

doi: 10.17116/stomat201695258-62

## Сравнительная оценка *in vitro* современных стеклоиономерных цементов по адгезионной прочности и способности к выделению фторидов

К.Б.Н. М.Ю. ЖИТКОВ, к.м.н. Ф.С. РУСАНОВ, И.Я. ПОЮРОВСКАЯ\*

Центральный научно-исследовательский институт стоматологии и челюстно-лицевой хирургии, Москва, Россия

Сравнение ряда стеклоиономерных цементов российского производства — Цемион (ВладМиВа), Глассин Рест (Омега-Дент) и Цемфил 10 (СтомаДент) — и зарубежного Fuji VIII (GC Corporation) показало, что по адгезии к твердым тканям зубов и динамике выхода фторида в водную вытяжку эти цементы сопоставимы. При близком содержании фтора скорость выхода фторида в водную вытяжку у кальциевых и кальций-бариевых стекол значительно выше, чем у стронциевых.

*Ключевые слова:* стеклоиономерный цемент, адгезия, выход фторида.

## Comparative *in vitro* evaluation of modern glass ionomer cements for adhesion strength and the fluoride release

M.YU. ZHITKOV, F.S. RUSANOV, I.YA. POYUROVSKAYA

Central Research Institute of Dentistry and Maxillofacial Surgery, Moscow, Russia

The study proved similar adhesion strength and fluoride release level in aqueous extracts of glass ionomer cements Cemion (VladMiVa, Russia), Glassin Rest (Omega-Dent, Russia), Cemfil 10 (StomaDent, Russia) and Fuji VIII (GC Corporation, Japan). Despite of close concentrations of fluoride in glasses, the rate of fluoride release in water from calcium and calcium-barium glasses is much higher than that of strontium glasses.

*Keywords:* glass ionomer cement, adhesion, fluoride release.

Взаимодействие между реставрационными материалами и тканями зуба — сложная и актуальная проблема стоматологического материаловедения. До недавнего времени предполагали, что большинство способных к адгезии стоматологических материалов пассивны по отношению к твердым тканям зуба, и их действие заключается в простом проникновении в эмаль или дентин, на которые их нанесли. В настоящее время отмечается повышение интереса к такому механизму взаимодействия между материалами и тканями зуба, как химические реакции, включая так называемую биоактивность.

Стеклоиономерные цементы (СИЦ) способны к химическому взаимодействию с тканями зуба; предполагают даже, что они способны к биоминерализации дентина, могут замещать утраченный дентин и имитировать его свойства [1]. Биоактивность стеклоиономеров прежде всего проявляется в способности их полимерного компонента к образованию адгезионных и химических соединений с твердыми тканями зуба и способности минерального компонента пролонгированно выделять фториды [2–4].

Цель нашей работы — оценка адгезионных свойств СИЦ российского производства Цемион (ВладМиВа),

Глассин Рест (Омега-Дент) и Цемфил 10 (СтомаДент) в сравнении с зарубежным аналогом Fuji VIII (GC Corporation, Япония) и их способности к выделению фторид-иона.

### Материал и методы

Основные сведения об испытуемых материалах представлены в **табл. 1**.

#### *Метод определения адгезионной прочности соединения СИЦ с твердыми тканями зуба*

Для приготовления образцов использовали удаленные по показаниям зубы человека, моляры и премоляры. Каждый зуб распиливали на 2 половины в сагиттальном направлении на шлифовальной машине алмазным диском с охлаждением, после чего каждую половину монтировали в блок самотвердеющей пластмассой Протакрил-М (АО «Стома», Украина) таким образом, чтобы плоскость среза зуба, рабочая поверхность для испытания, была открыта и находилась на поверхности блока. Рабочую поверхность среза шлифовали и подготавливали в соответствии с инструкцией по применению каждого из сравни-

**Таблица 1. Краткая характеристика испытанных образцов СИЦ**

| Наименование материала, фирма, страна | № партии           | Характеристика состава по сведениям производителя  |
|---------------------------------------|--------------------|--|
| Цемфил 10, «СтомаДент», Россия        | 082113;<br>2308013 | Порошок — рентгеноконтрастное, фторсодержащее алюмосиликатное стекло; жидкость — водный раствор полиакриловой кислоты  |
| Глассин Рест, «Омега—Дент», Россия    | 06; 07             | Порошок — мелкодисперсное алюминий-кальций-лантан-фторкремниевое стекло с рентгеноконтрастными добавками; жидкость — водный раствор полиакриловой кислоты с органическими присадками |
| Цемион, «ВладМиВа», Россия            | 46                 | Порошок — измельченное алюмофторсиликатное стекло; жидкость — водный раствор модифицированной полиакриловой кислоты  |
| Fuji VIII, «GC Corporation», Япония   | 1208201            | Рентгеноконтрастный упрочненный стеклоиономерный цемент  |

ваемых СИЦ. Порошок и жидкость испытуемого СИЦ смешивали в соотношении, указанном в инструкции. В течение рабочего времени цемента полученной смесью заполняли металлическую шайбу диаметром 4 мм, наложенную сферической поверхностью на рабочую поверхность среза зуба (рис. 1). Подготовленный образец помещали на 10 мин в эксикатор (влажность — 95%) и термостат (температура — 37 °С) для прохождения процесса твердения СИЦ. По окончании времени твердения образцы адгезионных соединений погружали в сосуд с дистиллированной водой, который помещали в термостат с температурой 37 °С на 24 ч. Адгезионную прочность соединения СИЦ с твердыми тканями зуба определяли методом сдвига (рис. 2) [5, 6].

*Метод определения количества фторид-иона, выделяемого из образцов СИЦ в водную среду.*

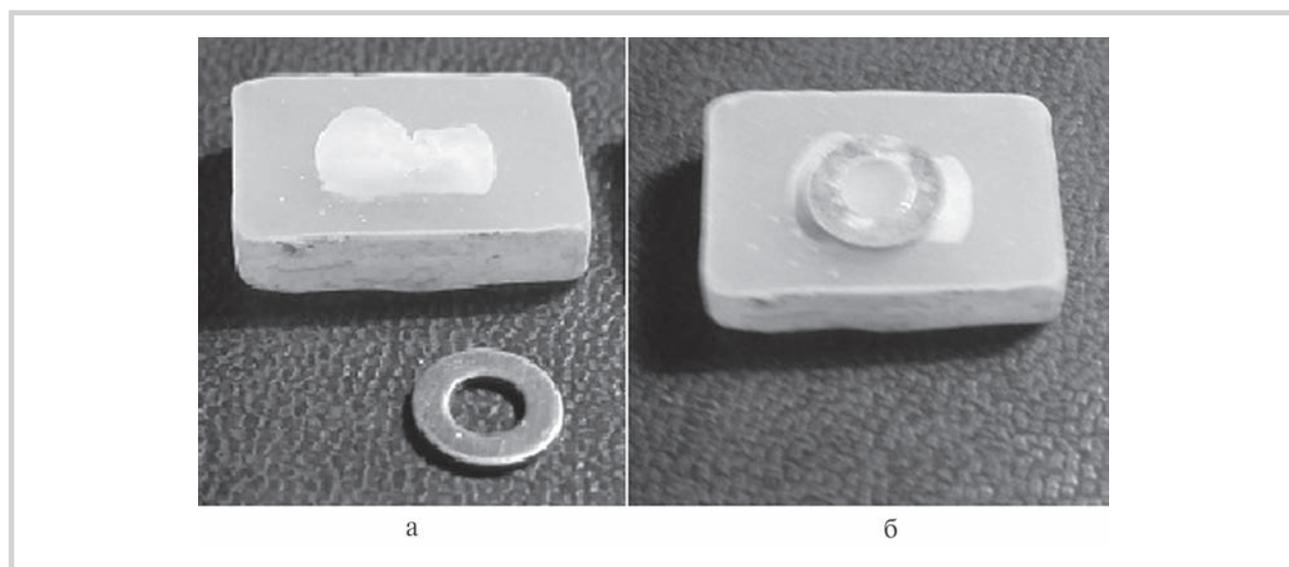
Готовили образцы каждого вида СИЦ в виде таблеток диаметром 8 мм и толщиной 3 мм. После окончания твердения во влажной камере по описанной выше процедуре готовые таблетки помещали в дистиллированную воду при массовом соотношении СИЦ:вода — 1:10. Содержание фторид-иона в пробе водной вытяжки оценивали через определенные сроки с помощью фторселективного электрода и иономера Орион 920. Объем каждой пробы составлял 5 мл, после забора пробы водная вытяжка с об-

разцами СИЦ пополнялась свежей дистиллированной водой в том же объеме (5 мл).

Поскольку источником фторидов в составе СИЦ является неорганический компонент — порошкообразное ионообменное стекло, дополнительно оценивали выход фторид-иона в водную среду из порошков сравниваемых цементах. Соотношение массы порошка и объема воды сохраняли таким же, как при испытании отвержденных СИЦ в виде таблеток.

*Метод изучения состава стекол СИЦ*

Состав стекол СИЦ определяли методом лазерно-импульсной спектроскопии (ЛИС) на спектрометре J200 ES («Applied Spectra Inc.», США). Образцы для исследования получали путем сплавления порошков стекла, входящего в комплект СИЦ, с равным по объему количеством парафина, из этой смеси формировали таблетки диаметром 7 мм и толщиной 3 мм. Измерения проводили в режиме мощности импульса 100 мВт, продолжительность импульса составляла 1,05 мс, задержка начала измерения — 1 мкс, частота импульсов — 10 имп/с, число импульсов в 1 точке — 400. Всего исследовали по 2 образца каждого вида СИЦ в 3 точках поверхности каждого. Для анализа спектра использовали прилагаемую к спектрографу программу Aurora v. 1.0003 («Applied Spectra Inc.», США). Гра-



**Рис. 1. Вид образца для испытания адгезионной прочности соединения СИЦ с твердыми тканями зуба.**

а — срез зуба в блоке из Протакрил-М и шайба; б — образец подготовлен к испытанию, шайба заполнена испытуемым материалом.

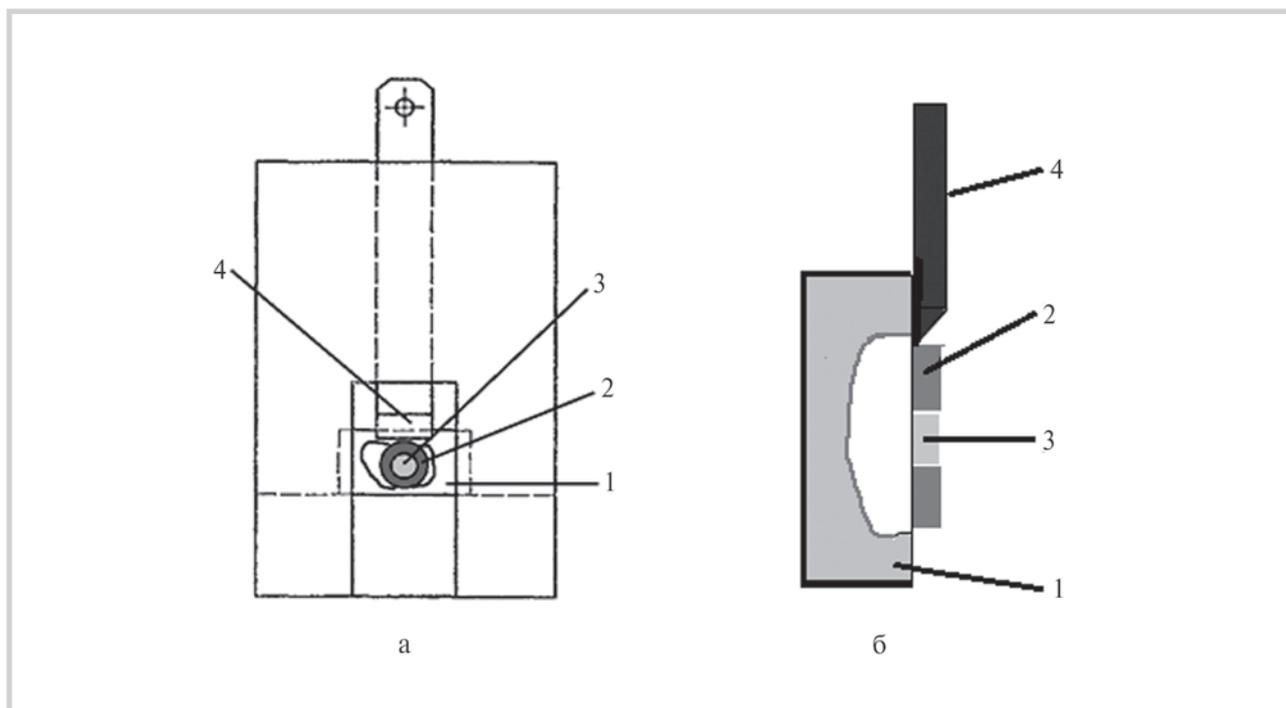


Рис. 2. Схема испытания адгезионной прочности соединения СИЦ с твердыми тканями зуба методом сдвига.

а — вид спереди; б — вид сбоку: 1 — блок из Протакрил-М со срезом зуба; 2 — шайба; 3 — образец СИЦ; 4 — нож, передающий усилие сдвига на шайбу.

Таблица 2. Адгезионная прочность исследованных СИЦ при сдвиге ( $M \pm m$ )

| $A_{сдв}$ , МПа |               |               |                |
|-----------------|---------------|---------------|----------------|
| Цемфил 10       | Глассин Рест  | Цемион        | Fuji VIII      |
| $8,2 \pm 2,5$   | $7,4 \pm 3,1$ | $8,9 \pm 2,9$ | $10,8 \pm 4,0$ |

Таблица 3. Состав стекол исследованных СИЦ

| Наименование СИЦ | Состав стекол, % масс, $M \pm \sigma$ |           |          |            |            |             |             |           |
|------------------|---------------------------------------|-----------|----------|------------|------------|-------------|-------------|-----------|
|                  | $Al_2O_3$                             | BaO       | $B_2O_3$ | CaO        | $CaF_2$    | $SiO_2$     | SrO         | $P_2O_5$  |
| Цемфил 10        | $35 \pm 15$                           | $\leq 2$  | $\leq 2$ | $2 \pm 3$  | $15 \pm 4$ | $35 \pm 15$ | $27 \pm 12$ | $5 \pm 3$ |
| Глассин          | $40 \pm 17$                           | $9 \pm 3$ | $\leq 2$ | $9 \pm 3$  | $16 \pm 5$ | $34 \pm 15$ | $\leq 3$    | $8 \pm 4$ |
| Цемион           | $28 \pm 12$                           | $\leq 2$  | $\leq 2$ | $\leq 2$   | $12 \pm 5$ | $33 \pm 15$ | $25 \pm 11$ | $2 \pm 3$ |
| Fuji             | $35 \pm 16$                           | $\leq 2$  | $\leq 2$ | $10 \pm 4$ | $10 \pm 4$ | $41 \pm 18$ | $3,5 \pm 3$ | $8 \pm 4$ |

Примечание. Поскольку определяемые элементы могут вводиться в шихту стекла в виде разных соединений и ряд элементов с ненулевым содержанием количественно не определялся, суммарное содержание компонентов может отличаться от 100%.

дуировочные графики зависимости интенсивности спектральных линий от содержания определяемого элемента строили по образцам стекол известного состава. Состав стекол выражали в общепринятом для характеристики стекол виде — масс. %.

### Результаты и обсуждение

В табл. 2 представлены показатели адгезионной прочности соединения образцов СИЦ с твердыми тканями зуба при испытании методом сдвига ( $A_{сдв}$ ).

Графики зависимости выхода фторид-иона из образцов СИЦ от времени инкубации в воде представлены на рис. 3, содержание фторид-иона в водных вытяжках из порошков СИЦ и образцов цементов после 200 сут выдерж-

ки — на рис. 4. Состав стекол из испытуемых СИЦ приведен в табл. 3.

Показатели адгезионной прочности соединения СИЦ с твердыми тканями зуба довольно близки у всех испытанных образцов (уровень значимости различий средних значений адгезионной прочности по критерию Стьюдента — от 0,2 до 0,5). Такой результат вполне ожидаем, так как во всех СИЦ содержатся полиалкеновые кислоты, карбоксильные группы которых способны к химическому взаимодействию с Са гидроксиапатита зубных тканей. Водный раствор поликислоты позволяет создать межмолекулярный контакт цемента с гидрофильной поверхностью зуба, что обеспечивает предпосылки для химического взаимодействия цемента с твердыми тканями зуба. Однако реализовать возможности СИЦ к адгезионному взаимодействию

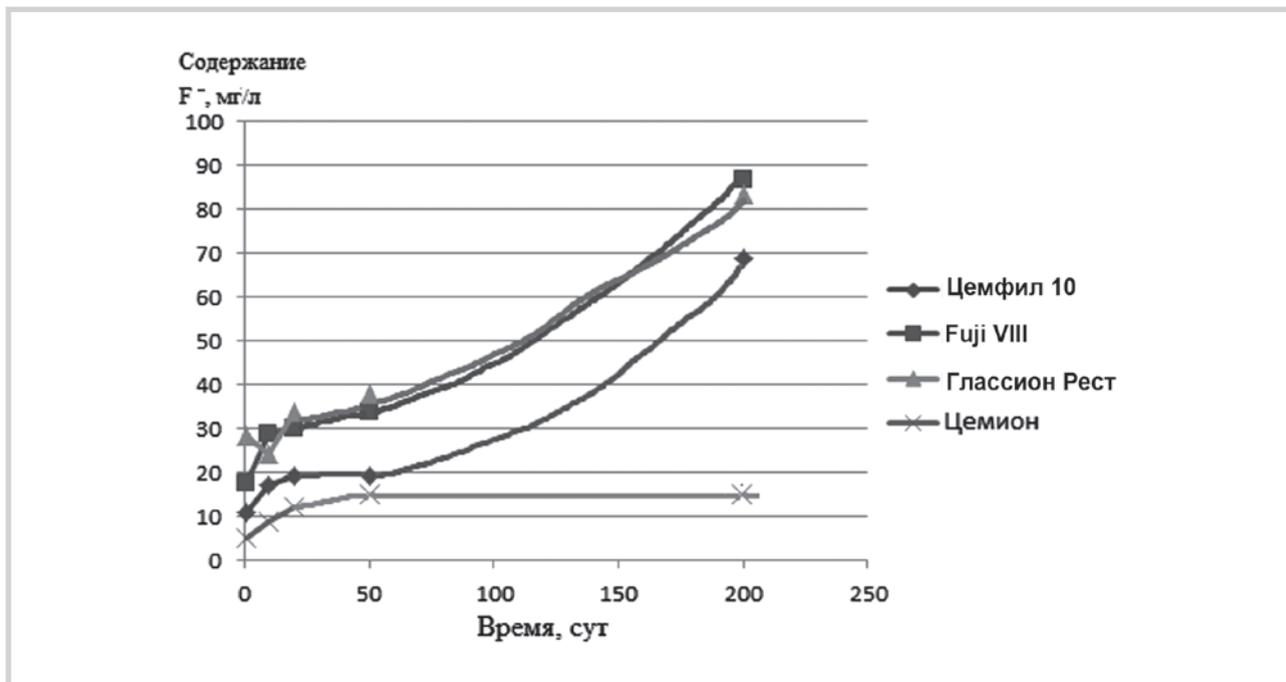


Рис. 3. Содержание фторид-иона в водной вытяжке из образцов СИЦ в зависимости от времени.

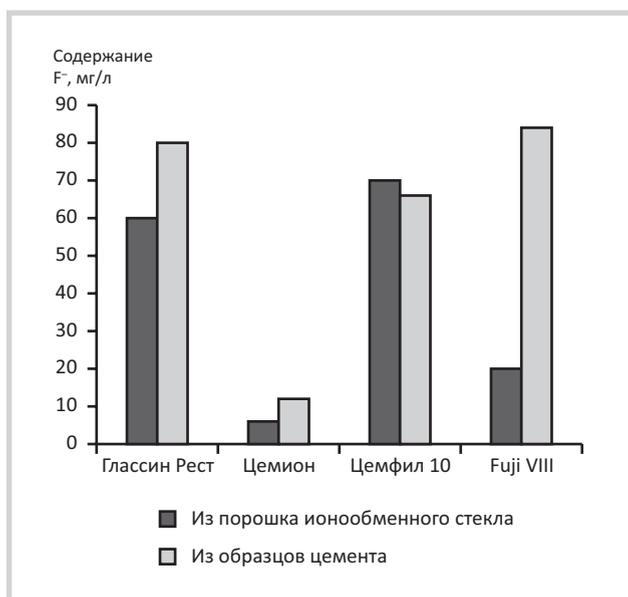


Рис. 4. Гистограмма содержания фторид-иона в водной вытяжке из порошков испытываемых СИЦ и из образцов цементов после 200 сут инкубации в воде.

удается при нанесении смеси цемента на поверхность зуба только в течение рабочего времени; вероятно, поэтому у образцов Цемфил 10 и Цемион показатели адгезионной прочности выше, чем у образцов Глассин Рест, рабочее время которого короче [5]. Хотя  $A_{сдв}$  Fuji VIII выше, следует отметить высокую степень разброса показателей (коэффициент вариации  $v$  — 37%), что также можно отнести к влиянию короткого рабочего времени.

В процессе выхода фторид-иона в водную среду из образцов СИЦ, графически представленном на рис. 3, можно выделить 2 характерные стадии, отмеченные в публикации [4]. Первая стадия — быстрая диффузия  $F^-$  с поверхности образцов в воду — начинается сразу и продолжается до 7–10 сут. Затем процесс замедляется и переходит во вторую стадию — постепенной миграции  $F^-$  из массы образцов. В условиях данного эксперимента наибольшее значение суммарного количества выделившегося фторид-иона установлено для образцов Fuji VIII и Глассин Рест — более 80 мг/л, для цемента Цемфил 10 — немного ниже, 69 мг/л. Существенно ниже этот показатель для цемента Цемион — около 15 мг/л.

Известно, что на процесс выделения фтора в водную среду оказывают влияние многие факторы: время выдержки в среде; частота и систематичность обновления водной среды; соотношение масса/площадь образцов цемента и объема воды и др. В работе [7] отмечалось влияние на этот процесс соотношения порошок/жидкость, особенностей методики смешивания, времени твердения и момента помещения образцов в водную среду. Учитывая, что почти все перечисленные факторы поддерживались на одинаковом уровне, разница в количестве выделяемого в воду фторид-иона, вероятно, связана с разницей в составе стекол испытываемых СИЦ.

Выделение фторида в воду из порошков стекла в основном совпадает с характером процесса его диффузии в водную среду из образцов цементов. Так, наибольшее количество выделившегося в воду  $F^-$  из порошков цементов отмечено для образцов Глассин Рест и Цемфил 10, низкое значение этого показателя — для Цемиона. Исключение составляет выход фторид-иона из порошка Fuji VIII, что противоречит характеру зависимости выделения фторида из образца цемента. Такой результат аналогичен наблюде-

ниям S. Meryon и A. Smith, которые обнаружили, что выделения фторида из цемента не всегда соответствуют содержанию фторидных соединений в стекле [7]. Следует отметить, что скорость выхода фторида из СИЦ не связана с содержанием фтора в стекле. Так, максимальный выход фторида отмечен для цементов Глассин Рест и Fuji VIII; при этом содержание фтора в стеклах этих цементов в 1-м случае — наибольшее, а во 2-м — наименьшее по сравнению со значениями для всех других СИЦ. В свою очередь при близком к среднему содержании фтора в стеклах Цемфил 10 и Цемион скорость выхода фторида из этих СИЦ снижена. В стекле Fuji VIII содержится в большей концентрации кальций, в стекле Глассин Рест — примерно в равном соотношении кальций и барий, а в стеклах Цемфил 10 и Цемион — стронций. Таким образом, скорость выхода фторида из СИЦ выше в кальциевых и кальций-бариевых стеклах и ниже — в стронциевых.

Изучение адгезионных свойств образцов СИЦ разных производителей и их способности к выделению фторидов позволяет заключить, что цементы отечественного производства в общем близки по данным показателям к

одному из лучших зарубежных аналогов Fuji VIII. Результаты исследования выявили различия свойств испытанных СИЦ, связанные, вероятно, с отличиями в составе и технологии получения ионообменных стекол, а также в составе жидкого компонента — водного раствора полиалкеновой кислоты, что влияет на весь комплекс свойств цементов, механическую прочность, эрозионную стойкость, рабочее время и время твердения.

Способность СИЦ к длительному выделению фторидов, а также других ионов, входящих в состав стекол, обуславливает возможность реминерализации твердых тканей зубов в непосредственной близости от реставрации, изготовленной из СИЦ [1]. В ближайшем будущем можно ожидать появления усовершенствованных стеклоиономерных материалов, способных длительно и с оптимальной скоростью выделять в окружающую среду не только фториды, но и другие ионы, способствующие минерализации твердых тканей зубов. Разработка таких материалов — перспективное направление исследований в области стоматологического материаловедения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Watson TF, Atmeh AR, Sajini S, Cook RJ, Festy F. Present and future of glass-ionomers and calcium-silicate cements as bioactive materials in dentistry: Biophotonics-based interfacial analyses in health and disease. *Dent Mat.* 2014;30:50-61. doi: 10.1016/j.dental.2013.08.202.
2. Niu LN, Zhang W, Pashley DH, Breschi L, Mao J, Chen JH, Tay FR. Biomimetic remineralization of dentin. *Dent Mat.* 2014;30:76-96. doi: 10.1016/j.dental.2013.07.013.
3. Liu Y, Tjoderhane L, Breschi L et al. Limitations in bonding to dentin and experimental strategies to prevent bond degradation. *J Dent Res.* 2011;90:953-968. doi: 10.1177/0022034510391799.
4. Wiegand A, Buchalla W, Attin T. Review on fluoride-releasing restorative materials—Fluoride release and uptake characteristics, antibacterial activity and influence on caries formation dental materials. *Dent Mat.* 2007;23:343-362.
5. Скрипкина Г.И., Митяева Т.С., Романова Ю.Г. Сравнительная характеристика эффективности использования стеклоиономерных цементов в клинике стоматологии детского возраста. *Кафедра.* 2014;47:48-51.
6. *International Organization for Standardization.* ISO 10477-2004 «Dentistry — Polymer-based crown and bridge materials» (reviewed 2014-12-12).
7. Meryon SD, Smith AJ. A comparison of release from three glass ionomer cements and polycarboxylate cement. *Int Endod J.* 1984;17:16-24.