

А.А. Романенко^{1,2},
м.н.с., магистрант кафедры технологии
цемента и композиционных материалов

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

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

Л.С. Щелокова²,
к.т.н., доцент кафедры технологии цемента
и композиционных материалов

¹ АО «Опытно-экспериментальный завод
«ВладМиВа»»

² Белгородский государственный
технологический университет имени
В.Г. Шухова

³ Белгородский государственный
национальный исследовательский
университет

Поликарбоксилатные цементы — новые возможности фиксации в ортопедической стоматологии

A.A. Romanenko, A.A. Buzov, V.P. Chuev, L.S. Shchelokova

Polycarboxylate cements is a new possibilities of fixation in orthopedic dentistry

Реферат. Цель: проведение сравнительного лабораторного анализа поликарбоксилатных зарубежных цементов Adhesor Carbofine фирмы «Spofa Dental» (Чехия), HY-Bond Polycarboxylate Cement фирмы «Shofu» (Япония) и отечественного Белокор фирмы «ВладМиВа», а также обоснование идентичности исследуемых медицинских изделий. **Материалы и методы.** Изучение рабочего времени, времени твердения, прочности при сжатии и толщины пленки проводилось по методам ГОСТ 31578-2012 «Цементы стоматологические на водной основе. Технические требования. Методы испытаний». Размер частиц определялся методом лазерной дифракции света. Снимки структуры получены методом сканирующей электронной микроскопии. Для определения химического состава применялся метод энергодисперсионной спектроскопии с технологией малогабаритного детектирования. Показатели кислотности определялись методом pH-метрии. Рентгеноконтрастность оценивалась визуально на проявленной рентгеновской стоматологической пленке. Реологические показатели жидкостей оценивали с помощью ротационного вискозиметра. **Результаты.** Исследованы основные эксплуатационные характеристики, рентгеноконтрастность, кислотность, микроструктура, гранулометрический и химический состав порошков и отвержденных поликарбоксилатных цементов, а также реологические свойства жидкостей затворения. Показано физико-химическое сродство исследованных поликарбоксилатных цементов трех торговых марок стоматологических материалов. Установлено, что исследованные цементы являются аналогами. **Заключение.** Эквивалентность исследованных поликарбоксилатных цементов основана на их технических и биологических характеристиках и одинаковом назначении. Это гарантирует отсутствие различий в их клинической эффективности и безопасности. Таким образом, к использованию в стоматологической практике рекомендованы все исследованные поликарбоксилатные цементы.

Ключевые слова: поликарбоксилатный цемент, фиксация, цементировка, HY-Bond Polycarboxylate Cement, Adhesor Carbofine, Белокор

Abstract. Aim: carrying out of a comparative laboratory analysis between overseas polycarboxylate cement Adhesor Carbofine from “Spofa Dental” (Czech Republic) and HY-Bond Polycarboxylate Cement from “Shofu” (Japan) and domestic cement Belocor from “VladMiVa”, also grounding identity of researching medical products. **Materials and methods.** The research for working time, hardening time, strength and film thickness has carried out by methods of GOST 31578-2012 “Water-based dental cement. Technical requirements. Test methods”. The sizes of the particles specified by a method of laser light diffraction. The images of the structures were made by electronic microscope scanning. The chemical content was specified by an energy dispersive spectrometer with small-capacity detection technology. The acidity data was specified by pH-meter. The radio-opacity was assessed visually on processed X-ray film. The rheological data of liquids was assessed by a rotational rheometer. **Results.** Using modern physical-chemical methods of analysis, the basic operational characteristics, radiopacity, acidity, microstructure, granulometric, chemical composition of powders and stones of the polycarboxylate cements and rheological properties of mixing liquids were studied. The physical-chemical identity of the polycarboxylate cement from three dental companies was confirmed. It also confirmed that analyzed types of cement are truly analogs. **Conclusions.** The equivalence of the researched polycarboxylate cements based on their technical and biological characteristics and the same purpose. This ensures that there are no differences in their clinical efficiency and security. Therefore all investigated polycarboxylate cements are recommended.

Key words: polycarboxylate cement, cementation, fixing, HY-Bond Polycarboxylate Cement, Adhesor Carbofine, Belocor

Самым старейшим материалом для фиксации является цинк-фосфатный цемент, который выполняет заполнение зазора между зубом и протезом, но не обладает свойством химического сродства и адгезионными свойствами по отношению к тканям зуба, к металлу или керамике [1]. Стремление создать пломбирочный материал, который обладал бы манипуляционными свойствами и прочностью фосфатных цемента, но имел низкое раздражающее действие и проявлял адгезию к тканям зуба, привело к созданию нового поколения цемента.

Состав порошка цинк-фосфатного цемента существенно изменен не был, а жидкость на основе ортофосфорной кислоты была заменена водным раствором полиакриловой кислоты. Оксид цинка, входящий в состав порошка, взаимодействует с полиакриловой кислотой из жидкости затворения, образуя сетчатую поперечно сшитую структуру полиакрилата цинка. Затвердевший цемент состоит из частиц непрореагировавшего оксида цинка, связанных вместе этой аморфной гелеподобной матрицей [2]. Поликарбоксилатные цементы стали первыми стоматологическими цементами, обладающими адгезией к зубным тканям за счет химической связи карбоксилатных групп полиакриловой кислоты с кальцинированной поверхностью тканей зубов и протеином дентина [3].

Данные цементы могут быть использованы для фиксации металлокерамических или цельнокерамических протезов, ортодонтических аппаратов, в качестве подкладок под пломбы для предохранения пульпы зуба, а также для временного пломбирования зубов [4]. Основными преимуществами этих цемента являются слабое раздражающее действие, хорошая адгезия к тканям зуба и сплавам металлов, малая растворимость и толщина пленки.

Целью настоящего исследования стала сравнительная лабораторная оценка поликарбоксилатных цемента, представленных на российском рынке.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для сравнительного анализа были взяты зарубежные поликарбоксилатные цементы Adhesor Carbofine фирмы «Sprofa Dental» (Чехия) LOT 6705937 годен до 2021-03 и NY-Bond Polycarboxylate Cement фирмы «Shofu» (Япония) LOT 041801 годен до 2022-01-31, а также отечественный Белокор фирмы «ВладМиВа» LOT 92 09 2019 05 годен до 2022-05. Внешний вид данных цемента представлен на рис. 1.

Изготовление и испытание образцов проводилось в соответствии с ГОСТу 31578-2012 «Цементы стоматологические на водной основе. Технические требования. Методы испытаний». Условия проведения испытаний характеризовались стабильной температурой $23 \pm 1^\circ\text{C}$ и относительной влажностью воздуха не менее 30%. Цемент замешивался в соответствии с инструкцией изготовителя.

Рабочее время исследуемых образцов определялось как интервал времени от начала смешивания до момента, когда цементное тесто при дальнейшем манипулировании теряет свою пластичность. Для определения времени твердения цементным тестом заполнялась металлическая форма, которая через минуту после окончания смешивания помещалась в термостат при $37 \pm 1^\circ\text{C}$. В образец вертикально опускалась игла. С этой целью использовался прибор Вика. Фиксировался момент, когда игла при погружении прекращает оставлять четкий полный отпечаток. Время твердения — интервал от момента завершения замешивания цемента до момента исчезновения отпечатка иглы на поверхности цементного образца.

Для приготовления образцов для исследования на прочность форму заполняли цементным тестом, уплотняя шпателем, и помещали ее в термостат на один час. Образцы извлекали из формы и помещали в емкости с дистиллированной водой в термостат при температуре $37 \pm 1^\circ\text{C}$. Через 24 часа после окончания смешивания образцы исследовались на прочность путем приложения к ним сжимающей нагрузки в направлении продольной оси. Применялась испытательная машина Instron со скоростью движения траверсы 1 мм/мин. Фиксировали значение нагрузки, при которой произошло разрушение образца.

На рентгеновской стоматологической пленке, помещенной на свинцовую пластину, располагали образцы цемента толщиной 2 мм и алюминиевый ступенчатый клин. С помощью портативного стоматологического рентгенологического аппарата DX3000 (DEXCOWIN) облучали пленку, а затем проявляли ее. Определение рентгеноконтрастности проводили путем визуального сравнения степени почернения пленки на месте изображения исследуемых образцов и алюминиевого ступенчатого клина.

Для измерения значений pH водной вытяжки из образцов цементного камня применялся pH-метр «pH-150МИ» (Измерительная Техника).

Исследование размера частиц в порошках исследуемых цемента проводилось методом лазерной дифракции света на анализаторе размера частиц Beckman Coulter LS 13 320 с модулем Tornado.

Для определения микроструктуры методом СЭМ и химического состава методом энергодисперсионной спектроскопии с технологией малогабаритного детектирования были использованы микроскоп Hitachi TM3030 в режиме низкого вакуума и ЭДС-приставка QUANTAX (Bruker Nano GmbH). Обработка данных



Рис. 1. Исследованные поликарбоксилатные цементы

осуществлялась с помощью поставляемого с оборудованием программного обеспечения.

Для оценки реологических показателей жидкостей применялся ротационный вискозиметр Экспресс-анализатор консистенции ЭАК-2М (Изобретатель).

Данные исследования выполнялись на базе кафедры медико-технических систем Белгородского государственного национального исследовательского университета и лаборатории отдела технического контроля АО «Опытно-экспериментальный завод ВладМиВа».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведены исследования зарубежных поликарбоксилатных цементах Adhesor Carbofine фирмы «Sprofa Dental» (Чехия) и HY-Bond Polycarboxylate Cement фирмы «Shofu» (Япония), а также отечественный Белокор фирмы «ВладМиВа».

Порошки поликарбоксилатных цементах

Гранулометрический анализ, результаты которого представлены на рис. 2 и в табл. 1, показал, что порошок HY-Bond Polycarboxylate Cement характеризуется

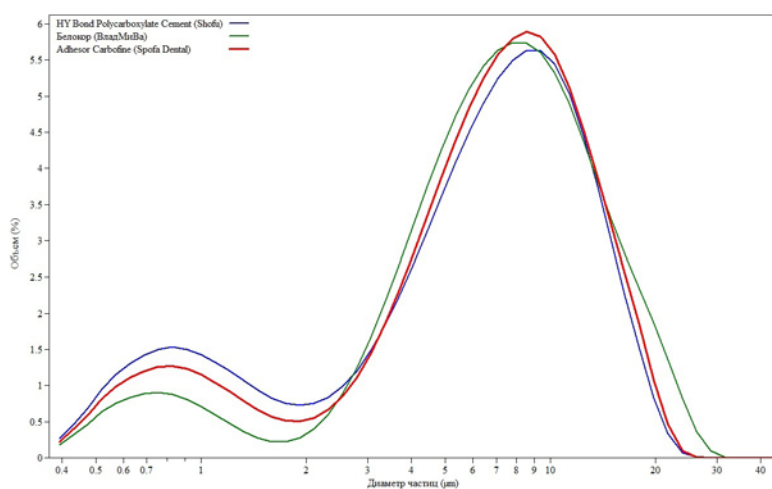


Рис. 2. Распределение частиц по размерам в порошках поликарбоксилатных цементах

Таблица 1. Фракционный состав поликарбоксилатных цементах

Показатель	Белокор	Adhesor Carbofine	HY-Bond Polycarboxylate Cement
Размер частиц, мкм, с содержанием от общего объема:			
10%	≤ 2,109	≤ 1,026	≤ 0,910
25%	≤ 4,504	≤ 3,993	≤ 3,324
50%	≤ 7,244	≤ 6,933	≤ 6,601
75%	≤ 11,01	≤ 10,40	≤ 10,12
90%	≤ 15,51	≤ 14,01	≤ 13,57
Объемный средний диаметр частиц, мкм	7,244	6,933	6,601
Стандартное отклонение, мкм	5,211	4,720	4,707
Коэффициент отклонения, %	63,7	63,5	66,9

наибольшим объемным содержанием мелких частиц (до 3 мкм). Цемент Белокор характеризуется наименьшим содержанием частиц данного размера. Этим объясняется недостаточное рабочее время у HY-Bond Polycarboxylate Cement и оптимальное у Белокора. Средний диаметр частиц у цемента HY-Bond Polycarboxylate Cement является наименьшим, а у Белокора — наибольшим из исследованных.

Микроструктура порошков поликарбоксилатных цементах при увеличении в 2500 раз представлена на рис. 3–5. Видно, что частицы образцов Adhesor Carbofine и Белокор округлой формы (рис. 3, 4). Образец HY-Bond Polycarboxylate Cement представлен осколочными частицами (рис. 5). Данный факт объясняется, по-видимому, использованием в технологии их производства разных способов измельчения.

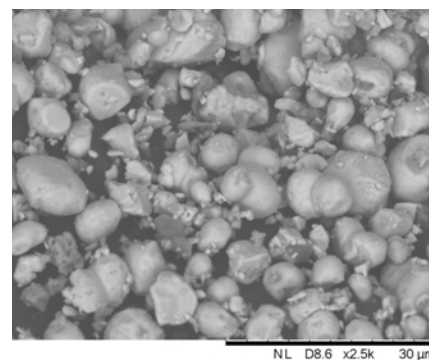


Рис. 3. Микроструктура порошка поликарбоксилатного цемента Adhesor Carbofine

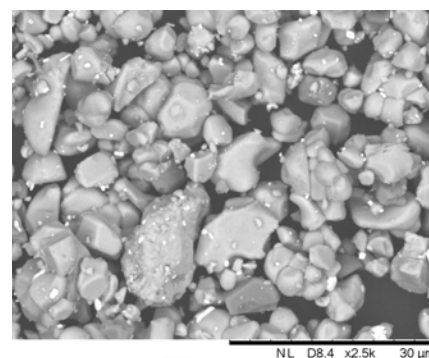


Рис. 4. Микроструктура порошка поликарбоксилатного цемента Белокор

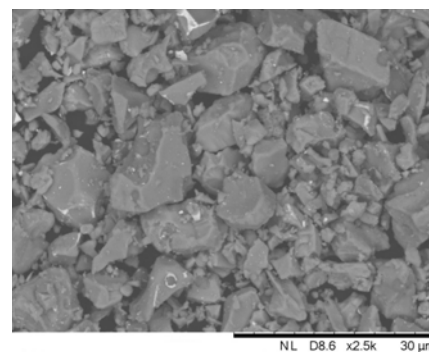


Рис. 5. Микроструктура порошка поликарбоксилатного цемента HY-Bond Polycarboxylate Cement

Анализ химического состава порошков исследуемых цементах показал, что в состав NY-Bond Polycarboxylate Cement входит наименьшее количество химических элементов. Данный образец содержит фтор. Концентрации алюминия и магния в Adhesor Carbofine выше, чем в других исследуемых образцах. Образец цемента Белокор содержит висмут и молибден. Химический состав порошков исследованных цементах представлен в табл. 2.

Таблица 2. Химический состав порошков поликарбоксилатных цементах (в %)

Элемент	Белокор	Adhesor Carbofine	NY-Bond Polycarboxylate Cement
Zn	75,47±2,2	67,41±1,9	72,39±2
O	13,92±1,5	13,07±1,5	15,23±1,6
Mg	6,99±0,3	12,72±0,6	8,52±0,4
Al	0,05	4,51±0,2	0,43
F	—	—	2,04±0,3
Si	—	0,44	1,13±0,1
Bi	1,59±0,1	0,40	—
Mo	1,41±0,1	—	—
Na	—	0,96±0,1	—

При сопоставлении результатов данного и проведенного А.А. Романенко и соавт. ранее исследований подтверждено, что состав порошков цинк-поликарбоксилатных и цинк-фосфатных цементах идентичен по базовым компонентам окиси цинка и окиси магния [5].

Жидкости затворения поликарбоксилатных цементах

Жидкости затворения поликарбоксилатных цементах Белокор и Adhesor Carbofine прозрачны, а жидкость NY-Bond Polycarboxylate Cement имеет желтый цвет (рис. 6). В табл. 3 представлены результаты измерения консистенции исследуемых жидкостей.

Наименьшее значение консистенции жидкости затворения обуславливает значительное рабочее время цемента Белокор. Это позволяет избежать технологических ошибок при замешивании, предоставляет больше времени

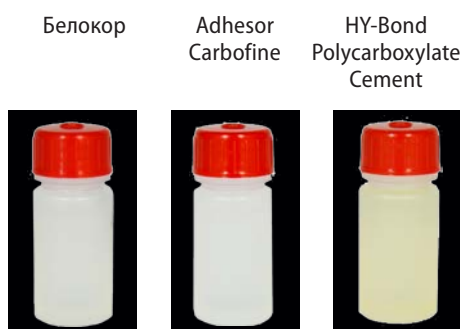


Рис. 6. Внешний вид жидкостей поликарбоксилатных цементах

Таблица 3. Консистенция жидкостей поликарбоксилатных цементах

Жидкость затворения	Консистенция, усл.ед.
Белокор	195
Adhesor Carbofine	275
NY-Bond Polycarboxylate Cement	249

врачу-стоматологу для фиксации конструкции и определяет высокие эксплуатационные характеристики отвержденного цемента.

Отвержденные поликарбоксилатные цементы

Внешний вид цементах в затвердевшем виде представлен на рис. 7. Стоит отметить, что NY-Bond Polycarboxylate Cement в затвердевшем виде имеет серый цвет, в отличие от Adhesor Carbofine и Белокор.

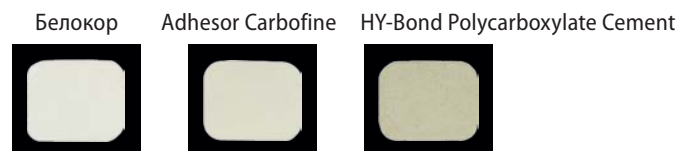


Рис. 7. Внешний вид образцов поликарбоксилатных цементах в отвержденном виде

При изготовлении образцов были использованы разные соотношения «порошок-жидкость» (п/ж) в соответствии с указанными в инструкциях изготовителей. Результаты исследования функциональных свойств представлены в табл. 4.

Наибольшим рабочим временем характеризуется Белокор. Цементы Adhesor Carbofine и NY-Bond Polycarboxylate Cement характеризуются недостаточным рабочим временем, что обуславливает возникающие при их использовании трудности.

Диапазоны значений прочности Белокор и NY-Bond Polycarboxylate Cement достоверно близки. Прочность Adhesor Carbofine оказалась ниже как при использовании для пломбировки, так и для фиксации.

Анализ микроструктуры исследуемых цементах после отверждения показал, что образец цемента Adhesor

Таблица 4. Функциональные свойства поликарбоксилатных цементах

Образец	П/Ж	Толщина пленки, мкм	Прочность, МПа	Рабочее время, мин	Время твердения, мин
Для пломбировки					
Белокор	3:1	—	80,06±1,67	2:30	4,5
Adhesor Carbofine	3:1	—	73,53±1,48	1:20	3
NY-Bond Polycarboxylate Cement	3,2:1	—	82,55±2,74	1:00	3,5
Для фиксации					
Белокор	2:1	29	64,75±1,00	4:00	6,5
Adhesor Carbofine	2:1	31	59,73±2,19	2:25	4,5
NY-Bond Polycarboxylate Cement	2,2:1	30	66,05±1,84	2:20	5,5

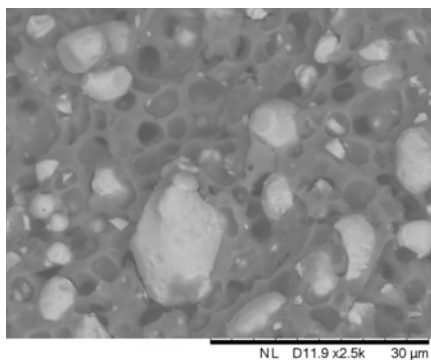


Рис. 8. Микроструктура камня поликарбоксилатного цемента Adhesor Carbofine

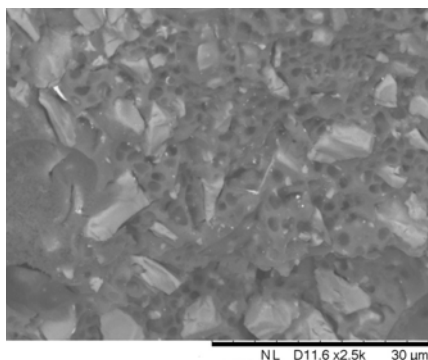


Рис. 9. Микроструктура камня поликарбоксилатного цемента NY-Bond Polycarboxylate Cement

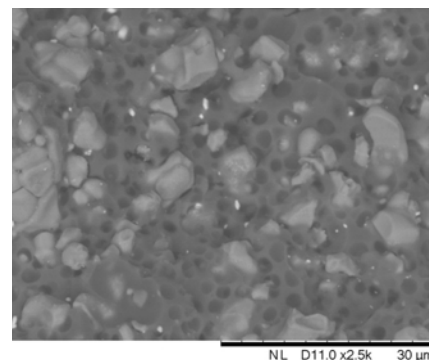


Рис. 10. Микроструктура камня поликарбоксилатного цемента Белокор

Carbofine имеет поры наибольшего диаметра. Структура NY-Bond Polycarboxylate Cement и Белокор сравнима по количеству и размеру пор (рис. 8–10).

Сравнение микроструктуры поликарбоксилатных и цинк-фосфатных цементов заставляет обратить внимание на полимерную природу первых [5]. Отсутствие в структуре поликарбоксилатных цементов трещин, характерных для цинк-фосфатных цементов, свидетельствует о меньшей их проницаемости. Заметные на поверхности излома образца поликарбоксилатного цемента полусферические поры — это пузырьки воздуха, захваченные или десорбируемые с поверхности порошка в процессе замешивания. Их образованию способствует низкий коэффициент поверхностного натяжения и высокая статическая вязкость цементного теста в процессе быстрого процесса структурирования. Цементному тесту, как водно-полимерной композиции, свойственно образование аэрогелей, что является известным явлением для растворов высокомолекулярных веществ. Такие композиции хорошо смачивают любые поверхности и характеризуются высокой адгезией, что в данном случае проявляется в высокой прочности соединения с твердыми тканями зуба

и материалами несъемного зубного протеза. Все вышесказанное позволяет рассматривать поликарбоксилатные цементы в качестве биосовместимых композитов.

Химический анализ показал, что в затвердевшем виде NY-Bond Polycarboxylate Cement также содержит небольшое количество фтора. Отличительные особенности Белокора после отверждения — содержание кальция, висмута, молибдена и отсутствие серы в составе. Содержание серы в импортных аналогах объясняется, видимо, технологией производства полиакриловой кислоты.

NY-Bond Polycarboxylate Cement
Adhesor Carbofine
Белокор

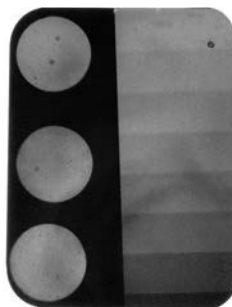


Рис. 11. Рентгеноконтрастность поликарбоксилатных цементов

Исследование рентгеноконтрастности показало, что все исследуемые поликарбоксилатные цементы обладают данным свойством в достаточной степени, что объясняется их высоким содержанием окиси цинка. Результаты представлены на рис. 11.

Установлено, что жидкость затворения исследованных поликарбоксилатных цементов имеет близкую кислотность. Белокор характеризуется наиболее быстрым подъемом рН до нейтрального уровня (табл. 6).

Расчет стоимости применения производили путем деления стоимости упаковки на расчетное количество применений, определенное из расчета 1 г материала на одно применение (табл. 7). Применение Adhesor Carbofine и Белокор сопоставимо по стоимости,

Таблица 5. Химический состав камней поликарбоксилатных цементов (в %)

Элемент	Белокор	Adhesor Carbofine	NY-Bond Polycarboxylate Cement
Zn	66,80±2,0	54,58±1,7	64,84±1,7
O	24,47±2,9	37,68±4,5	28,40±3,0
Mg	6,69±0,3	4,81±0,3	5,07±0,2
F	—	—	0,85±0,2
Al	0,04	1,34±0,1	0,21
Bi	0,78	—	—
Mo	0,85±0,1	—	—
Na	—	0,68±0,1	—

Таблица 6. Значения рН на поверхности поликарбоксилатных цементов

Время	Белокор	Adhesor Carbofine	NY-Bond Polycarboxylate Cement
Жидкость затворения	2,84	2,89	2,83
15 мин	5,55	5,52	4,90
60 мин	5,80	5,79	5,76
24 часа	6,98	6,76	6,53

а NY-Bond Polycarboxylate Cement превышает стоимость применения Белокора более чем в 10 раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе исследованы три торговые марки поликарбоксилатных цемента, представленных на российском рынке. По химическому, гранулометрическому составу, микроструктуре порошка и цементного камня, свойствам жидкости затворения материалы идентичны. Наибольшим рабочим временем характеризуется Белокор. Диапазоны значений прочности Белокора и NY-Bond Polycarboxylate Cement достоверно близки. Прочность Adhesor Carbofine оказалась ниже как при использовании для пломбировки, так и для фиксации. Все исследованные поликарбоксилатные цементы обладают достаточной рентгеноконтрастностью.

Эквивалентность исследованных поликарбоксилатных цемента основана на их технических

Таблица 7. Расчет стоимости одного применения поликарбоксилатных цемента

Цемент	Средняя стоимость упаковки, руб.	Масса готового цемента в упаковке, г	Стоимость одного применения, руб.
NY-Bond Polycarboxylate Cement	2987	100	29,9
Adhesor Carbofine	368	120	3,1
Белокор	297	120	2,5

и биологических характеристиках и одинаковом назначении. Это гарантирует отсутствие различий в их клинической эффективности и безопасности. Таким образом, к использованию в стоматологической практике рекомендованы все исследованные поликарбоксилатные цементы. В силу высокой экономической эффективности наибольшее распространение получили поликарбоксилатные цементы Adhesor Carbofine и Белокор.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES:

.....

1. ван Нурт Р. Основы стоматологического материаловедения. — М.: КМК-Инвест, 2004: 273—297 [van Noort R. Introduction to Dental Materials. — Moscow: KMK-Invest, 2004: 273—297 (In Russ.)].

2. Трезубов В.Н., Штейнгарт М.З., Миншнев Л.М. Ортопедическая стоматология. Прикладное материаловедение: учеб. для мед. вузов. 2-е изд. — СПб.: СпецЛит, 2001: 198—201 [Trezubov V.N., Steingart M.Z., Minshnev L.M. Orthopedic Dentistry. Applied materials science: teaching for medical universities. 2nd ed. — Saint Petersburg: SpetsLit, 2001: 198—201 (In Russ.)].

3. Рыбаков А.И. (ред.) Материаловедение в стоматологии. — М.: Медицина, 1984: 335—341 [Rybakov A.I. (ed.) Materials science in stomatology. — Moscow: Meditsina, 1984: 335—341 (In Russ.)].

4. Максимовская Л.Н., Рощина П.И. Лекарственные средства в стоматологии: справочник. 2-е изд. — М.: Медицина, 2000: 43—44 [Maximovskaya L.N., Roshchina P.I. Drugs in dentistry: manual. 2nd ed. — Moscow: Meditsina, 2000: 43—44 (In Russ.)].

5. Романенко А.А., Бузов А.А., Половнева Л.В., Чуев В.П. Цинк-фосфатные цементы — новые возможности фиксации в современной стоматологии. Часть 1. Физико-механические характеристики. — Клиническая стоматология. — 2019; 3 (91): 10—5 [Romanenko A.A., Buzov A.A., Polovneva L.V., Chuev V.P. Zink-phosphate cements—is a new possibilities of fixation in modern dentistry. Part 1. Physico-mechanical characteristics. — Clinical dentistry. — 2019; 3 (91): 10—5 (In Russ.)].