 3M ESPE).

Целью создания тонкого слоя оксида кремния ($\text{SiO}_2\text{-C}$), который содержит достаточное количество свободных гидроксильных (-OH) групп — которые создают условия для адгезионного соединения с полимерными материалами с помощью силанов (Рис. 3.6.13). Эта методика известна как трибохимическое покрытие оксидом кремния, так как было установлено, что коллоидальные частицы оксида кремния, обладающие высокой энергией, соударяясь с поверхностью сплава создают на ней физически спекшийся слой оксида кремния, который считается стабильным. После этого поверхность сплава обрабатывается силаном, что обеспечивает его прочное соединение с пластмассой.

Система нанесения покрытия в полости рта пациента разработана для починки металлокерамических протезов с обнажившейся поверхностью металла в результате откола керамической облицовки, когда необходимо создание условий для адгезии композитных материалов к металлической поверхности. Кроме того, данная система признана эффективной для обработки при починке восстановлений из полимерных композитов.

Одним из существенных недостатков этой технологии является необходимость приобретения специального оборудования. Кроме того, сложная и многоэтапная методика может привести к большому количеству ошибок при ее выполнении.

Праймеры для металлов

Нет сомнений, что врачи-стоматологи с готовностью бы использовали в своей работе простые методы адгезии для соединения материалов путем нанесения лишь одного жидкого адгезива на металлическую поверхность, для чего не требовалось бы использова-

ния никаких дополнительных инструментов помимо кисточки (Рис. 3.6.14). Поэтому разработка простых химических методик для предварительной обработки поверхности сплава является областью широких исследований. Особенный интерес вызывает применение праймеров на основе бифункциональных мономеров, т.к. они дают упрощенную методику по сравнению с большинством представленных выше модификаций поверхности. Обычно они выпускаются в виде одной жидкости-праймера, состоящей из полимеризационноспособного мономера в подходящем растворителе. (Продукты всегда называются праймерами несмотря на то, что фактически они являются аппретами). Мономер имеет бифункциональную структуру, с одной стороны несущий метакрил или аналогичную функциональную группу для соединения с пластмассой, с другой — меркаптановую или тиоловую (-SH) группы для соединения с поверхностью сплава драгоценного металла. Когда праймер для металла наносят на поверхность сплава после пескоструйной обработки, он способен увеличить адгезию композитного полимерного цемента к металлу благодаря свойству серы реагировать со сплавами драгоценных металлов. Следовательно, наличие меркаптановых групп в молекуле мономера праймера обеспечивает химическую адгезию к поверхности драгоценных сплавов. Сейчас выпускается ряд праймеров на основе бифункциональных мономеров:

Продукт	Праймер	Производитель
V-Primer	VBATDT в 95% растворе ацетона	Sun Medical Co., Киото, Япония
Alloy Primer	VBATDT /MDP	Kuraray Co., Осака, Япония
Metal Primer II	MEPS в MMA	GC Corp., Токио, Япония
Metalbite	Тиоурацил в 96% этаноле	Tokuyama Inc., Сан Матео, США

VBATDT — 6-(4-винилбензил-п-пропил) amino-1,3,5-триазид-2,4-дитиол; MDP — метакрилоксиэтил фенил фосфат; MEPS — производные меткрилоксиалкил тиофосфата; MMA — метилметакрилат

Химическая структура праймеров представлена на Рис. 3.6.15. Как видно из формул, — праймеры для металла, по сути, являются связывающими агентами. VBATDT праймер хорошо действует с полимерным материалом для фиксации на основе 4-META, но почти нейтрален по отношению к традиционно применяющимся метакрилатным пластмассам, что возможно связано с тем, что VBATDT ингибирует реакцию полимеризации метакрилатных полимеров. Сочетание

¹ Происходит от слова трибология — наука о трении и износе деталей и механизмов в присутствии смазочных материалов (Советский энциклопедический словарь, М., 1985).



Рис. 3.6.12. Поверхность металла с покрытием из оксида кремния

MEPS с полимерами на основе 4-META также считается неприемлемым. Таким образом, до настоящего время все еще существуют неясные вопросы о природе совместимости пластмасса-праймер, требующие дальнейшего изучения.

Клиническое значение

Соединение полимер-металл сохранит свое значение как предмет научных исследований, будут продолжаться разработки, направленные на улучшение этого соединения, позволяющие получить улучшенные результаты в клинике.

СОЕДИНЕНИЕ «ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕР»

Последнее время значительно увеличивается объем протезирования с использованием предварительно изготовленных заготовок из пластмасс, таких как композитные вкладки, упрочненные стекловолокном коронки, мостовидные протезы и эндодонтические штифты. Хотя кажется, что образование адгезионного соединения полимерных материалов друг с другом не представляет сложности, на самом деле это не так. Самой серьезной проблемой в этой области является расцементирование композитной вкладки в результате разрушения связи между самой вкладкой и полимерным цементом.

В клинических условиях при послойном внесении композитного восстановительного материала в полость зуба, соединению слоев способствует то, что

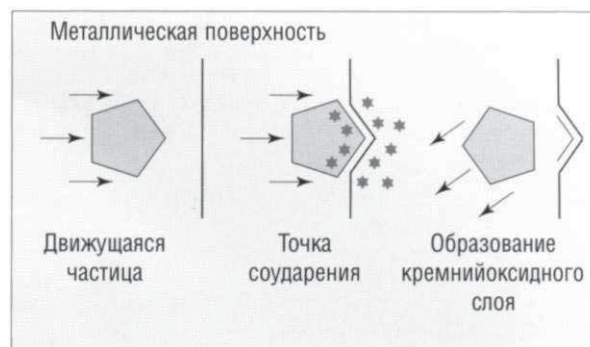


Рис. 3.6.13. Механизм создания трибохимического покрытия на металле



Рис. 3.6.14. Схема соединения металл-пластмасса

после отверждения светом на поверхности каждого слоя остается очень тонкий монослой толщиной около Ю-50 мкм, который не отвердился из-за ингибирующего влияния кислорода. При использовании заготовок из композитов типа вкладки и штифтов такого неотвержденного слоя не существует. Следовательно, полимерный цемент соединяется непосредственно с полностью отвержденным полимерным композитным материалом или пластмассой. Такая ситуация похожа на случай починки композитного восстановления при отломе какой-то части и замене ее новым композитным материалом.

Было предложено множество различных методов для улучшения соединения типа пластмасса-пластмасса, включая пескоструйную обработку оксидом алюминия или шлифование поверхности крупнозернистым инструментом для получения шероховатой поверхности и создания, таким образом, микромеханического соединения. Тем не менее, ни один из предложенных до настоящего времени методов не может обеспечить необходимой прочности соединения. И это связано с тем, что создаваемые ретенции в результате пескоструйной обработки не похожи на

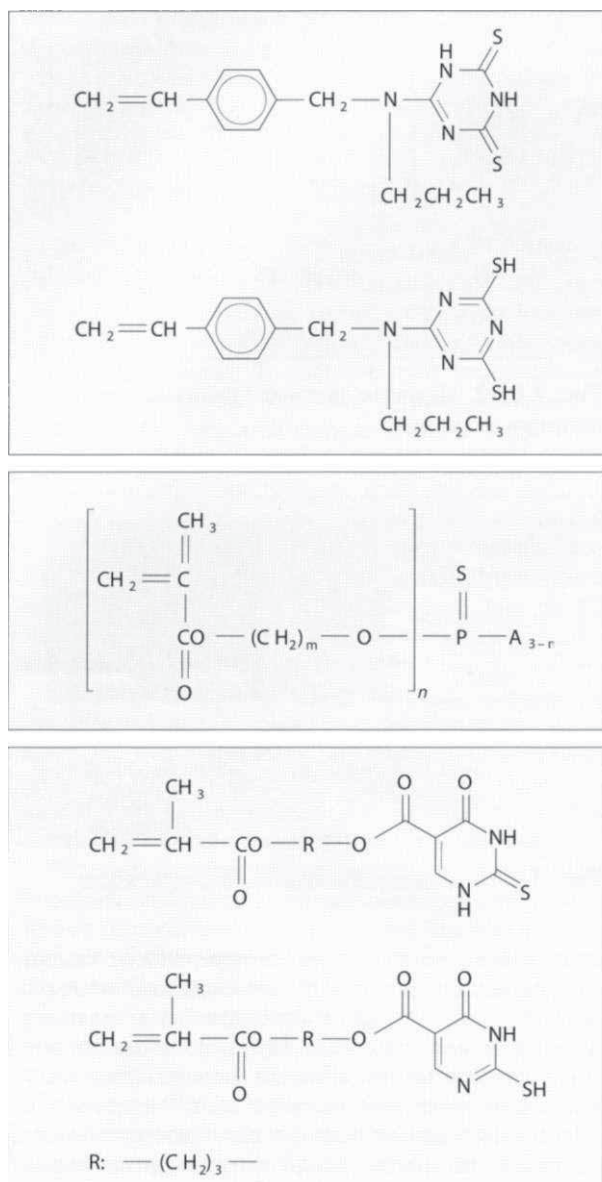


Рис. 3.6.15. Химическая структура трех праймеров для металла, которые применяются в составах, выпускаемых промышленностью: (а) VBADT, 6-(4-винилбензил-п-пропил)амино-1,3,5-триазид-2,4-дитиол; (б) MEPS, производная трифосфат метаксилоксиалкила; (с) Metaltite праймер на основе производной тиюрацила

те, которые образуются на металлических поверхностях. В случае композитов со стеклянным наполнителем имеется возможность удаления частиц наполнителя с поверхности при его травлении фтористоводородной кислотой и получения микро- ретенций. Однако, опыт починки восстановлений из

композитов со стеклонаполнителем свидетельствует о том, что при этом, максимальная прочность соединения, которую можно достичь, будет составлять лишь 50 — 75% от когезионной прочности композитного материала.

Была сделана попытка химического соединения с использованием силанового аппарата. При этом имелось в виду, что в композитах после пескоструйной обработки или шлифования обнажится большое количество стеклянных частиц наполнителя, поверхность которых не покрыта силаном. Однако задача осложнялась тем, что силан также закроет и поверхность полимерной матрицы, а следовательно будет мешать соединению полимера с полимером при одновременном улучшении связи полимера с неорганикой. Другое предложение заключалось в применении трибохимической технологии, описанной выше, которая позволит внедрить в полимерную поверхность слой оксида кремния, а потом наносить силановый аппарат, который улучшит связь обработанной поверхности с полимерным цементом.

Клиническое значение

Проблема адгезионного соединения пластмассы к пластмассе остается нерешенной, и поэтому научные исследования по этой теме будут интенсивно продолжаться.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Jockstad A, Mjor IA (1996) Ten years' clinical evaluation of three luting cements. *J dent* 24: 309
- Knibbs PJ, Plant CG, Shovelton DS (1986) The performance of zinc polycarboxylate and glass-ionomer luting cements in general dental practice. *Br Dent J* 160: 13-15
- McLean JW, Wilson AD, Prosser HJ (1984) Development and use of water-hardening glass-ionomer luting cements. *J Prosthet Dent* 52: 175 - 181
- Mitchell CA (2000) Selection of materials for post cementation. *Dent Update* 27: 350
- Phillips RW, Lund MS (1987) In vivo disintegration of luting cements. *J Am Dent Assoc* 114: 489
- Rosenthal SF, Land MF, Crispin BJ (1998) Dental luting agents: a review of the current literature. *J Prosthet Dent* 80: 280
- Simdel J, Frankenberger R, Kramer N, Petschelt A (1999) Crack formation of all-ceramic crowns dependent on different core build-up and luting materials. *J Dent* 27: 175

Глава 3.7

НЕРЖАВЕЮЩАЯ СТАЛЬ

ВВЕДЕНИЕ

Большинство из нас знакомы с нержавеющей сталью в виде широко используемых разнообразных изделий как бытового, так и промышленного назначения. Нержавеющая сталь применяется также в медицине, в том числе и в стоматологии, например, для изготовления различных инструментов, лезвий скальпеля, пинцетов, ортодонтических проволок, базисов зубных протезов и кламмеров частичных протезов, эндодонтических штифтов и т.д. Материал в основном подвергается тяжелой обработке для придания ему желаемой формы, поэтому он называется *ковким сплавом*.

Ковкий сплав отличается от многих других литейных сплавов, применяемых для изготовления коронок и мостовидных протезов, тем, что это *литейный сплав, сформированный в результате механической обработки, такой как прокатка, прессование или волочение для придания новой желаемой формы*. Выполняемую при низких температурах механическую обработку называют *холодной обработкой*, при которой металл одновременно принимает нужную форму и упрочняется (Рис. 3.7.1). Если обработка выполняется при высоких температурах, она называется *горячей обработкой или термической обработкой (термообработкой)*, и обычно она заключается в придании формы материалу без его упрочнения. Никакого упрочнения не происходит потому, что металл непрерывно перекристаллизовывается и количество деформаций, которое может произойти, практически не ограничено.

Помимо нержавеющей стали в ковкой форме выпускаются многие сплавы, такие как золотые сплавы для штифтов и кламмеров зубных протезов, никель-титановые сплавы для ортодонтических проволок и эндодонтических инструментов, а также кобальт-хром-никелевые сплавы для кламмеров зубных протезов и ортодонтических проволок. Однако, в этой главе подробно будет рассматриваться только нержавеющая сталь.

Сталь выпускается в широком ассортименте разнообразного состава, каждая обладает довольно специфичными свойствами, которые придаются ей в соответствии с условиями применения. Одним из таких свойств, определяющих большой спрос на этот вид материала, является его способность изменять свойства в широком диапазоне при незначительных изменениях состава. Сравнение основных характеристик стали с другими материалами приведено в *Таблице 3.7.1*. Различные виды стальной проволоки имеют высокие показатели прочности, которые не достижимы для других материалов.

До появления нержавеющей стали в стоматологии (в основном, в начале 30-х годов), единственным металлом, который, как предполагали, мог противостоять коррозии в среде полости рта, было золото. Нержавеющая сталь обладает высокой прочностью на разрыв, и применяется для изготовления пружин в съемных ортодонтических аппаратах. Она также применяется в несъемных аппаратах для изготовления колец, брекетов и ортодонтических дуг. В целом, практически все детали несъемных аппаратов, применяемых в ортодонтии, могут быть сконструированы из нержавеющей стали.

Ортодонтическая проволока изготавливается из материала, известного как аустенитная нержавеющая сталь. Эта — сталь, легко формирующаяся в проволоку путем прокатки и последующей протяжки. При этом зерна металла вытягиваются в длинные волокнистые структуры, проходящие вдоль проволоки.

Материал, используемый для изготовления ортодонтической проволоки, известен как *стабилизированная аустенитная нержавеющая сталь*. Ниже приводится более подробное описание всех этапов получения этого материала, начиная от исходного, железа, и заканчивая превращением его в конечный продукт. Попутно в этой главе будут представлены различные виды стали и рассмотрены особенности их применения.

Железо

Железо является аллотропическим материалом, т.е. при нагреве в твердом состоянии оно проходит через два фазовых превращения. При комнатной температуре чистое железо имеет объемно-центрированную кубическую структуру (КОЦ) кристаллической решетки, известную как ос-фаза. Такая структура сохраняется до температуры 912°C, при которой она трансформируется в гранецентрированную кубическую структуру (КГЦ) — это у-фаза. При температуре 1390°C КГЦ железо вновь превращается в КОЦ железо и сохраняет эту структуру до его плавления при температуре 1538°C. Все эти трансформации сопровождаются изменениями объема железа (Рис. 3.7.2).

Сталь

Сталь является сплавом железа и углерода, в котором содержание углерода не превышает 2%. Железо, с содержанием углерода более 2% классифицируется как *литейное железо* (чугун) и здесь не рассматривается.

Углеродистая сталь

Углеродистая сталь — это сплав только железа и углерода. Кристаллическая структура этой стали представлена КОЦ формой, когда небольшие количества углерода растворяются в железе, этот материал известен как α -железо или *феррит*.

Несмотря на большой незанятый объем в КОЦ структуре (показатель плотности упаковки 68%) по сравнению с КГЦ структурой (74%), растворимость

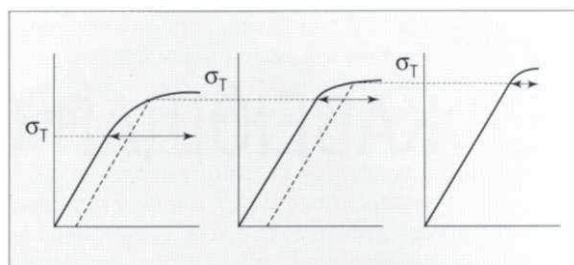


Рис. 3.7.1. Влияние холодной обработки на механические свойства металла. Обратите внимание на снижение ковкости ($-\langle-\rangle-$) при одновременном повышении предела текучести

Таблица 3.7.1 Сравнение показателей прочности или предела текучести стали с другими материалами

Материал	Сопротивление разрыву или предел текучести (МПа)
Стальная проволока	300 – 2800
Стальная заготовка	300 – 800
Железо	150 – 200
Латунь	200 – 400
Алюминиевые сплавы	200 – 600
Медные сплавы	300 – 600
Титановые сплавы	600 – 1100
Стекло	50 – 150
Углеродистое волокно	2200 – 2800

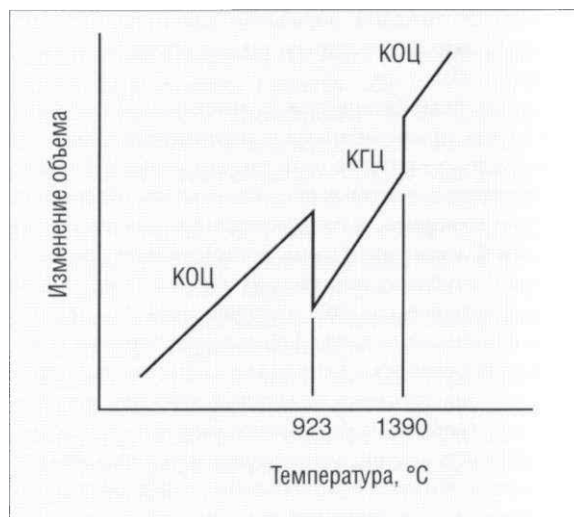


Рис. 3.7.2. Изменение объема чистого железа под воздействием температуры

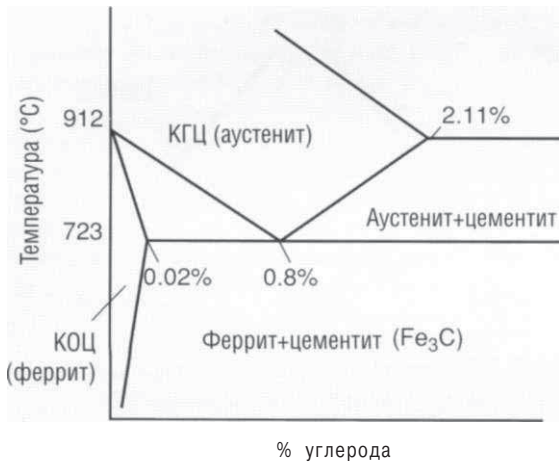


Рис. 3.7.3. Система Fe-Fe₃C

углерода в КОЦ структуре намного ниже, чем в КГЦ структуре, и ее максимальный уровень составляет 0,02% масс, при температуре 723°C и 0,005% масс, при комнатной температуре.

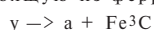
КГЦ форма материала обладает более высокой (до 2,11%) растворимостью для углерода. Причина заключается в том, что самые большие расстояния между узлами кристаллической ячейки у железа с КОЦ строением (диаметр 0,72 нм) меньше, чем железа с КГЦ структурой (диаметр 0,104 нм). Сталь КГЦ структуры известна под названием *аустенит* или *аустенитной стали*.

Обе кристаллические формы стали относительно мягкие и ковкие, а аустенит легко формируется при повышенных температурах методом горячейковки и прокатки.

Когда предел растворимости углерода для этих видов стали превышает максимальное значение, его избыток осаждается в виде Fe₃C, жесткой и хрупкой фазы, называемой *цементитом*. Различные фазы системы железо-цементит представлены на фазовой диаграмме Рис. 3.7.3.

Гипер- и гипозвтектоидные стали

При концентрации углерода 0,8% и температуре 723°C сплав переходит из однофазного аустенита в двухфазную структуру, состоящую из феррита и цементита:



аустенит $\rightarrow$ феррит + цементит

Такой фазовый переход в твердом состоянии обозначают термином *эвтектоидный*, отличающийся от

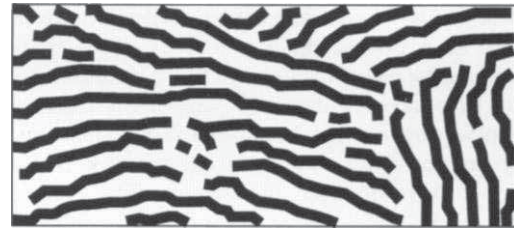


Рис. 3.7.4. Структура перлита, в которой перемешаны слои феррита и цементита

эвтектического, тем, что в последнем случае две эти твердые фазы образуются непосредственно из одной жидкой (см. Главу 1.5).

Стали с содержанием углерода, точно соответствующим эвтектоидному составу называются *эвтектоидными сталями*. Те стали, содержание углерода в которых больше, чем 0,8%, называются гиперэвтектоидными сталями и используются при производстве боров и режущих инструментов, в то время как стали с меньшим, чем 0,8% содержанием углерода называются гипозвтектоидными сталями и используются при производстве таких инструментов, как пинцеты.

Эвтектоидное превращение имеет большое значение при производстве сталей, так как при охлаждении углеродистой стали от температуры аустенитного состояния до комнатной можно получать различные варианты структуры стали.

Медленное охлаждение

На равновесной фазовой диаграмме показаны изменения в структуре 0,8% углеродистой стали после медленного охлаждения. Аустенит превращается в смесь феррита и цементита, которую называют *перлит* (Рис. 3.7.4). Однако обычно охлаждение проводят достаточно быстро путем погружения материала в холодную воду, этот процесс называется *закалка*.

Быстрое охлаждение

При закаливании аустенита в воде образование феррита и цементита невозможно из-за недостатка времени для диффузии и перестройки атомной структуры. Вместо этого происходит очень быстрая трансформация структуры и превращение ее в объемно-центрированную тетрагональную, очень похожую на искаженную КОЦ структуру. Эта форма стали известна как *мартенсит*, чрезвычайно жесткий и

хрупкий материал. Тем не менее, такая трансформация может быть полезной, поскольку при повторном нагреве до температуры в диапазоне 200 — 450°C и последующем быстром охлаждении мартенсит превращается в *перлит* (феррит + цементит). Скорость конверсии можно тщательно контролировать температурным режимом и продолжительностью термообработки. Этот процесс называют *отпуском* (Рис. 3.7.5).

Для изготовления режущих инструментов в основном используется гиперэвтектоидная сталь (содержание углерода >0,8), так как она сочетает в себе жесткий мартенсит с наличием большого количества цементита. Комбинация этих компонентов позволяет изготавливать инструменты с острым и трудно затупляющимся режущим краем. Для таких инструментов как пинцеты хрупкая природа гиперэвтектоидной стали малоприменима, поэтому для их изготовления используются гипозэвтектоидные стали (содержание углерода <0,8%). В этих сталях преобладает более ковкий феррит, в то время, как твердость обеспечивает мартенсит, а цементит содержится в значительно меньшем количестве.

Клиническое значение

Чрезмерное нагревание режущих инструментов, например, скальпелей в пламени газовой горелки (горелки Бунзена), приводит к утрате твердости из-за изменений в микроструктуре материала.

НЕРЖАВЕЮЩАЯ СТАЛЬ

Известно, что для улучшения свойств основной углеродистой стали можно добавлять множество других элементов (например, молибден, кремний, кобальт, марганец). Однако, важнейшими элементами в производстве нержавеющей стали для стоматологии являются хром и никель.

Нержавеющая сталь — это сплав железа, устойчивого к коррозии. Этот сплав был открыт случайно в Великобритании в самом начале первой мировой войны. В то время металлург из Шеффилда по имени Brearley работал над сталями для производства оружия. Заброкованную заготовку стального сплава оставили на дворе завода, где она пролежала несколько месяцев, и Brearley заметил, что эта заготовка не заржавела, несмотря на сырую погоду. Оказалось, что это произошло благодаря высокому содержанию хрома в данной заготовке.



Рис. 3.7.5. Горячая обработка, известная под названием отпуск, для мартенситной стали для контроля ее механических свойств

Таблица 3.7.2 Три вида нержавеющей стали, применяющиеся в стоматологии

	C ₂ (%)	№ (%)	C(%)
Ферритная	11,5-27	0	0,2 (максим)
Аустенитная	16-22	7-22	0,25
Мартенситная	11,5-17	0-2,5	0,15-0,25

Возможности полученного сплава были признаны, и он был запатентован в 1917 году. Добавление хрома в углеродистую сталь улучшает устойчивость металла к коррозии за счет образования на поверхности защитного слоя из оксида хрома. Для максимальной эффективности содержание хрома в сплаве должно превышать 11%.

Клиническое значение

Содержание хрома в стали должно быть более 11% для того, чтобы сталь считалась нержавеющей.

Аустенитная нержавеющая сталь

Добавление 8% никеля при быстром охлаждении предотвращает превращение аустенита в мартенсит, и при комнатной температуре он становится стабильным. Медленное охлаждение способствовало бы формированию феррита и цементита, поскольку этот процесс регулируется скоростью диффузии, поэтому резкое охлаждение при закалке предотвращает образование этих фаз.

В целом, существуют три вида нержавеющей стали для применения в стоматологии (Таблица 3.7.2). *Ферритные* стали используются в основном для производства инструментов, в то время как *аустенитные* имеют весьма широкий спектр применения, включая изготовление ортодонтической проволоки, автоклавов, столешниц и т.д. *Мартенситные* стали в основном используются для изготовления режущих инструментов.

Отличительная особенность аустенитной нержавеющей стали заключается в том, что она очень пластична и, поэтому из нее легко изготовить разнообразные формы изделий различного назначения. Этот сплав нельзя подвергать нагреву для изменения свойств, как это делается с мартенситом и ферритом, но при его холодной обработке улучшается предел текучести (хотя и за счет ковкости). Тем не менее, именно возможность изготовления аустенитных сталей с широким диапазоном механических свойств при сохранении их устойчивости к коррозии в полости рта определила их применение в ортодонтии, как наиболее подходящего материала для ортодонтических аппаратов различного назначения.

Клиническое значение

Аустенитные стали - основной вид стали для применения в полости рта; самым распространенным аустенитным сплавом является нержавеющая сталь марки 18/8, которая содержит 18% хрома, 8% никеля и 0,2% углерода.

Стабилизированная аустенитная нержавеющая сталь

Практика показывает, что у большинства ковких сплавов можно добиться снижения внутренних напряжений путем их отжига, но аустенитные нержавеющие стали не поддаются закалке из-за микроструктурных изменений, происходящих при высокой температуре.

Образование карбидов хрома

При температурах выше 500°C хром и углерод вступают в реакцию с образованием карбидов хрома, которые оседают по границам зерен, придавая сплаву хрупкость. При этом снижается также устойчивость к коррозии из-за снижения концентрации хрома в центре кристаллов, который перемещается к границам, образуя карбиды (Рис. 3.7.6).

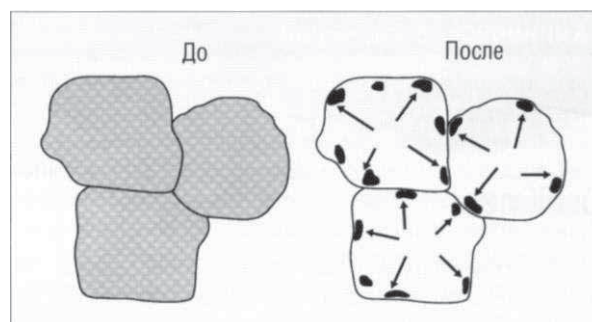


Рис. 3.7.6. Разрушение сварного шва в результате перегрева сплава

Этот процесс, известный как *разрушение сварного шва*, впервые был замечен при сварке листовой стали. Решается эта проблема путем добавления в сплав титана, с которым соединяется углерод, а хром остается в участках, где он наиболее эффективен. В результате образуется материал, который называют *стабилизированная аустенитная нержавеющая сталь*.

Трансформирование в феррит и цементит

Аустенитная структура образуется при быстром охлаждении нагретого до высоких температур сплава, с тем, чтобы предотвратить образование цементита и феррита. Подъем температуры способствует более активной диффузии атомов и, следовательно, создает условия для образования других фаз.

Процесс образования других фаз носит необратимый характер, пока материал не нагрет до температуры выше эвтектоидной и затем не охладят резко до комнатной температуры, чтобы опять образовать аустенитную сталь. Однако такой процесс закалки приводит к рекристаллизации и образованию карбидов хрома, которые ухудшают коррозионную стойкость сплава.

Рекристаллизация

При температуре выше эвтектоидной, начинается процесс рекристаллизация металла, и вытянутые, напоминающие волокна зерна, получаемые в результате технологических процессов прокатки и волочения, превращаются в большие равноосные зерна. Если такое случилось, то материал становится более мягким, а пружинистые свойства проволоки исчезнут, и их уже невозможно будет восстановить. Скорость, с которой протекает этот процесс, зависит от времени и температуры.

Клиническое значение

Стоматологические изделия из нержавеющей стали не следует нагревать выше 723°C.

Свойства

Аустенитные нержавеющие стали рекомендованы для использования в ортодонтической практике благодаря их высокой устойчивости к коррозии в биологической среде, широкому спектру механических свойств, и легкостью их соединения паянием или контактной электросваркой.

Механические свойства

В зависимости от степени холодной обработки, которую проводят при изготовлении ортодонтической проволоки, можно получить сплавы с механическими свойствами в некотором диапазоне (Таблица 3.7.3). Поэтому важно заранее выбрать проволоку нужного типа, соответствующую условиям ее применения в конкретном случае.

Если не требуется значительного изменения формы проволоки, т.е. достаточно простого изгибания при холодной обработке, следует использовать твердые или супертвердые нержавеющие стали. И, наоборот, при создании более сложной формы, следует начинать работу с мягкого сплава, так как он будет упрочняться при изгибании.

Клиническое значение II

Чрезмерно твердая проволока может ломаться при изгибании из-за потери ковкости.

Паяние и сварка

Так как при изготовлении ортодонтических аппаратов или протезов часто необходимо соединить отдельные детали конструкций с помощью паяния или сварки, повышенные температуры могут весьма отрицательно сказаться на свойствах нержавеющей стали. Поэтому технология этих процессов должна быть такая, чтобы исключить продолжительное воздействие высокой температуры на стальные детали.

Паяние твердым припоем

Детали из нержавеющей стали обычно спаиваются твердым припоем в отличие от паяния мягким припоем, которое применяют для сплавов с низкой темпе-

ратурой плавления типа Sn — Pb. Паяние твердым припоем можно применять для коррозионностойких сплавов золота или серебра. Припой для золотосодержащих сплавов должен включать, по крайней мере, 45% золота для гарантии получения достаточно низкой температуры плавления. Учитывая высокую стоимость золота, предпочтительнее применять серебряные припои. Состав серебряносодержащих сплавов, используемых в ортодонтии, содержит примерно 50% серебра, по 16% меди, кадмия и цинка и 3% никеля.

Существует два основных метода плавления припоя: с использованием газовой паяльной лампы и контактной электросварки. Паяние газовой лампой имеет преимущество в том, что для этого требуется недорогое оборудование. Аппарат для контактной электросварки более дорогой и требует специальной профессиональной подготовки для работы с ним. В то же время преимущество контактной электросварки в том, что воздействие высоких температур более локализованное.

Важно помнить, что взаимодействие между серебряным припоем и нержавеющей сталью носит больше механический характер, нежели эффект сплавления металлов. Поэтому необходимо использовать оптимальное количество припоя и избегать чрезмерного шлифования и полирования паянного шва, так как это может нарушить место соединения.

Точечная сварка

При прохождении электрического тока через металл происходит его нагревание. Точечная сварка основа-

Таблица 3.7.3 Механические свойства нержавеющей сталей, применяемых в ортодонтических аппаратах

	Предел упругости при постоянной деформации 0,2% (МПа)	Модуль Юнга (ГПа)	Удлинение (%)	Твердость (по Виккерсу)
Мягкая сталь	280	200	50	170
Твердая сталь	1050	200	6	250
Сверхтвердая сталь	450	230	1	350

на на локализованном воздействии высоких температур на соединяемые части конструкций, путем использования высокой силы тока при низком напряжении. Если, в то же самое время приложить давление в точке соприкосновения двух частей, в этой области в направлении поперечном шву произойдет рекристаллизация, и две части соединятся.

Обратите внимание, что сам металл не плавится. Фактически, если металл чрезмерно нагревается и происходит его плавление, соединение значительно ослабляется. Чтобы избежать этого, а следовательно и предупредить коррозию сварного шва, время сварки должно выдерживаться в пределах 1/50 секунды.

В целом, сварочное устройство — это набор электродов, которые под давлением прикладывают к месту соединения, и которые непосредственно подключены к вторичной обмотке импульсного трансформатора. Для ограничения продолжительности цикла сварки используется таймер.

Большинство отдельных элементов несъемных ортодонтических аппаратов соединяется методом точечной сварки, хотя за последние годы потребность в этом снизилась с появлением комплектов предварительно собранных конструкций. Тем не менее, как точечная сварка, так и паяние до сих пор широко применяются для изготовления и ремонта различных видов протезов и аппаратов.

да ковких сплавов для ортодонтических проволок, представлены в *Таблице 3.7.4*.

Твердость зависит как от диаметра проволоки, так и модуля упругости материала, и от их величины зависит сила, воздействующая на зуб. Для материалов с высоким модулем упругости могут использоваться более тонкие проволоки, чем для материалов с низким модулем упругости. Однако, чем тоньше проволока, тем больше вероятность постоянной деформации и утраты воздействующей силы. Высокая твердость желательна тогда, когда требуется приложение значительных сил для перемещения зуба. В то же время, для обеспечения воздействия небольших сил, при необходимости постепенного медленного перемещения зуба, требуется применение гибких проволок.

Упругость проволоки — мера ее способности подвергаться сильному изгибу, не проявляя при этом постоянную деформацию. Такое свойство возможно при определенном соотношении предела текучести и модуля упругости, наиболее подходящим будет сочетание низкого модуля упругости с высоким пределом текучести.

Клиническое значение

Выбор ортодонтической проволоки соответствующей жесткости имеет большое значение.

ДРУГИЕ СПЛАВЫ

К другим сплавам, которые могут применяться в ортодонтических аппаратах, относятся золотосодержащие сплавы, кобальт-хромовые, никель-титановые и В-титановые сплавы. Относительные достоинства ря-

ВЫВОДЫ

Нержавеющая сталь широко используется для внутриротовых аппаратов, особенно в ортодонтии. Преимущества применения нержавеющей сталей - высокая прочность на разрыв и хорошая устойчивость к корро-

Таблица 3.7.4 Относительные достоинства сплавов для ортодонтических аппаратов

<i>Материал</i>	<i>Жесткость</i>	<i>Упругость</i>	<i>Ковкость</i>	<i>Легкость паяния или сварки</i>
Нержавеющая сталь	Высокая	Хорошая	Соответствующая	Приемлемая
Золотой сплав	Средняя	Соответствующая	Соответствующая	Легкая
Кобальт-хромовый сплав	Высокая	Хорошая	Низкая	Трудная
Никель-титановый сплав	Низкая	Очень высокая	Плохая	Трудная
р-титановый сплав	Средняя	Высокая	Соответствующая	Трудная

зии в сочетании со способностью быстрого изготовления сложных форм. Материал имеет некоторые ограничения в том, что он быстро твердеет при обработке, и могут произойти некоторые отрицательные изменения свойств при применении чрезмерно высоких температур.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Burstone CJ, Goldberg J (1983) Maximum forces and deflections from orthodontic appliances. *Am J Orthodont* 84: 95 - 103
- Cohen BI et al (2000) Torsional resistance of crowns cemented to composite cores involving three stainless steel endodontic post designs. *J Prosthet dent* 84: 38
- Fayle SA (1999) UK National Clinical Guidelines in Paediatric Dentistry. Stainless steel preformed crowns for primary molars. Faculty of Dental Surgery, Royal College of Surgeons. *Int J Paediatr Dent* 9: 311
- Kapila S, Sachdeva R (1989) Mechanical properties and clinical applications of orthodontic wires. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 96: 100
- Oltjen JM et al (1997) Stiffness-deflection behaviour of selected orthodontic wires. *Angle Orthod* 67: 209
- Purton DG, Love RM (1996) Rigidity and retention of carbon fibre versus stainless steel root canal posts. *Int Endod J* 29: 262
- Soxman JA (2000) Stainless steel crown and pulpotomy: procedure and technique for primary molars. *Gen dent* 48: 294
- Thompson A (2000) An overview of nickel-titanium alloys used in dentistry. *Int Endod J* 33: 297
- Vallittu PK (1996) Fatigue resistance and stress of wrought-steel wire clasps. *J Prosthodont* 5: 186
- Waldmeier MD et al (1996) bend testing of wrought wire removable partial denture alloys. *J Prosthet Dent* 76: 559
- Waters NE (1975) Properties of wire. In: Von Frauerhofer J A (ed), *Scientific aspects of dental materials* pp 2 —15, Butterworth, Sevenoaks
- Waters NE (1992) Superelastic nickel-titanium wires. *Br J Orthod* 19: 319

РУССКОЕ ИЗДАНИЕ

ОСНОВЫ СТОМАТОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Современный, вновь созданный материал имеет непродолжительную жизнь. Многие из материалов, которые студенты изучают сегодня, будут модифицированы или вообще заменены другими к тому времени, когда эти студенты станут врачами. Для того, чтобы идти в ногу со временем, врач-стоматолог должен обладать способностью оценивать потенциальные возможности каждого нового материала. *Основы стоматологического материаловедения* дают ориентиры для читателя по развитию такой способности.

Настоящее издание этой книги было адресовано для студентов стоматологических факультетов. Однако автор полагает, что оно может быть полезным для всех специалистов стоматологического профиля.

 Mosby

ISBN 5-9900267-1-4



9 785990 026711 >