

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. В.Г. ШУХОВА»**

На правах рукописи



Романенко Анастасия Андреевна

**СТЕКЛОПОЛИАЛКЕНАТНЫЙ ЦЕМЕНТ
НА ОСНОВЕ СТЕКЛА СИСТЕМЫ $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{F}$**

Специальность 2.6.14 – Технология силикатных и
тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Чуев Владимир Петрович

Белгород 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	9
1.1 Состав стеклополиалкенадных цементав	9
1.1.1 Состав порошка.....	9
1.1.2 Состав жидкости затворения	16
1.1.3 Состав кондиционера	17
1.2 Отверждение стеклополиалкенадных цементав	18
1.3 Свойства стеклополиалкенадных цементав	23
1.4 Применение стеклополиалкенадных цементав	31
1.5 Выводы	33
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ.....	34
2.1 Материалы.....	34
2.1.1 Сырьевые материалы	34
2.1.2 Стеклонаполнители и стоматологические материалы.....	37
2.2 Методы исследования.....	38
2.3 Выводы	46
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СТЕКЛА СИСТЕМЫ $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$ И СТЕКЛОПОЛНИТЕЛЯ НА ЕГО ОСНОВЕ	47
3.1 Разработка состава стекла системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$	47
3.2 Разработка технологии стекла системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$	62
3.3 Исследование влияния химической природы интенсификатора на кинетику измельчения стекла системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$ и распределение активных центров	75
3.4 Исследование влияния концентрации интенсификатора на кинетику измельчения стекла и распределение активных центров	82
3.5 Сравнительное исследование разработанного стеклонаполнителя.....	89
3.6 Выводы	97
ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СТЕКЛОПОЛИАЛКЕНАДНОГО ЦЕМЕНТА	99
4.1 Разработка технологических параметров помола стекла	99

4.2	Определение влияния концентрации регулятора сроков схватывания на характеристики СЦ.....	99
4.3	Определение влияния соотношения порошок/жидкость на характеристики СЦ	100
4.4	Разработка технологических параметров окрашивания СЦ в цвета по шкале VITA...	103
4.5	Сравнительное исследование СЦ.....	105
4.6	Выводы	128
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ АДГЕЗИИ		
СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ		129
5.1	Разработка метода определения адгезии стоматологических материалов	129
5.2	Применение метода определения адгезии стоматологических материалов.....	132
5.3	Выводы	133
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		134
СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ.....		136
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ		137
ПРИЛОЖЕНИЯ		153

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Стеклополиалкенатные цементы (СЦ) получили широкое применение в стоматологии для постоянного и временного пломбирования зубов, фиксации несъемных протезов и ортодонтических конструкций, в качестве прокладки, силера при пломбировании корневых каналов и фиссурного герметика. Такие важные для клинического применения характеристики СЦ, как рентгеноконтрастность, эстетичность и антикариозная активность, зависят от свойств алюмосиликатного стекла, являющегося основным компонентом СЦ.

Импортные стоматологические материалы имеют высокую стоимость, кроме того, существует риск возникновения перебоев в их поставках. В связи с этим обеспечение здравоохранения выбрано правительством РФ в качестве приоритетного для импортозамещения сектора.

Разработка технологии СЦ позволит повысить доступность и эффективность стоматологического лечения пациентов. Разработка энергосберегающей технологии алюмосиликатного стекла позволит расширить отечественную сырьевую базу стоматологической промышленности.

Таким образом, разработка технологии СЦ и алюмосиликатного стекла является актуальной научной задачей, поскольку способствует реализации политики импортозамещения.

Работа выполнялась в рамках реализации проекта «Создание высокотехнологичного производства специализированных стекол, импортозамещающих стеклонаполнителей и экспортно-ориентированных медицинских изделий на их основе» (Договор № 075-11-2021-055 от 24.06.2021) по Постановлению Правительства РФ № 218 от 9 апреля 2010 г., а также проекта «Разработка биоактивного стеклонаполнителя и модифицированной стоматологической композиции на его основе» (Договор 16471ГУ/2021 от 31.05.2021) по программе «Умник» Фонда содействия инновациям.

Степень разработанности темы. Создание современных стоматологических материалов требует междисциплинарных подходов и входит в круг интересов специалистов в области стоматологического материаловедения, химической технологии силикатов, органической химии и т.д. Чтобы обеспечить соответствие стеклоиономерного цемента требованиям к физическим, химическим, механическим, биологическим, и эстетическим свойствам, необходимо комплексно учитывать влияние всех факторов.

Несмотря на имеющийся опыт создания стекол, в том числе алюмосиликатных, для различных областей применения, технология прозрачного фторсодержащего алюмосиликатного стекла имеет ряд недостатков. Также в научной литературе не нашел отражение вопрос

измельчения алюмосиликатного стекла. Недостаточно данных, касающихся технологии стеклополиалкенадного цемента.

Цель работы. Разработка научно-технологических принципов получения стоматологического стеклополиалкенадного цемента на основе стекла системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{F}$.

Для достижения поставленной в работе цели необходимо решить **следующие задачи:**

- разработка технологии стекла системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{F}$ с необходимыми свойствами;
- исследование процесса измельчения стекла системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{F}$ в присутствии интенсификаторов различного химического состава;
- разработка технологии стеклополиалкенадного цемента на основе стекла системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{F}$;
- исследование характеристик разработанного стеклополиалкенадного цемента;
- разработка метода определения адгезии стоматологических материалов;
- разработка нормативных документов на производство стекла, на производство и применение стеклополиалкенадного цемента. Внедрение результатов исследований.

Научная новизна работы.

Установлены закономерности влияния интенсификаторов на распределение активных центров и их суммарное содержание при измельчении стекла системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{F}$, заключающийся в повышении суммарного содержания активных центров с 1,69 до 2,29 и 2,88 ммоль/см² в присутствии интенсификаторов на основе полипропиленгликоля и глицерина и на основе изопропаноламина, его снижении до 1,08 ммоль/см² в присутствии интенсификатора на основе этаноламина и этиленгликоля. В присутствии интенсификаторов наблюдается снижение содержания активных центров с $pK_{\text{a}}=12,8$ и рост количества центров с $pK_{\text{a}} = - 0,3, 1,2$, а также 4,1 и 8,0 для образцов, полученных при помоле с интенсификаторами на основе полипропиленгликоля и глицерина и на основе изопропаноламина. Интенсификатор на основе этаноламина и этиленгликоля способствует блокированию большей части Бренстедовских кислотных ($pK_{\text{a}}=4,1$) и основных ($pK_{\text{a}}=8$ и 8,8).

Установлен характер влияния интенсификаторов на кинетику измельчения стекла системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{F}$, заключающийся в повышении удельной поверхности с 5076 до 5244, 5669 и 5578 см²/г в присутствии 0,05 масс.% интенсификаторов на основе полипропиленгликоля и глицерина, на основе изопропаноламина, на основе этаноламина и этиленгликоля соответственно.

Установлен характер влияния концентрации интенсификатора на основе этаноламина и этиленгликоля на кинетику измельчения стекла системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{F}$,

закрывающийся в возрастании величины удельной поверхности в присутствии 0,05 и 0,1 масс.% интенсификатора и отсутствии дальнейшего возрастания удельной поверхности при повышении концентрации до 0,2 масс.%, и на распределение активных центров и их суммарное содержание, заключающийся в снижении суммарного содержания активных центров с 1,74 до 1,16 и 1,70 ммоль/см² в присутствии 0,05 и 0,1 масс.% интенсификатора соответственно и его повышении до 1,82 ммоль/см² при концентрации интенсификатора 0,2 масс.%.

Установлен характер влияния соотношения твердой и жидкой фазы на функциональные характеристики стеклополиалкенаатного цемента, заключающийся в снижении рабочего времени от 6 до 1 минуты и времени твердения от 8 до 3,5 минут в диапазоне соотношения твердой и жидкой фазы от 1,3/1 до 2,9/1, а также повышении прочности при сжатии от 81 до 136 МПа в диапазоне соотношения твердой и жидкой фазы от 1,3/1 до 2,3/1 и отсутствии дальнейшего ее повышения до соотношения 2,9/1.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Дополнены теоретические представления в области влияния интенсификаторов на кинетику измельчения стекла системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$.

Сформулированы теоретические представления о влиянии интенсификаторов на распределение активных центров и их суммарное содержание при измельчении стекла системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$.

Разработана технология рентгеноконтрастного (эквивалентно 2 мм алюминия) стеклополиалкенаатного цемента трех цветов по стоматологической шкале VITA с прочностью 136 МПа и временем твердения 4,5 мин при применении для пломбирования, с прочностью 111 МПа, толщиной пленки 24 мкм и временем твердения 5,5 мин при применении для фиксации, что удовлетворяет требованиям ГОСТ 31578-2012.

Разработан и запатентован метод определения адгезии стоматологических материалов к конструкционным материалам зубных протезов и твердым тканям зуба, воспроизводящий процесс фиксации протеза на зуб, при котором малое количество материала после приложения нагрузки распределяется между зубом и протезом в виде тонкой пленки (не более 50 мкм).

Разработано и запатентовано два устройства, обеспечивающих равномерное распределение испытуемого стоматологического материала при пробоподготовке при определении адгезии – нагружающее устройство, и основание нагружающего устройства.

Разработаны и запатентованы технологические решения подготовки шихты и составы стекла системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$ с массовым содержанием фтора до 17 %, светопропусканием выше 85% и коэффициентом преломления ~1,50.

Методология и методы исследований. Методологическая основа диссертации представлена комплексным анализом научной литературы по теме работы, а также

общепринятыми методами проведения экспериментальных исследований и обработки экспериментальных данных.

Для исследований применяли современные методы анализа: спектрофотометрия, дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК), сканирующая электронная микроскопия, дилатометрия, энергодисперсионная спектрометрия, рефрактометрия, рентгенофазовый анализ (РФА), рентгенофлуоресцентная спектрометрия, метод лазерной дифракции света и разработанный метод определения адгезии.

Положения, выносимые на защиту:

- особенности технологии стекла системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$;
- характер влияния интенсификаторов различного химического состава на кинетику измельчения стекла системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$ и распределение активных центров;
- особенности технологии стеклополиалкенадного цемента из стекла системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$;
- метод определения адгезии стоматологических материалов к твердым тканям зуба и конструкционным материалам несъемных протезов.

Степень достоверности полученных результатов обеспечена достаточным объемом исследований с применением широкого спектра современного оборудования и поверенных средств измерения. Полученные данные обладают высокой прецизионностью, соответствуют современному уровню знаний в исследуемой области науки.

Апробация результатов исследований. Результаты диссертационного исследования были представлены на II международном симпозиуме «Innovations in life sciences» (Белгород, 2020), XIV–XVI Международной научно-практической конференции «Стоматология славянских государств» (Белгород, 2021-2023), Научной школы-конференции с международным участием для молодых учёных «Функциональные стекла и стеклообразные материалы: Синтез. Структура. Свойства. GlasSPSchool» (Санкт-Петербург, 2022), 51-ом Московском международном стоматологическом форуме и выставке «Дентал Салон 2022» (Москва, 2022), Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии» (Минск, 2023).

Внедрение результатов исследований. Технология стекла внедрена в производство ООО «Кристалл» (г. Санкт-Петербург). Технология СЦ внедрена в производство АО «ОЭЗ «ВладМиВа» (г. Белгород). Разработаны технологические регламенты. Метод определения адгезии стоматологических материалов внедрен в ФГБУ НМИЦ «ЦНИИСиЧЛХ» Минздрава России (г. Москва). Результаты исследований внедрены в учебный процесс при подготовке студентов по направлению «Химическая технология».

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 20 научных работах, в том числе: 2 – в рецензируемых российских изданиях из перечня ВАК РФ, 3 – в изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования, рекомендованных ВАК РФ, получено 2 патента на изобретение РФ и 2 патента на полезную модель РФ.

Личный вклад автора. Автором теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены технология алюмосиликатного стекла и технология стеклополиалкенаатного цемента, проведено исследование процесса измельчения стекла в присутствии интенсификаторов. Разработаны и запатентованы метод определения адгезии стоматологических материалов и два устройства для пробоподготовки. Принято участие в апробации и внедрении результатов работы.

Структура и объем работы. Диссертационная работа включает введение, 5 глав, заключение, список литературы и приложения. Диссертация изложена на 159 страницах машинописного текста, включающего 47 таблиц, 132 рисунка, список литературы из 202 источников, 6 приложений.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Состав стеклополиалкенатных цементов

Стеклополиалкенатный (стеклоиономерный) цемент (СЦ) – это кислотно-щелочной цемент, который образуется в результате реакции между порошком стекла и слабыми полимерными кислотами. В комплект стеклополиалкенатного цемента входит порошок и жидкость затворения [1–2], а также иногда кондиционер.

1.1.1 Состав порошка

Стекло

Основным компонентом порошка СЦ является тонко измельченное алюмосиликатное стекло. Ранее применялись стекла системы $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$, $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaF}_2$ или $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO--CaF}_2$ [3]. Основными компонентами данных стекол были оксид кремния (SiO_2), оксид алюминия (Al_2O_3) и фторид кальция (CaF_2). Состав полупрозрачного стекла, которое подходит для получения СЦ, в этой системе ограничивается центральной областью фазовой диаграммы (рисунок 1.1).



Рисунок 1.1 – Область составов стекла, применяемого для получения СЦ [4]

Требуемая прозрачность стекла обеспечивается при содержании диоксида кремния не менее 40%, однако удлиняются сроки схватывания СЦ и снижается его прочность. Высокая концентрация оксида алюминия обеспечивает сокращение сроков схватывания, повышение прочности и кислотоустойчивости СЦ, однако делает его непрозрачным [5]. В работе [6] установлено, что прозрачное стекло может быть получено при мольном соотношении компонентов $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ примерно 0,45. По данным [7] для получения данных стекол требуется соотношение Al/Si от 1/2 до 3/5.

Фосфорные соединения применяются для глушения (придания свойств рассеяния света или непрозрачности) стекла [8] из расчета 2–3% в зависимости от состава стекла. Глушение

вызывается частицами небольшого размера заглушающих веществ, выделяющихся из расплава стекломассы при ее охлаждении или дополнительной тепловой обработке из-за ограниченной растворимости или почти полной нерастворимости некоторых веществ в стекле [9].

Фосфорный ангидрид P_2O_5 относится к числу компонентов, которые повышают тугоплавкость силикатных стекол, из-за способности образовывать с оксидами MeO (например, с CaO) тугоплавкие нерастворимые соединения. Характерные свойства стеклообразования в фосфатосиликатных системах определяются соотношениями между диоксидом кремния, оксидом алюминия и фосфорным ангидридом. При наличии оксидов MeO и при невысокой концентрации или отсутствии Al_2O_3 создаются условия для получения глушеных стекол. При равенстве молярных концентраций фосфорного ангидрида и оксида алюминия происходит образование $AlPO_4$, который имеет кварцеподобную структуру [10].

При введении в исходное сырье небольших количеств фторсодержащих компонентов понижаются температура и время синтеза стекла, поэтому они относятся к группе плавней [11–14]. При добавлении фтора в шихту высокотемпературная вязкость расплава значительно снижается [15–18], также снижаются характеристические температуры стеклования (T_g) [19] и размягчения Литтлтона (TL).

Помимо химического состава на смещение T_g и T_f в область высоких температур оказывают влияние скорости нагревания и остывания стекол [20]. Зависимость T_g и T_f от скоростей охлаждения и нагревания в математической форме выведена Г.М. Бартеневым:

$$T_g = \frac{1}{C \cdot (1 - 0,31 \cdot w)} \cdot (K), \quad (1.1)$$

где C – постоянная, зависящая от скорости нагрева (охлаждения) стекла;

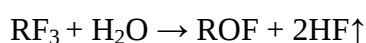
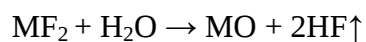
w – скорость нагрева (охлаждения), град/мин [21–22].

Широкое использование при производстве опаловых и молочных стекол получила склонность фторсодержащих соединений к кристаллизации при охлаждении силикатных расплавов (глушение стекла) [23–24]. Также известно, что введение в состав силикатного стекла фтора приводит к заметному изменению его оптических характеристик, в частности к снижению показателя преломления [25–26].

Улетучивание компонентов в пламенных печах зависит от состава стекла, типа стекловаренной печи, температурного газового режима при стекловарении, а также от вида исходного материала, посредством которого вводится легколетучий компонент в состав шихты. Потери на улетучивание фтора составляют от 30 до 70%, при этом летучесть фтора уменьшается в зависимости от вида исходного материала в следующем порядке: $Na_2F_2 \rightarrow Na_3AlF_6 \rightarrow CaF_2 \rightarrow Na_2SiF_6$ [27].

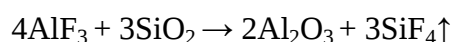
Потери фтора при варке происходят из-за образования летучих соединений HF [28–29], SiF₄ [30–34], и F₂ [35] и приводят к изменению состава стекла, а также травлению нагревательных элементов печи.

В процессе синтеза оксифторидного стекла выделяется два основных механизма потери фтора. Первый – пирогидроллиз, при котором протекает реакция между фторидом и водяным паром по уравнению:



При выборе сырьевых компонентов для введения фтора в состав стекла необходимо учитывать, что фториды стронция и бария более устойчивы к потере фтора по реакции пирогидроллиза, чем фториды алюминия и кальция.

По второму (преимущественному) механизму потери фтора происходят в результате обменных реакций, продуктом которых является летучий фторид кремния:



В обоих случаях фтор улетучивается в диффузионных процессах. В связи с тем, что скорость реакции образования соединения SiF₄ выше, чем HF (1200°C), его роль многосиликатных расплавах выше [24].

Стекло «G200», имеющее состав, представленный в таблице 1.1., было первым стеклом, на основе которого получен СЦ с приемлемыми характеристиками. Также в таблице 1.1 представлен разработанный чуть позже состав стекла «G338» [36].

Таблица 1.1 – Состав стекол «G200» и «G338»

Компонент	Содержание, масс. %	
	«G200»	«G338»
SiO ₂	30,1	24,9
Al ₂ O ₃	19,9	14,2
AlF ₃	2,6	4,6
CaF ₂	34,5	12,8
AlPO ₄	10,0	24,2
NaF	3,7	–
Na ₃ AlF ₆	–	19,2

Стронций и лантан могут применяться для частичной или полной замены кальция в алюмосиликатном стекле в связи с тем, что они придают ему рентгеноконтрастность. В середине 1980-х годов были зарегистрированы патенты, описывающие стронций, как

компонент стекла [37–38]. Замещение кальция на стронций в стеклах возможно при замене оксида и фторида кальция на оксид и фторид стронция [39].

Проводились эксперименты по замене части CaO в стекле на MgO или ZnO. В качестве сырья использовались $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, CaCO_3 , CaF_2 , MgO и ZnO. Составы стекол представлены в таблице 1.2 [40].

Таблица 1.2 – Составы синтезированных стекол при замене части CaO на MgO или ZnO

	CaO	MgO	ZnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaF ₂	Температура стеклования Tg, °C
Состав 1 (исходный)	37,27	–	–	36,12	18,05	6,42	2,14	766
Состав 2	27,27	10,00	–					746
Состав 3	27,27	–	10,00					734

В таблице 1.3 представлены составы коммерческих стеклонаполнителей по данным производителей.

Таблица 1.3 – Составы коммерческих стеклонаполнителей для СЦ и их свойства

Компонент	Содержание, %						
	Производитель «Schott»			Производитель «Cera»			
	GM35429	G018-117	G018-090	DF2	DF5	DF3	DF7
Al ₂ O ₃	30	20	20	31	28	19	24
CaO	10	–	–	19	3	13	–
SrO	–	20	20	–	13	–	28
F	15	15	20	7	8	6	12
Na ₂ O	≤10	≤5,0	≤5,0	≤3	≤2	≤4	≤2
P ₂ O ₅	≤10	≤5,0	≤5,0	≤2	≤6	–	≤6
SiO ₂	30	30	30	38	40	38	28
ZnO	–	10	10	–	–	20	–
Плотность, г/см ³	2,6	3,1	3,1	2,6	3,0	2,7	2,6
Температура стеклования Tg, °C	430	512	505	640	600	630	605
Коэффициент рефракции n _d	1,47	1,51	1,50	1,473	1,517	1,507	1,465

Сплавление компонентов проводится при температуре 1100–1550°C [41–42]. Резкое охлаждение расплава стекла осуществляют выливанием в воду или на холодную металлическую пластину, а затем – в воду.

Каркасная структура фторалюмосиликатного стекла представлена на рисунке 1.2. Структура тетрагональная с трехмерной структурой силикатного стекла, при этом кремний находится в центре тетраэдра, а кислород – в его вершинах. Ион алюминия может заместить ион кремния в центральном положении тетраэдра и имеет координационное число четыре в каркасной структуре, как и ион кремния. В общей структуре необходимо соблюдение условия электронейтральности, поэтому вблизи ионов Al^{3+} располагаются ионы щелочных и щелочноземельных металлов. Ионы M^{2+} (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ и т.д.) также являются реакционноспособными. Они, выступая в роли модифицирующих ионов, снижают молекулярную массу силикатной структуры. Они также являются причиной высокой реакционной способности стекла по отношению к поликислотам. Отрицательно заряженные фторид или фосфат-ионы не включены в каркасную структуру кремниевого тетраэдра, в связи с этим фторид-ионы (F^-) могут диффундировать из стекла [43].

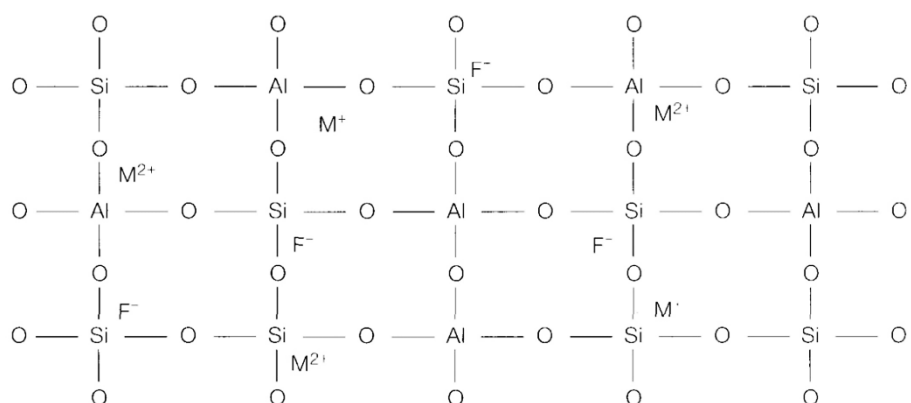


Рисунок 1.2 – Каркасная структура фторалюмосиликатного стекла [44]

На данный момент принято, что закрепление фтора в алюминатной составляющей является преимущественным (рисунок 1.3) при формировании связей $Al-F$ в алюмосиликатных стеклах. При изучении кальциевых алюмосиликатных стекол, в которых оксид кальция заменяли на фторид, показано, что фтор соединяется исключительно с атомами алюминия. По мнению авторов в содержащих щелочные оксиды алюмосиликатных стеклах будет только такой вид связывания фтора. На данный момент нет единства мнений о возможностях и характере соединения галогена с основной сеткообразующей системой ($Si-F$) в стеклах таких систем [45–46].

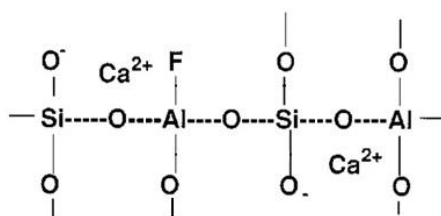


Рисунок 1.3 – Структура фторалюмосиликатного стекла [45]

Охлажденную фритту, которая состоит из крупных кусков стекла, подвергают дроблению и тонкому помолу. Гранулометрический состав молотого стекла и форма его частиц в значительной мере влияют на процесс отверждения стеклоиономерного цемента и определяют приемлемость его функциональных характеристик [47]. Для помола применяются шаровые мельницы и струйнопомольные установки, позволяющие исключить загрязнение порошка другими веществами [48]. Известно, что уменьшение размера частиц способствует повышению реакционной способности порошка стекла и изменению реакции схватывания, что может привести к повышению свойств СЦ. Размер частиц порошка СЦ, применяемого для пломбирования зубов, составляет до 50 мкм [49], а для фиксирующих и прокладочных СЦ – менее 20–25 мкм [46].

Явление механохимической активации основано на том, что при интенсивном механическом воздействии в веществе происходит изменение энергетического состояния, строения и физико-химических свойств [50]. В качестве метода активации наиболее часто выступает тонкое измельчение, которое сопровождается увеличением запаса внутренней и поверхностной свободной энергии измельчаемого материала, которую можно направить на повышение эффективности технологических процессов, таких как кристаллизация, ускорение химических реакций, синтез новых материалов и т. д.

Частицы на поверхности твердого тела имеют меньше связей, чем частицы в его объеме. На поверхности твердого тела формируется поверхностный слой, в котором концентрируется избыточная энергия, что обуславливает увеличение сорбционной и химической активности. Поверхностная энергия тела измеряется необходимой для перемещения внутренней частицы твердого тела на его поверхность работой. Следовательно, увеличение площади поверхности влечет за собой приращение поверхностной энергии за счет увеличения числа активных частиц [51–52]:

$$\Delta G_{\text{пов}} = \delta \cdot \Delta S, \quad (1.2)$$

где $\Delta G_{\text{пов}}$ – изменение поверхностной энергии;

ΔS – изменение площади поверхности материала;

δ – начальная величина поверхностной энергии [52].

Измельчение материала представляет собой многократно повторяющиеся элементарные акты разрушения его частиц под механическим воздействием. При соударении мелющих тел с частицами измельчаемого вещества, часть энергии удара запасается в измельчаемом веществе в виде дефектов его структуры [53]. Накопление структурных дефектов выражается в росте внутренней энергии вещества и приводит к снижению сил сцепления между частицами [52].

Существенное влияние на процессы механоактивации оказывает жидкая среда. С увеличением времени помола различия в дисперсности продуктов сухого и мокрого помола становятся существенными [54].

Для снижения поверхностной активности порошка СЦ применяется отжиг при 400–600°C и/или промывка порошка раствором уксусной или соляной кислоты с концентрацией 5% [44].

Добавки

Придать цвет порошку, а значит и СЦ, можно путем добавления пигментов. Керамические пигменты включают красящие оксиды следующих элементов: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и др., которые придают им определенные цветовые характеристики. Окраска большинства минеральных веществ связана с наличием в их составе d- или f-элементов периодической системы Д.И. Менделеева. К особенностям строения атомов этих элементов относится незаполненность электронных подуровней, что обуславливает электронные переходы под воздействием световой энергии. Установлено, что с увеличением степени асимметричности в строении электронных подуровней элементов возрастает интенсивность окраски их ионов [55]. Хромофоры могут входить в состав минералов как основные компоненты их структуры или как изоморфные смеси. При этом окраска минералов выступает как прямое следствие взаимодействия d-орбиталей хромофоров с окружающими их ионами внутри кристаллической решетки [56].

Порошок гибридных (модифицированных полимером) СЦ, так называемых «СЦ тройного отверждения», кроме измельченного алюмофторсиликатного стекла и пигментов содержит систему редокс-катализаторов – персульфат калия и аскорбиновую кислоту и активаторы фотополимеризации.

По результатам исследований показано, что добавление в порошок СЦ хлоргексидина придавало ему антимикробное действие против кариесогенных микроорганизмов, но отрицательно сказывалось на его физических свойствах [57]. В качестве добавок в состав СЦ были рассмотрены биоактивный апатит [58], диоксид циркония [59], цинк [60–61], оксид стронция [62], волокна [63], нержавеющая сталь [64], диоксид кремния [65], наночастицы кремния [66].

1.1.2 Состав жидкости затворения

Жидкость затворения СЦ – это водный раствор гомополимера акриловой кислоты или ее сополимера с итаконовой кислотой, малеиновой кислотой или другими мономерами (рисунок 1.4) [67–68]. Изначально 50%-ный водный раствор полиакриловой кислоты применялся в качестве жидкости затворения СЦ. Этот вязкий раствор имел склонность к гелеобразованию, что объясняется медленным образованием межмолекулярных водородных связей [69]. Полималеиновая и полиитаконовая кислоты содержат в два раза больше карбоксильных групп, сшивающих цепочки полимера, по сравнению с полиакриловой кислотой [70], итаконовая кислота также снижает вязкость раствора и ингибирует его загустевание т.к. образуются межмолекулярные водородные связи [71] [43]. Таким образом, при сополимеризации акриловой кислоты с малеиновой, итаконовой кислотой и т.д. можно изменить характеристики жидкости – снизить ее вязкость и склонность к гелеобразованию, повысить реакционную способность. Также было предложено применять сополимер винилфосфоновой кислоты, которая намного сильнее, чем прочие кислоты, используемые в производстве жидкости СЦ [72–73].



Рисунок 1.4 – Структурные формулы кислот, используемых в жидкости затворения СЦ [4]

Считалось, что раствор полимера при концентрации 45 масс.% должен иметь молекулярный вес до 75.000. Позже выяснилось, что при более высокой молекулярной массе концентрация должна быть снижена, а при более низкой молекулярной массе – повышена. Нарушение данных ограничений приводит к резкому повышению вязкости и, как следствие, невозможности получения цементной смеси с удовлетворительными характеристиками. Повышение молекулярной массы жидкости затворения способствует повышению прочности СЦ и его эрозионной устойчивости, однако приводит к сокращению сроков схватывания [74–76] [43].

ПАК в дегидратированном виде, содержащую около 4 % воды, можно ввести в состав порошка СЦ [77]. Для этого подходят полиалкеновые кислоты, с высоким молекулярным весом [44]. В данном случае жидкостью затворения может быть вода или водный раствор винной кислоты. Первый такой продукт был представлен на рынке в 1981 году.

Ранние составы СЦ характеризовались пролонгированным временем твердения, что является недостатком для их клинического применения. Данная проблема была устранена путем введения винной кислоты в жидкость в количестве 5–10% от объема [78–80]. Она быстро реагирует с Ca^{2+} , которые высвобождаются из стекла, в результате чего образуется тарترات кальция, что позволяет удлинить рабочее время за счет предотвращения преждевременного образования цепей полиакрилата кальция (рисунок 1.5). Отверждение ускоряется за счет повышения скорости образования поперечных связей алюминия с полиакрилатом [81–82]. Кроме того, винная кислота положительно влияет прочность в ранние сроки. Проводились исследования для оценки возможности применения лимонной кислоты, но оказалось, что она способствует повышению растворимости, что не позволяет применять ее в составе СЦ [83]. Сообщается о введении в жидкость затворения СЦ наночастиц диоксида титана в массовой концентрации 10^{-3} – 10^{-5} % [84] [43].

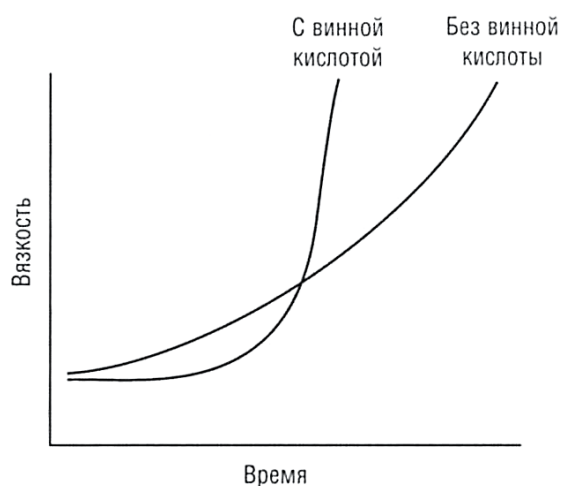


Рисунок 1.5 – Влияние винной кислоты на кривую вязкость-время при отверждении СЦ [71]

Жидкость затворения модифицированных полимерами СЦ представляет собой водный раствор гидрофильных мономеров, полиакриловой кислоты или сополимера акриловой кислоты с присоединенными метакрилоксигруппами и т.д.), регулятора сроков схватывания (винной кислоты) и фотоинициатора (типа камфарохинона) [85]. В связи с тем, что СЦ – материал на водной основе, входящий в его состав полимер должен быть водорастворимым, например, гидроксиэтилметакрилат (HEMA) [4], уретандиметакрилат (UDMA) или бисфенол-А-глицидилдиметакрилат (Bis-GMA) [86]. Жидкость фотоактивна, поэтому должна храниться в темной бутылочке.

1.1.3 Состав кондиционера

Для формирования ионообменного слоя поверхность отпрепарированной полости зуба перед нанесением СЦ должна быть очищена от слюны, налета, частиц твердых тканей, крови и

других загрязнений. Для этого применяется кондиционирование поверхности полости зуба 10% раствором полиакриловой кислоты [87]. Во-первых, она входит в состав СЦ, следовательно, оставшиеся следы раствора не повлияют на ход реакции отверждения материала. Во-вторых, полиакриловая кислота изменяет коэффициент поверхностного натяжения твердых тканей зуба и улучшает их смачиваемость, что вызывает предварительную активацию кальциевых и фосфатных ионов в структурах зуба и делает их более доступными для последующего ионного обмена со стеклоиономером. Эта относительно слабая кислота в течение 10 секунд растворяет смазанный слой. При экспозиции более, чем 20 секунд, она деминерализует дентин и эмаль и откупоривает дентинные каналы, что вызывает истечение дентинной жидкости и может негативно повлиять на степень адгезии из-за растворения ионообменного слоя. Также оказались эффективными кондиционеры на основе танина и хлорида железа.

1.2 Отверждение стеклополиалкенатных цемента

Стадии отверждения СЦ: растворение, гелеобразование и отверждение [88–89].

После смешивания порошка и жидкости затвердения СЦ стекло подвергается воздействию полиалкеновой кислоты. В процессе диффузии макромолекулярной цепи поликислоты в стекло происходит высвобождение протонов, которые затем принимают участие в высвобождении ионов алюминия, кальция и фтора [70]. На рисунке 1.6 показано различие в скорости их диффузии. В результате образуется переходный слой геля кремневой кислоты из SiO_2 (рисунок 1.7).

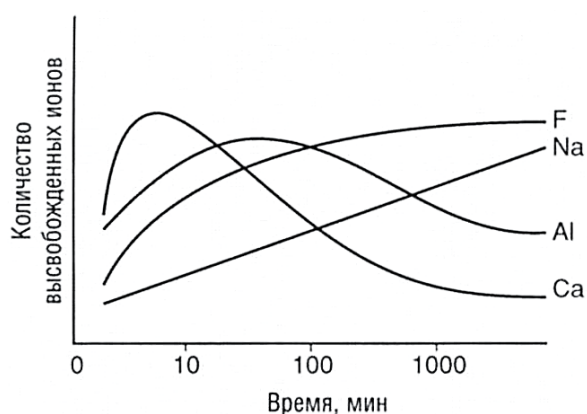


Рисунок 1.6 – Кинетика высвобождения ионов Ca^{2+} , Al^{3+} , Na^+ и F^- из внешнего слоя частиц стекла [68]

Процесс диффузии ионов из внешнего слоя частиц стекла полностью завершается по истечении суток. Первичное отверждение, не позволяющее достичь финальных физико-механических характеристик, происходит в течение 3–6 минут. При этом для обеспечения

процесса диссоциации карбоксильных групп поликислоты на начальной стадии процесса отверждения обязательным условием является присутствие воды либо в качестве растворителя в жидком компоненте, либо воды добавляемой на стадии замешивания цемента [71].

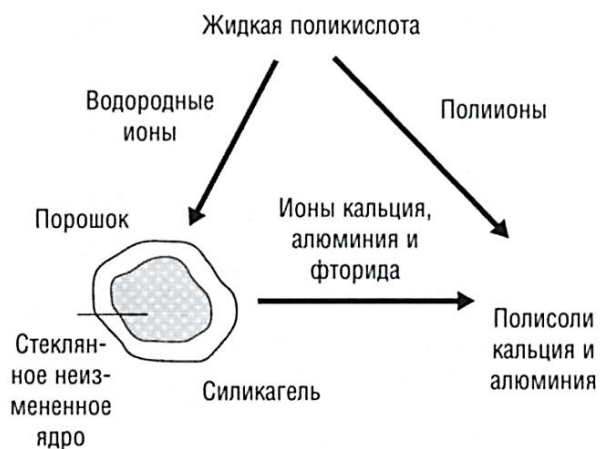


Рисунок 1.7 – Процессы, протекающие на начальной стадии отверждения СЦ [4]

Процесс структурирования СЦ включает в себя образование гетерогенной системы на основе полиакриловой и силикатной матриц. Источником силикатной матрицы выступает силикагель, который образуется в процессе взаимодействия карбоксильных групп поликислоты с поверхностью частиц стекла. Полиакриловая матрица образуется в результате сшивания макромолекул поликислоты катионами Ca^{2+} и Al^{3+} . Образование поперечных сшивок происходит преимущественно по донорно-акцепторному механизму, где донором выступают карбоксильные группы поликарбоновой кислоты, а акцептором – катионы металлов. При этом наибольшей сшивающей способностью обладают ионы кальция (рисунок 1.8).

В процессе образования поперечных сшивок Ca^{2+} в фазе гелеобразования возможно протекание нежелательного процесса хелатирования карбоксильных групп одной макромолекулярной цепи, что является причиной снижения степени сшивания в образующейся пространственной сетке. Присутствие трехвалентных катионов Al^{3+} приводит к повышению степени поперечного сшивания и позволяет частично решить проблему, возникающую при использовании бивалентных ионов в качестве сшивающего агента (рисунок 1.9). Процесс сшивания макромолекул полиакриловой кислоты катионами алюминия протекает медленнее (несколько часов при 20°C), чем в случае катионов кальция. При этом достижение финальных физико-механических характеристик происходит в результате сшивания макромолекул поликислот катионами Al^{3+} . На данной стадии процесса негативный эффект оказывает присутствие избытка воды, который частично связываясь в слое силикагеля на поверхности частиц стекла, способствует удалению катионов алюминия из зоны протекания реакции, что снижает вероятность образования поперечных сшивок.

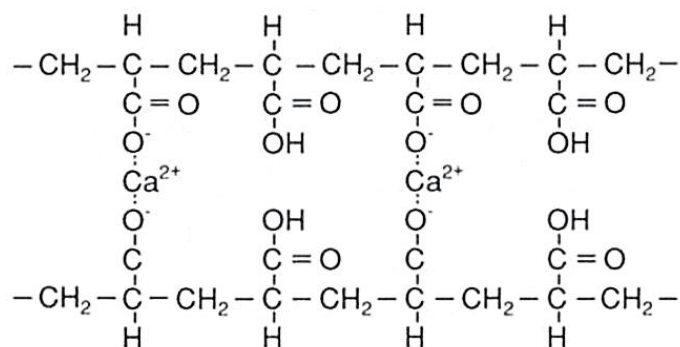


Рисунок 1.8 – Образование поперечных сшивок между макромолекулами поликислоты в фазе образования геля [4]

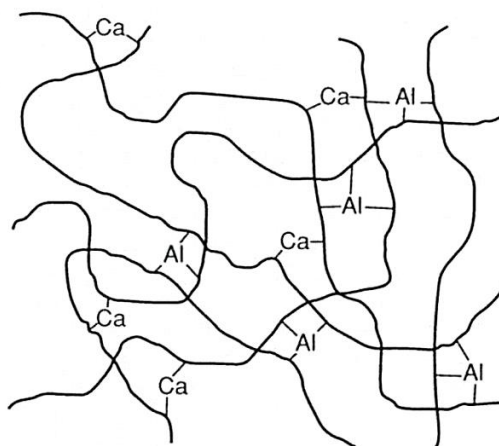


Рисунок 1.9 – Фаза окончательного отверждения СЦ [68]

Исследования методом ЯМР-спектроскопии [90–92] показали, что Al меняет свое координационное число с четырех Al (IV) в стекле на шесть Al (VI) в цементной матрице. Увеличение доли Al (VI) при схватывании СЦ приводит к образованию октаэдрических ионов Al, сшивающих карбоксильные группы ПАК. По результатам исследования [93] пик Al (V) исчезает после определенного времени старения СЦ, но по данным [94], которые хорошо согласуются с результатами [95], он все еще присутствует через 1 год.

Фторид-ионы играют важную роль в процессе структурирования СЦ и выступают в качестве регулятора pH. При их отсутствии цемент непригоден к применению вследствие резкого повышения pH в системе. Фторид- и фосфат-ионы образуют нерастворимые соли и комплексы, которые участвуют в переносе ионов и взаимодействии с карбоксильными группами ПАК.

Фаза отверждения, следующая за фазой гелеобразования, может протекать до 7 дней. При этом происходит сшивание полианионных цепей катионами металлов, которые были высвобождены из поверхностного слоя частиц стекла на предыдущих этапах.

По микроструктуре СЦ после отверждения представляет собой частицы стекла, которые покрыты слоем силикагеля и распределены в полиакрилатной матрице (рисунок 1.10) [44]. «По результатам исследования методом ИК-спектроскопии показано, что «полиакрилаты кальция и алюминия, имеющие характеристические полосы при 1540 см^{-1} и 1600 см^{-1} соответственно», являются основными продуктами реакции схватывания СЦ. Также показано, что СЦ содержит остаточные непрореагировавшие карбоксильные группы [36]. СЦ можно считать материалом на водной основе т.к. в отвержденном виде он содержит от 11 до 24% воды. Содержащаяся в СЦ «слабосвязанная» вода, может быть удалена из системы посредством обезвоживания (испарения), а «прочно связанная вода», которая входит в конечную структуру отвержденного СЦ, не может быть удалена без ее разрушения. При воздействии воздуха «слабосвязанная» вода может быть испарена. С другой стороны, в первое время после смешивания компонентов СЦ может происходить поглощение воды из-за растворения довольно слабых полиакрилатов кальция. Это оказывает негативное влияние на физические свойства СЦ и снижает его прозрачность [44]. На период отверждения СЦ необходима его изоляция. Показатель растворимости цемента снижается в процессе отверждения и достигает минимального значения по завершению реакции» [43].

В связи с тем, что СЦ состоит из двух смешиваемых компонентов, он неизбежно является пористым. Наличие пустот приводит к снижению прочности при сжатии и растяжении в связи с тем, что они способствуют распространению трещин [44].

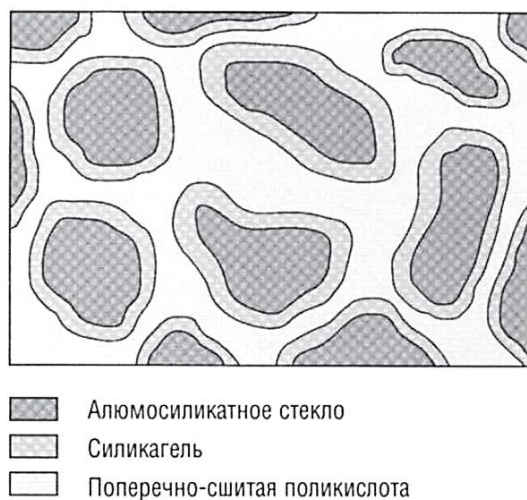


Рисунок 1.10 – Структура отвержденного стеклоиономерного цемента [4]

«Гибридные» стеклоиономерные цементы имеют двойной механизм отверждения [96]. Его механизм представлен на рисунке 1.11. Сначала катализатор инициирует полимеризацию НЕМА и образование дополнительных поперечных связей через подвесные метакрилатные группы, что позволяет отверждать «гибридные» СЦ в течение 30 секунд при помощи фотополимеризатора. Активируемая светом реакция полимеризации предшествует

образованию алюминиевых солевых мостиков, поэтому после завершения полимеризации СЦ продолжают отверждаться по механизму кислотно-основной реакции. Кислотно-основная реакция отверждения, инициируемая при смешивании порошка и жидкости, такая же, как при отверждении традиционных СЦ [4].

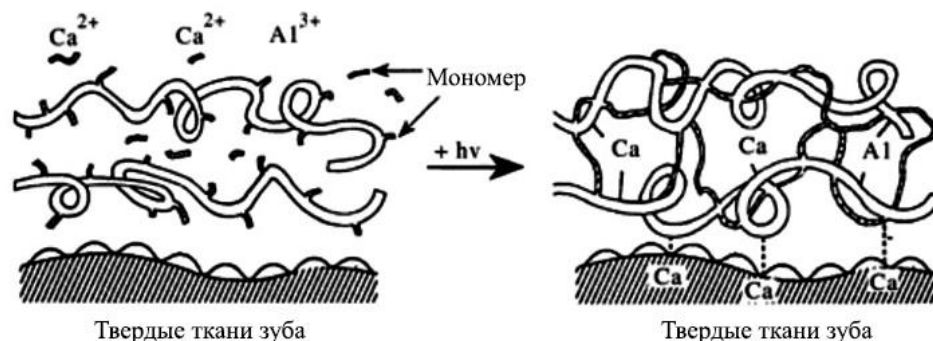


Рисунок 1.11 – Механизм двойного отверждения «гибридных» СЦ [97]

Структура отвержденного «гибридного» СЦ аналогична структуре традиционного СЦ, но дополнительно содержит поперечную сшивку цепочек сополимера за счет ненасыщенных метакрильных групп [98]. Структура такого цемента упрочняется благодаря водородным связям между карбоксильными группами поликислоты и гидроксильными группами образовавшегося из НЕМА полимера. В результате светоактивации такие СЦ отверждаются на 3–4 мм от поверхности, а отверждение в более глубоких участках происходит только за счет кислотно-основной реакции, там его прочность ниже, а также содержатся непрореагировавшие метакрильные группы. Данная проблема решена в «гибридных» СЦ с тройным механизмом отверждения, при котором редокс-реакция обеспечивает отверждения полимерного материала на всю глубину в случае невозможности проникновения туда света от фотополимеризатора.

Таким образом, «гибридные» СЦ имеют три механизма отверждения:

- 1) кислотно-основная стеклоиономерная реакция, инициируемая при смешивании порошка и жидкости затворения;
- 2) метакрилатная полимеризация свободных радикалов, происходящая при фотоиницировании смеси порошка и жидкости в доступных для света участках и обеспечивающая быструю реакцию с образованием прочной структуры и удобство в использовании;
- 3) самополимеризация свободных метакрильных радикалов без воздействия света, происходящая при смешивании порошка и жидкости и обеспечивающая полное отверждение в недоступных для проникновения света участках [71] .

1.3 Свойства стеклополиалкенадных цемента

Международный стандарт качества, распространяющийся на СЦ: ISO 9917-1:2007 «Dentistry – Water-based cements – Part 1: Powder/liquid acid-base cements». В РФ требования устанавливаются ГОСТ 31578–2012 «Цементы стоматологические на водной основе. Технические требования. Методы испытаний» (таблица 1.4). Отмечено, что требования по Российскому стандарту выше, чем по международному, по минимальному времени твердения, прочности при сжатии, и максимальной кислотной эрозии.

Таблица 1.4 – Эксплуатационные (функциональные) требования к стеклополиалкенадным цементам по ГОСТ 31578-2012 / ISO 9917-1:2007

Назначение	Максимальная толщина пленки, мкм	Чистое время твердения, мин		Минимальная прочность при сжатии не менее, МПа	Максимальная кислотная эрозия	Непрозрач-ность		Содержание кислоторастворимого свинца не более, мг/кг	Содержание кислоторастворимого мышьяка не более, мг/кг
		минимум	максимум			минимум	максимум		
Для фиксации	25	2,5/1,5	8	70/50 130/100	0,05 мм/ч /0,17мм/сут	—	—	100	2
Для подкладок/прокладок	—	2/1,5	6			—	—		
Для восста-новления	—					0,35	0,90		

Рабочие характеристики

Важными показателями для СЦ являются рабочее время и время твердения. Время твердения – промежуток времени с момента окончания замешивания до окончательного отверждения. Рабочее время – промежуток времени с момента начала замешивания до момента, когда становится невозможно манипулировать приготовленной массой без ухудшения её свойств [99]. СЦ для восстановления зубов отверждаются в среднем за 3–7 минут, а подкладочные СЦ – за 4–5 минут. Продолжительное рабочее время обеспечивает жидкую консистенцию цементного теста, которая удобна для фиксации конструкций к зубу. Внесение цемента в узкие пространства зуба становится невозможным после начала его отверждения из-

за повышения вязкости. Наиболее длительное рабочее время (до 30 мин) и время отверждения до 1 часа имеют фиссурные герметики.

Толщина пленки

Необходимо обеспечить минимальный контакт цемента с жидкостью полости рта, чтобы снизить риск нарушения краевого прилегания и, следовательно, развития осложнений. Для этого СЦ должен быть способен образовать тонкую пленку для заполнения пространства между поверхностью зуба и коронкой, которое составляет до 20–25 мкм. Этого обеспечивается при применении порошка с размером частиц не более 25 мкм и/или замешивания цементного теста жидкой консистенции [74]. Толщина пленки, образуемой современными стеклоиономерными цементами, достигает 11–13 мкм.

Прочность

Наиболее высокой прочностью среди СЦ характеризуются СЦ для восстановления (пломбирования) зубов, что достигается путем модификации состава стекла и/или повышению соотношения порошок/жидкость. Средние значения прочности при сжатии таких СЦ составляют 140–180 МПа после отверждения, от 160–280 МПа через 1 год. Более быстрому нарастанию прочности способствует изоляция СЦ от влаги в ранний период твердения. Прочность при сжатии СЦ, применяемые в качестве подкладки, составляет 80–100 МПа.

Прочность СЦ при диаметральному растяжению ниже, чем у дентина зуба (таблица 1.5), поэтому нежелательно его применение в таких зонах высокой нагрузки как бугры зубов и режущий край. Вокруг реставрации из СЦ должны со всех сторон должны быть ткани зуба [100].

Таблица 1.5 – Прочность при диаметральному растяжению СЦ и твердых тканей зуба

Материал		Прочность при диаметральному растяжению (МПа)
Дентин зуба		98,7
Эмаль зуба		10,3
СЦ	для фиксации	4,2–5,3
	для восстановления	10,0–19,0
	для подкладки	3,9–8,3

Модифицированные полимером СЦ характеризуются более высокой прочностью на изгиб (около 71 МПа) по сравнению с традиционными СЦ (11 МПа) [47].

Адгезия

СЦ обладает химической адгезией к дентину и эмали зуба [101–104]. Во-первых, введение акриловой или метакриловой кислоты в состав пломбировочного материала позволяет обеспечить его взаимодействие с тканями зуба за счет образования хелатных структур по донорно-акцепторному механизму с ионами кальция, входящими в состав эмали и дентина (рисунок 1.12) [105].

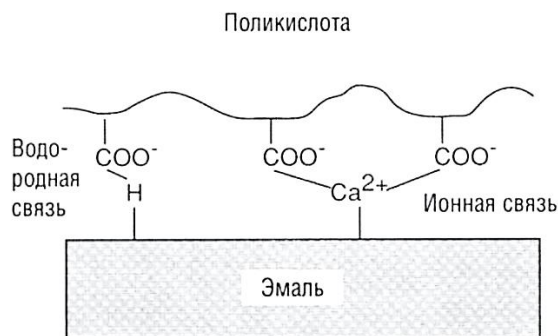


Рисунок 1.12 – Механизм адгезии стеклоиономерных цементов

При нанесении свежесмешанного цементного теста обеспечивается должное смачивание поверхности зуба. Затем происходит образование водородных связей между карбоксильными группами СЦ и связанной водой на поверхности зуба [106]. Эти водородные связи заменяются ионными связями, образующимися между катионами в зубе и анионными функциональными группами в цементе [107]. Подтверждение этому получено при исследовании связи между полиалкеновой кислотой и гидроксиапатитом, который является основным компонентом твердых тканей зуба [108]. В неотвердевшем цементе формируется обогащенный фосфатными и кальциевыми ионами слой, который затем связывается с одной стороны с поверхностью цемента, а с другой – с поверхностью твердых тканей зуба [109–111]. При его исследовании методом СЭМ подтверждено наличие химического соединения между СЦ и твердыми тканями зуба [112].

Предполагается, что второй механизм связи СЦ с тканями зуба обусловлен абсорбцией ПАК на коллагене дентина вследствие его сродства азоту белковых молекул. Таким образом, СЦ способен к образованию ионной связи с гидроксиапатитом и водородной связи с коллагеном твердых тканей зуба [113].

СЦ характеризуется более высокой адгезией к эмали зуба (2,6–9,6 МПа), чем к дентину (1,1–4,1 МПа), так как содержание ионов кальция в ней выше. При этом около 80% конечной адгезионной прочности такой связи достигается через 15 минут твердения СЦ, а максимальное ее значение – в течение нескольких дней [114].

При обработке твердых тканей зуба кондиционером из комплекта СЦ удаляется «смазанный слой» и открываются дентинные каналы, происходит частичная деминерализация поверхности зуба, что приводит к увеличению площади поверхности контакта, а также способствует образованию микромеханического соединения [115]. В таблице 1.6 представлены значения адгезии СЦ к эмали и дентину при их различной обработке.

Таблица 1.6 – Влияние обработки поверхности на адгезию СЦ к эмали и дентину

Обработка поверхности	Адгезия, МПа
К эмали	
–	3,2
Лимонная кислота	5,6
ПАК	7,1
К дентину	
–	3,1
Лимонная кислота	3,7
ПАК	6,8

Также СЦ обладают химической адгезией к таким конструкционным материалам несъемных зубных протезов как нержавеющая сталь, олово, сплавы.

Адгезивные свойства СЦ способствуют хорошей краевой стабильности пломбы т.к. обеспечивают низкое микроподтекание между ней и стенками кариозной полости зуба [71].

Эстетические свойства

Материал для восстановления зубов не должен быть отличим от окружающих тканей зуба, что обеспечивается близостью СЦ по полупрозрачности и цвету к тканям зубов [116–117] (таблица 1.7).

Таблица 1.7 – Цветовые характеристики дневного света, отраженного от поверхностей зуба человека и СЦ

Материал	Доминирующая длина отраженных световых волн (нм)	Световое отражение (яркость)	Насыщенность
Зуб человека	566–586	35,8–44,8	0,34–0,40
СЦ	577–579	55,2–67,7	0,19–0,27

В соответствии с ГОСТ 31578-2012 при определении цвета СЦ определяют полное отклонение цветовых характеристик образцов цемента в координатах цвета CIE L*a*b* (рисунок 1.13), которое основано на измерении спектров отражения испытуемых образцов [118]. CIE L*a*b* охватывает по горизонтальной плоскости все цвета, а по вертикальной – изменения степени белизны. Насыщенность каждого цвета возрастает по направлению от бесцветной центральной точки; a* определяет зеленый и красный цвет (от 0 к отрицательным значениям возрастает насыщенность зеленого цвета, а от 0 к положительным значениям –

красного); b^* – синий и желтый; значение координаты L^* варьируется от 0 (черный цвет) до 100 (белый цвет) [119].

Для расчёта цветового контраста или разницы цветов между двумя точками (ΔE^*) в цветовом пространстве CIE $L^*a^*b^*$ используют следующую формулу:

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}},$$

где ΔL^* , Δa^* и Δb^* – различия в координатах цвета цветового пространства сравниваемых образцов.

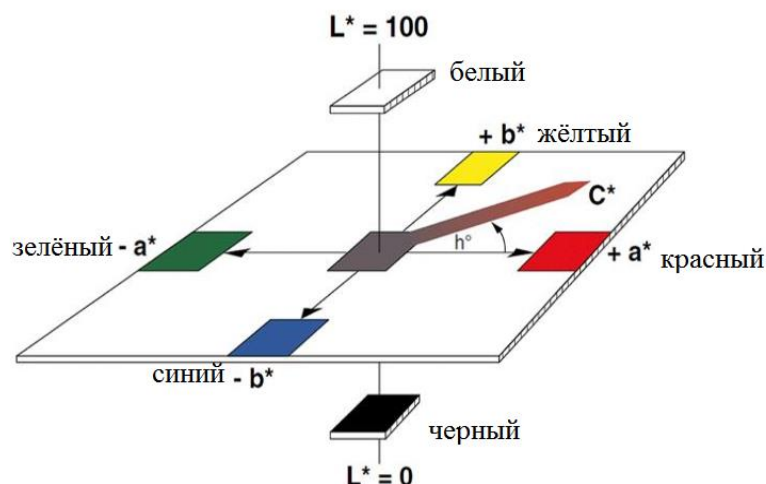


Рисунок 1.13 – Графическое отображение цветового пространства CIE $L^*a^*b^*$ [120]

Основная эстетическая проблема СЦ – неудовлетворительная прозрачность, которая соответствует больше дентину, чем эмали. Тусклость и безжизненность СЦ ограничивает их применение для пломбирования видимых поверхностей зубов. С другой стороны, более непрозрачный СЦ позволяет маскировать потемневшие ткани зуба. Для фиксирующих СЦ их полупрозрачность не принципиальна.

Прозрачность СЦ можно измерить путем оценки обратной ей величины – непрозрачности (опаковости), которая для прозрачного материала соответствует нулю, белого непрозрачного материала – 1,0. Значение опакости ранних СЦ составляло 0,39–0,85, современных – достигает 0,4, для сравнения опакость эмали составляет 0,35, дентина – 0,70 [5].

Эстетичность, а именно цвет и прозрачность модифицированных полимером СЦ выше, чем у традиционных [121].

Растворимость

Растворение СЦ может продолжаться до полного его отверждения в течение 24 ч. Для снижения растворения СЦ в этот период эффективным является его покрытие слоем лака на

основе нитроцеллюлозы, полиметилметакрилата или полиамида по крайней мере на 1ч. По завершении отверждения уровень растворения СЦ определяется условиями среды полости рта пациента [122]. Достоинством СЦ является низкая растворимость в кислотах, которые продуцируются микрофлорой зубной бляшки. В тесте *in vitro* сделано заключение, что СЦ с жидкостью затворения на основе ПАК более устойчивы к абразивно-эрозивному воздействию, чем на основе полималеиновой кислоты. Высокое соотношение порошок/жидкость способствует снижению растворимости СЦ за счет ускорения процесса отверждения.

Высвобождение фторида

Выделение ионов фтора начинается сразу после замешивания СЦ в результате растворения поверхности фторсодержащих частиц стекла, достигает максимума через 24–48 ч и резко снижается после 24–72 ч. Выделение продолжается в меньших количествах после отверждения цемента в течение 1–6 месяцев [123–126]. Дальнейшее выделение фтора возможно в результате растворения содержащихся в отвержденном СЦ фтористых солей «резерва», диффузии из частиц стекла вследствие разрушения СЦ из-за растворения водой (влаги ротовой жидкости), кислотой (продуцируемой микроорганизмами зубной бляшки или попадающей извне) и стирания при жевании и чистке зубов [127].

Количество выделившегося фторида пропорционально содержанию фтора в стекле во все промежутки времени (рисунок 1.14), при этом замена кальция на стронций в стекле мало влияет на этот процесс [128].

Выделение фтора из стеклоиономеров в кислых условиях повышается [129]. При этом происходит комплексообразование с участием ионов алюминия, которые выделяются в больших количествах, чем в нейтральных условиях, или ионов водорода. Это может приводить к образованию AlF_4^- [130], комплекса HF_2^- , либо недиссоциированного HF [131].

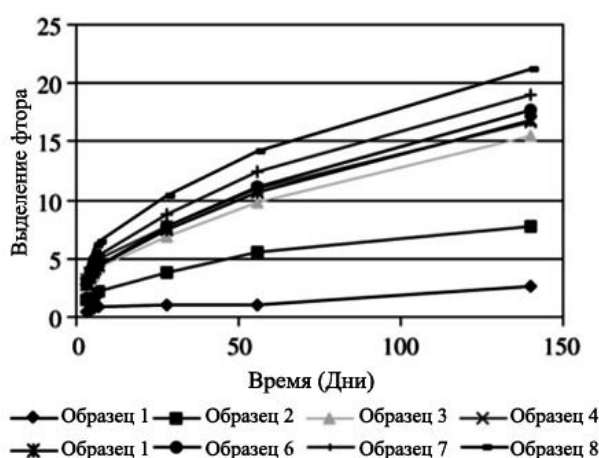


Рисунок 1.14 – Выделение фтора из СЦ с течением времени [128]

Высказывалось предположение о «батарейном» перезаряжающем эффекте СЦ, который заключается в адсорбции ионов фтора из фторсодержащих зубных паст, гелей, растворов для полосканий и т.д. Адсорбированные ионы фтора связываются с полимерной матрицей СЦ, а затем медленно высвобождаются в прилежащие ткани зуба [132–136].

По результатам исследований методами СЭМ и FTIR показано, что «переходный слой между СЦ и дентином состоит в основном из углеродистых апатитов, насыщенных фтором. Образование данного слоя происходит в результате реакции между дентином и СЦ, содержащим соли фтора, в течение 2–4 ч после их контакта [137]. Насыщенные фтором апатиты менее растворимы, чем другие апатиты дентина, поэтому предотвращают развитие вторичного кариеса.

Также доказано, что поверхность пломб из СЦ имеет более низкий уровень количества бактерий, чем из других стоматологических материалов.

Таким образом, известны следующие механизмы действия фтора:

1. Образование более устойчивого к действию кислот фторапатита путем замещения фтором гидроксильной группы гидроксиапатита;
2. Стимуляция минерализации (катализирование включения минеральных компонентов в эмаль, закрепление граней растущего кристалла);
3. Образование на поверхности эмали малорастворимого фторида кальция, который, медленно диссоциируя, поставляет в большом количестве ионы фтора для реакции замещения гидроксильных групп в апатитах эмали;
4. Снижение выработки кислоты микроорганизмами (блокирование ферментов микробного гликолиза (энолазы, превращающей 2-фосфоглицерат в фосфоэнолпируват) с прерыванием процесса образования молочной кислоты);
5. Блокирование реакций синтеза микроорганизмами внеклеточных полисахаридов декстрана и левана, обеспечивающих прикрепление зубной бляшки к поверхности зуба;
6. Изменение электрического потенциала поверхности эмали и препятствие оседанию на ней микробных частиц» [127].

СЦ не только выделяет фторид-ионы, но также ионы кальция и фосфата [138–140].

Биосовместимость

Стеклоиономерные цементы характеризуются довольно высокой биосовместимостью [141–143], что подтверждается тестами с культурой ткани и экспериментами *in vivo*. СЦ после замешивания характеризуется слабой цитотоксичностью. ПАК, входящая в состав жидкости затворения СЦ, характеризуется высоким молекулярным весом и не способна диффундировать в дентин зуба.

СЦ гидрофилен, поэтому после его внесения в полость зуба к нему поступает вода из пульпы зуба, что может привести к ее гиперчувствительности и дегидратации. Правильная работа со СЦ позволяет минимизировать риск данных осложнений.

Коэффициент термического расширения

Среди стоматологических пломбировочных материалов СЦ обладают наиболее близким к тканям зуба коэффициентом температурного расширения (таблица 1.8), что позволяет снизить риск нарушения краевого прилегания пломб при изменениях температуры в полости рта. СЦ также характеризуются теплопроводностью близкой к теплопроводности дентина зуба (таблица 1.8).

Таблица 1.8 – ТКЛР и теплопроводность тканей зуба и СЦ

Материал	Коэффициент температурного расширения ($10^{-6} / ^\circ\text{C}$)	Теплопроводность ($\text{мм}^2 / \text{сек}$)
Эмаль зуба	11,4–12,0	0,469
Дентин	14,0	0,183
СЦ	8,0–15,0	0,198

Модуль эластичности

«Благодаря низкому модулю эластичности стеклоиономеры можно применять их для пломбирования полостей V класса по Блеку, ведь их способность к пластичным деформациям компенсирует напряжение, накапливающееся в пришеечном участке зуба во время его микродвижений при жевании. Также это позволяет применять их в качестве прокладок или базы под реставрацию композитными материалами т.к. СЦ компенсируют формирующееся при усадке материала внутреннее напряжение, препятствуя деформации пломбы» (таблица 1.9).

Таблица 1.9 – Модуль эластичности тканей зуба и СЦ [127]

Материал		Модуль эластичности (ГПа)
Дентин		18,3
Эмаль зуба		84,1
СЦ	фиксирующие	3,5–6,4
	восстановительные	1,8–2,8
	подкладочные	3,7–9,0

Усадка

Объемная усадка СЦ через 30 секунд составляет от 1,0 до 3,6 %, через сутки – 2,8–7,1 %, что значительно ниже, чем для композитов. При относительной влажности менее 80 % происходит пересушивание и усадка СЦ, при относительной влажности более 85% СЦ

абсорбирует воду. Таким образом, СЦ компенсирует усадку поглощением воды, поэтому размеров пломб стабильны.

Рентгеноконтрастность

Желательно, чтобы СЦ можно было отличить рентгенографически от твердых тканей зуба, чтобы можно было надежно отслеживать изменения. Как правило, рентгеноконтрастность СЦ значительно превосходит таковую дентина [144]. Рентгеноконтрастность демонстрирует сильную линейную корреляцию с содержанием Sr (рисунок 1.15).

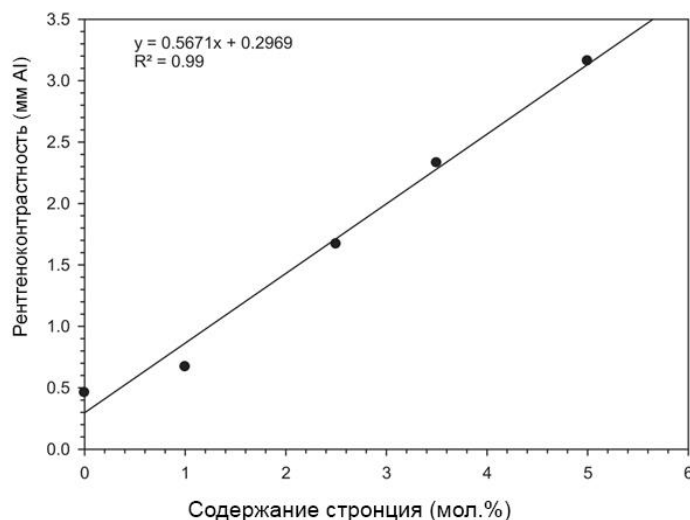


Рисунок 1.15 – Зависимость рентгеноконтрастности СЦ от содержания стронция [35]

1.4 Применение стеклополиалкенатных цемента

Способ применения

Нужное количество порошка и жидкости помещают на бумагу для замешивания. Весь порошок добавляют к жидкости сразу и в течение 20 с замешивают пластиковым шпателем. Для замешивания большого количества цемента рекомендуют разделить порошок на 2 равные части. Сначала смешать первую порцию порошка со всей жидкостью (5 с), затем добавить оставшийся порошок и в течение оставшихся 15 с тщательно перемешать [145]. Для более точной дозировки перед каждым взятием порошка необходимо встряхнуть бутылочку, слегка постукивая ею о ладонь. Бутылочку с жидкостью рекомендуют держать вертикально и осторожно выдавливать жидкость. После использования необходимо плотно закрывать крышки. Соотношение порошок/жидкость необходимо строго выдерживать в соответствии с инструкцией изготовителя. Единственным действительно точным методом дозирования вручную является применение весов с точностью до двух знаков после запятой, но это непрактично в клинической практике. При дозировании как порошка, так и жидкости, легко

достигается 10% разброс, а это означает, что суммарная ошибка может достигать 20%. Этого достаточно, чтобы изменить физические свойства СЦ по крайней мере в той же степени.

В 1974 году компанией «ESPE» был выпущен СЦ «Ketac Aplicar», порошок и жидкость которого были помещены в капсулы, что исключает ошибку при дозировании [146]. На данный момент капсулированные СЦ, которые характеризуются эргономичностью а также быстротой и удобством использования, замешиваются автоматическим смесителем [147].

Модифицированные полимером СЦ замешивают в течение 1–1,5 мин на бумажных пластинках, затем вносят материал в полость и проводят световую активацию полимеризации внесенного цемента в течение 40–60 сек с помощью фотополимеризатора [148].

Классификация и показания к применению

Традиционные стеклоиономерные цементы делятся в зависимости от их клинического применения [149]:

1. Фиксирующие цементы предназначены для фиксации коронок, мостовидных протезов, вкладок, накладок и прочих ортопедических конструкций, а также ортодонтических аппаратов [150–151].

2. Восстановительные (реставрационные) цементы предназначены для постоянного пломбирования дефектов III и V классов в постоянных зубах, I класса в неокклюзионном поле [152–153], временного пломбирования полостей всех классов [154], некариозных поражений пришеечной локализации [155], а также для применения в педиатрической стоматологии [156].

3. Подкладочные цементы используются в качестве подкладок под композиционные материалы [157].

4. Фиссурные герметики [158–162];

5. Силер при пломбировании корневых каналов (в методике латеральной конденсации гуттаперчевых штифтов) [163].

Показания к применению «гибридных» СЦ:

- 1) эстетическое пломбирование кариозных полостей III и V классов по Блэку», в том числе в детской стоматологии [164];
- 2) пломбирование некариозных дефектов зубов (эрозии, клиновидные дефекты);
- 3) временное пломбирование;
- 4) создание культи зуба под коронку;
- 5) в качестве прокладка под композит при пломбировании зуба методом «Сендвич» [165];
- 6) фиксация ортопедических и ортодонтических конструкций [166] [167].

1.5 Выводы

1. СЦ используются в качестве стоматологических материалов для временного и постоянного пломбирования зубов, фиксации ортопедических и ортодонтических конструкций, а также в качестве подкладки, фиссурного герметика и силера при пломбировании корневых каналов.
2. Стеклонаполнители для СЦ представляют собой тонко измельченное кальциевое или стронциевое алюмофторсиликатное стекло. При его смешивании с жидкостью на основе полиакриловой кислоты или ее сополимеров происходит поперечное сшивание молекул полимерных кислот ионами, экстрагированными из стекла (кальций, стронций и алюминий). Структура СЦ после отверждения представляет собой частицы стекла, окруженные силикагелем, и расположенные в полимерном матриксе из поперечносвязанных поликарбоновых кислот.
3. Сроки схватывания СЦ могут регулироваться винной кислотой.
4. Преимуществами СЦ являются высокая биосовместимость, химическая адгезия к твердым тканям зуба, антикариозная активность и простота применения.
5. Выделение из СЦ фтора в ткани зуба способствует предупреждению развития рецидивного кариеса. Высокое содержание фтора в стеклонаполнителе обеспечивает антикариозную активность СЦ на его основе.
6. Чтобы СЦ обладал удовлетворительными эстетическими характеристиками, он должен быть близок по полупрозрачности к тканям зуба, что обеспечиваются при близости его показателя преломления к таковому полимерной матрицы (от 1,47 до 1,51).
7. Эксплуатационные (функциональные) характеристики стеклополиалкенатных цемента должны соответствовать требованиям ГОСТ 31578-2012.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1 Материалы

2.1.1 Сырьевые материалы

В качестве сырьевых материалов для варки стекол системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$ были выбраны синтетические вещества (таблицы 2.1 – 2.2) высокой степени чистоты (вплоть до ОСЧ).

Таблица 2.1 – Сырьевые материалы для варки стекол системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$

Наименование	Марка, квалификация	Нормативный документ
Песок кварцевый	«ВС-050-1»	ГОСТ 22551-2019
Алюминия гидроксид	«ОСЧ 7-3»	ТУ 6-09-1473-77
	«чда»	ГОСТ 11841-76
Алюминий метафосфат	«ОСЧ 7-3»	ТУ 6-09-5808-87
Стронций углекислый	«ОСЧ 7-2»	ТУ 6-09-1609-77
Алюминий фтористый	«Ч»	ТУ 6-09-1122-84
Фтористый стронций	«осч. 10-2»	ТУ 6-09-1434-77
Фтористый лантан	«осч»	ТУ 6-09-4677-83
Оксид галлия	«осч»	ТУ 6-09-3777-80

Таблица 2.2 – Характеристики сырьевых материалов для варки стекол системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$

Наименование сырья	Компонент	Массовая доля, %
Песок кварцевый марки ВС-050-1	оксид кремния (SiO_2)	не менее 98,5
	оксид железа (Fe_2O_3)	не более 0,05
	оксид алюминия (Al_2O_3)	не более 0,6
Алюминия гидроксид марки «ОСЧ 7-3»	гидроокись алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$)	не менее 98
	сульфаты (SO_4)	не более 0,005
	хлориды (Cl)	не более 0,002
	кобальт (Co)	не более 0,00001
	никель (Ni)	не более 0,00002
	хром (Cr)	не более 0,00005
	сумма калия и натрия (K+Na)	не более 0,2
	ванадий (V)	не более 0,001
	железо (Fe)	не более 0,001

	марганец (Mn)	не более 0,0005
	медь (Cu)	не более 0,0001
Алюминия гидроокись марки «чда»	гидроокись алюминия (Al(OH) ₃)	не менее 98
	сульфаты (SO ₄)	не более 0,005
	хлориды (Cl)	не более 0,002
	железо (Fe)	не более 0,005
	кремнекислота (SiO ₂)	не более 0,05
	сумма калия, натрия, кальция и магния (K+Na+Ca+Mg)	не более 0,2
	свинец (Pb)	не более 0,002
Алюминий метафосфат марки «ОСЧ 7-3»	фосфора оксид (P ₂ O ₅)	не менее 78,5
	аммонийные соли (NH ₄)	не более 0,01
	хлориды (Cl)	не более 0,01
	ванадий (V)	не более 0,00005
	железо (Fe)	не более 0,0005
	кобальт (Co)	не более 0,00003
	марганец (Mn)	не менее 0,0003
	меди (Cu)	не более 0,00003
	никель (Ni)	не более 0,00005
	хром (Cr)	не более 0,00005
	кремний (Si)	не более 0,01
	общая сера (в пересчете на SO ₄)	не более 0,01
	потери при прокаливании	не более 0,5
Стронций углекислый марки «ОСЧ 7-2»	SrCO ₃	не менее 99,0
	барий (Ba)	не более 0,005
	железо (II) (Fe ²⁺)	не более 0,0001
	кальций (Ca)	не более 0,01
	магний (Mg)	не более 0,001
	марганец (Mn)	не более 0,0003
	медь (Cu)	не более 0,0003
	свинец (Pb)	не более 0,0003
Фтористый стронций марки «осч. 10-2»	фторид стронция	не менее 99,95
	алюминий	не более $5 \cdot 10^{-3}$
	барий	не более $3 \cdot 10^{-3}$

	железо	не более $3 \cdot 10^{-3}$
	кальций	не более $1 \cdot 10^{-2}$
	кремний	не более $5 \cdot 10^{-3}$
	магний	не более $2 \cdot 10^{-3}$
	марганец	не более $5 \cdot 10^{-4}$
	медь	не более $1 \cdot 10^{-4}$
	натрий	не более $1 \cdot 10^{-2}$
	потери при прокаливании	не более 1,0
	свинец	не более $1 \cdot 10^{-3}$
Фтористый лантан марки «осч»	фторид лантана (LaF_3)	не менее 99,9
	железо (Fe)	не более 0,0004
	(Ni, Cr, Cu)	не более 0,0006
	(Zn, Mo, Cu, Pb,)	не более 0,00007
	(Co, Mn, V, Ag, Bi)	не более 0,000005
	(Cd)	не более 0,0000005
Оксид галлия марки «осч»	оксид галлия (Ga_2O_3)	не менее 99,9
	железо (Fe)	не более $5 \cdot 10^{-4}$
	(Pb)	не более 0,0001
	(Ni)	не более $1 \cdot 10^{-4}$
	(Mn)	не более $1 \cdot 10^{-4}$
	(Co)	не более $1 \cdot 10^{-4}$
	(Cd)	не более $5 \cdot 10^{-5}$
	(Cu)	не более $1 \cdot 10^{-4}$
	(Ag)	не более $5 \cdot 10^{-5}$
	алюминий (Al)	не более $5 \cdot 10^{-4}$
	(Cr)	не более $1 \cdot 10^{-4}$

В качестве сырьевых материалов для получения жидкости затворения СЦ были выбраны кислота полиакриловая по ТУ 2219-005-67202644-2012 с динамической вязкостью 1100–1300 спз, коэффициентом рефракции 1,401–1,405, содержанием остаточного мономера не более 0,5% [168] и кислота винная высшего сорта по ГОСТ 21205-83 «Кислота винная пищевая. Технические условия», характеристики которой представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Характеристики сырьевых материалов для жидкости затворения СЦ

Наименование сырья	Компонент	Массовая доля, %
Кислота винная	винная кислота	не менее 99,0

пищевая высшего сорта	зола	не более 0,3
	свободная серная кислота	не более 0,03
	медь	не более 0,00010
	мышьяк	не более 0,00007
	хлориды	не более 0,01
	сульфаты	не более 0,20

2.1.2 Стеклонаполнители и стоматологические материалы

Стеклонаполнители стоматологических СЦ, выбранные для исследований, представлены в таблице 2.4, стеклоиономерные цементы – в таблице 2.5.

Таблица 2.4 – Стеклонаполнители стоматологических СЦ, выбранные для исследований

Стеклонаполнитель	Производитель	Страна производителя
«EEG106-10»	Esschem	США
«G018-090»	Schott	Германия
«GM35429»		
«DF2»	Cera	Германия
«DF3»		
«DF5»		
«DF7»		

Таблица 2.5 – Стоматологические СЦ, выбранные для исследований

Материал	Производитель	Страна производителя
«AHfil+»	AHL	Великобритания
«AHLute»		
«Ketac Molar Easymix»	3M ESPE	США
«Vitremer»		
«Ketac Cem Easymix»		
«Relyx Luting»		
«Fuji IX GP»	GC	Япония
«Fuji I»		
«Fuji PLUS»		
«ProGlass Nine»	Silmet	Израиль
«ProGlass One»		

«Мерон»	VOCO	Германия
«Полиакрилин для реставрации»	ТехноДент	РФ
«Цемион-Ф»	ВладМиВа	
«Цемион универсальный»		
«Глассин Фикс»	Omega dent	
«Глассин Рест»		
«Стомакрон»	Стомахим	
«Стомафил»		
«Кемфил»	СтомаДент	

2.2 Методы исследований

2.2.1 Методы исследований стекол

Химический состав определялся методом энергодисперсионной спектроскопии при помощи системы рентгеновского энергодисперсионного микроанализа «Quantax EDS» (Bruker Nano GmbH, Германия). Количественный анализ распределения элементов в исследуемых точках поверхности образца проводили при трех итерациях.

Исследование методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) для определения температуры стеклования T_g и оценки неізотермической кристаллизационной способности полученных стекол проводили с помощью калориметра Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Термограммы записывали для порошкообразных образцов стекла массой ~ 15 мг в режиме равномерного увеличения температуры до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин в платиновых тиглях в токе аргона [169].

Контроль наличия или отсутствия кристаллических фаз в полученных стеклах осуществляли рентгенофазовым анализом (РФА) с помощью дифрактометра «ДРОН–3М» (излучение $\text{CuK}\alpha$, Ni-фильтр)» [169]. Идентификацию кристаллических фаз проводили путем сравнения значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей брэгговских пиков на дифракционной кривой и соответствующих им данных электронного каталога дифрактограмм JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Показатель преломления стекол исследованных составов измеряли в соответствии с ГОСТ 28869-90 «Материалы оптические. Методы измерений показателя преломления» на многоволновом рефрактометре Аббе DR-M4/1550 при длине волн 589 нм.

Плотность образцов определяли по методике гидростатического взвешивания с помощью плотномера YDK 01 для весов Sartorius GC 803S-OCE.

Тепловое расширение стекол изучали на низкотемпературном лазерном дилатометре Linseis L75PT с кварцевой измерительной системой в интервале температур –30 – +70 °C со скоростью 4 °C/мин.

Светопропускание было измерено на спектрофотометре Shimadzu UV 3600 с двухлучевой оптической схемой с двойным монохроматором в интервале длин волн 200 – 800 нм.

Химический состав определяли методом рентгенофлуоресцентной спектromетрии с использованием спектрометра серии ARL 9900 WorkStation (Thermo Fisher Scientific, США) со встроенной системой дифракции [169].

2.2.2. Методы исследований стеклонаполнителей и ЦС

Микроструктура оценивалась методом сканирующей электронной микроскопии на «TM3030» и «SU1510» (Hitachi, Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ в условиях низкого вакуума.

Гранулометрический состав определялся методом лазерной дифракции света на анализаторе размера частиц «LS 13 320» (Beckman Coulter, США) с ультразвуковым гомогенизатором, а также на анализаторе размера частиц «Microtrac S3500» (Microtrac Inc., США). В качестве среды применялась дистиллированная вода [170].

Величину удельной поверхности порошков определяли методом воздухопроницаемости при помощи прибора «ПСХ-К» (ООО «Собственные технологии», Россия).

Кислотно-основные свойства поверхности исследуемых образцов исследовали индикаторным методом Гаммета по адсорбции одноосновных красителей различного типа из водных растворов со значениями pK_a^x в интервале от -0,3 до +12,80.

Количественное определение центров адсорбции данной кислотной силы проводили спектрофотометрическим методом на спектрофотометре «DR6000» (HACH LANGE GmbH, Германия) в УФ и видимой областях спектра при длине волны, соответствующей максимальному поглощению каждого индикатора (λ_{max}) (таблица 2.6).

Таблица 2.6 – Характеристики кислотно-основных индикаторов

Название индикатора	pK_{ax}	λ_{max} , нм
О-нитроанилин	-0,3	410
Кристаллический фиолетовый	+0,80	580
Пара-нитроанилин	+1,02	380
Бриллиантовый зеленый	+1,30	610

Фуксин (основание)	+2,10	540
Мета-нитроанилин	+2,50	340
Метиловый оранжевый	+3,50	460
Бромфеноловый синий	+4,10	590
Метиловый красный	+5,00	430
Бромтимоловый синий	+7,10	430
Феноловый красный	+8,00	430
Тимоловый синий	+8,80	430
Индиго-кармин	+12,80	610

Сначала измеряли оптические плотности исходных растворов индикаторов (D_0). Затем готовили суспензии исследуемых материалов в этих растворах и измеряли оптические плотности (D_1) после установления адсорбционного равновесия (60 мин) и отделения раствора от осадка центрифугированием. Чтобы учесть влияние на оптическую плотность изменения pH при контакте образца с раствором, готовили суспензию в дистиллированной воде и через 30 мин отделяли осадок, добавляли раствор индикатора необходимого объема («холостой» раствор) и измеряли оптическую плотность (D_2). Содержание активных центров (q_{pKa}^x , ммоль/г) определенной кислотной силы pK_a^x , рассчитывали по формуле:

$$q_{pKa}^x = \frac{C_{инд} \times V_{инд}}{D_0} \times \left(\left| \frac{D_0 - D_1}{m_1} \right| \pm \left| \frac{D_0 - D_2}{m_2} \right| \right), \text{ где} \quad (2.1)$$

$C_{инд}$ – концентрация раствора индикатора, ммоль/л;

$V_{инд}$ – объем раствора индикатора, взятого для анализа, л;

D_1 – оптическая плотность раствора индикатора после сорбции;

D_2 – оптическая плотность «холостого» раствора;

D_0 – оптическая плотность раствора индикатора до сорбции;

m_1 и m_2 – массы навесок исследуемого образца при измерении D_1 и D_2 , г.

Знак «–» соответствует однонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 , т.е. D_1 и $D_2 < D_0$ или D_1 и $D_2 > D_0$. Знак «+» соответствует разнонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 , т.е. $D_1 > D_0$, $D_2 < D_0$ или $D_1 < D_0$, $D_2 > D_0$.

Функцию кислотности поверхности исследуемого материала рассчитывали по формуле [171]:

$$H_0 = \sum pK_a^x q_{pKa}^x / \sum q_{pKa}^x \quad (2.2)$$

Испытание рабочего времени, времени твердения, прочности при сжатии, толщины пленки, рентгеноконтрастности и цвета СЦ проводили в соответствии с ГОСТ 31578–2012. Условия проведения испытаний характеризовались стабильной температурой 23 ± 1 °С и

относительной влажностью воздуха не менее 30 %. Импортные аналоги применяли в соответствии с инструкциями изготовителей.

Рабочее время исследуемых образцов определяли 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 ± 1 °С. В образец вертикально опускалась игла индентора массой 400 г. 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.

При изготовлении образцов для исследования на прочность при сжатии 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 электрический суховоздушный «ТС-80М-2» (Медлабортехника, Украина) при температуре 37 ± 1 °С. Через 24 часа после окончания смешивания образцы исследовали на прочность путем прикладывания к ним сжимающей нагрузки в направлении продольной оси (рисунок 2.1). Применяли испытательную машину «Instron 3345» (Instron, США) со скоростью движения траверсы 1 мм/мин. Фиксировали значение нагрузки, при которой произошло разрушение образца. Рассчитывали среднее значение и среднеквадратическое отклонение с применением поставляемого с оборудованием программного обеспечения [170].

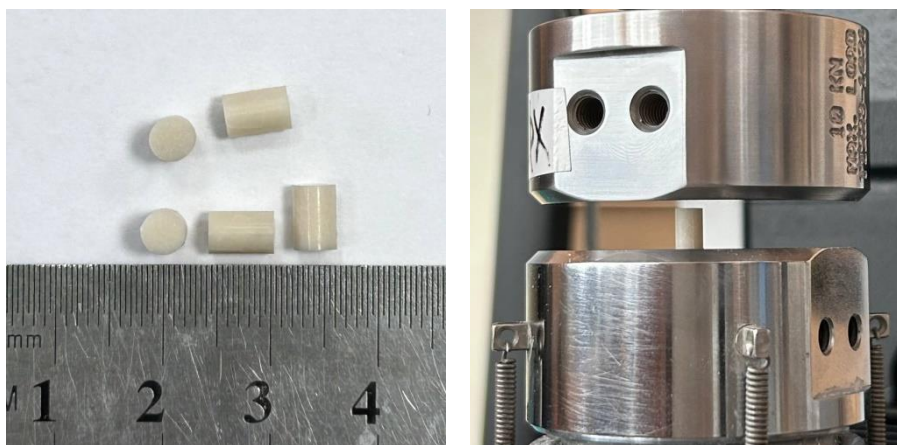


Рисунок 2.1 – Образцы СЦ для испытания прочности при сжатии

При определении толщины пленки при помощи микрометра «МК25 Micron» (MICRONTOLS S.P.O., Чехия) «измеряли суммарную толщину двух сложенных вместе оптически плоских стеклянных пластин. Верхнюю пластину снимали, помещали 0,5 см³ замешанного цемента в центр нижней пластины и размещали ее на основании нагружающего

устройства так, чтобы образец цемента располагался по центру приложения нагрузки. Сверху цемент накрывали верхней стеклянной пластиной так, чтобы положение пластин соответствовало их положению при измерении толщины. За 10 с до окончания рабочего времени прикладывали нагрузку (150 ± 2) Н перпендикулярно к центру верхней пластины при помощи нагружающего устройства так, чтобы цемент полностью заполнил пространство между стеклянными пластинами. Нагрузку прикладывали в течении 10 мин, а затем пластины с цементом удаляли из-под нагружающего устройства и измеряли общую толщину пластин с пленкой цемента между ними (рисунок 2.2). За толщину пленки принимали разницу между толщиной пластин с пленкой и пластин без пленки цемента. Испытание повторяли пять раз [170].



Рисунок 2.2 – Измерение толщины двух склеенных цементом стеклянных пластин

При определении рентгеноконтрастности на рентгеновской стоматологической пленке, помещенной на свинцовую пластину, располагали образцы исследуемых СЦ толщиной 1 мм и диаметром 15 мм, а также алюминиевый ступенчатый клин толщиной от 1 до 8 мм со ступенями высотой 1 мм (рисунок 2.3 а)). При помощи высокочастотного портативного рентген-аппарата «DX3000» (DEXCOWIN, Корея) облучали пленку, а затем проявляли ее (рисунок 2.3 б)). Оценку рентгеноконтрастности проводили путем визуального сравнения по плотности степени почернения пленки на месте изображения исследуемых образцов СЦ и алюминиевого ступенчатого клина. Для измерения визуальной диффузионной оптической плотности почернения рентгенографической пленки применялся денситометр цифровой портативный ДП 5004 (Литас, РФ) [170].

При определении цвета СЦ форму диаметром (15 ± 1) мм и толщиной $(1 \pm 0,1)$ мм помещали на покрытую пленкой стеклянную пластинку, заполняли с небольшим избытком цементной массой. Материал накрывали листом пергаментной бумаги и сжимали, после чего помещали в термостат электрический суховоздушный «ТС-80М-2» (Медлабортехника,

Украина) для поддержания температуры $(37 \pm 1) ^\circ\text{C}$. После отверждения образец удаляли из формы и микрометром «МК25 Micron» (MICRONTTOOLS S.P.O., Чехия) измеряли высоту образца в его центре. Для испытаний использовали только образцы толщиной $(1 \pm 0,1)$ мм. Готовили по три образца СЦ одного цвета. Измеряли спектр отражения образца материала при помощи спектрофотометра «Syntes Lab BL Pro» (Syntes labs, Китай) с источником света D65 (рассеянный солнечный свет) и наблюдением под углом 10 градусов. Используя программное обеспечение, определяли усредненный спектр для трех измеренных образцов и характеристику ΔE , выражающую разницу в цвете между образцами. Результат испытания считают положительным, а образцы - одного цвета с едва различимой разницей, если ΔE не более 2,5.

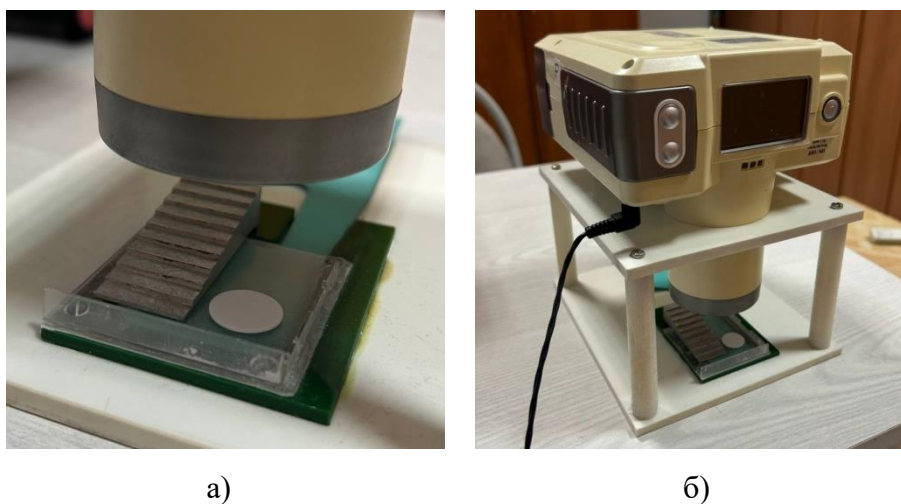
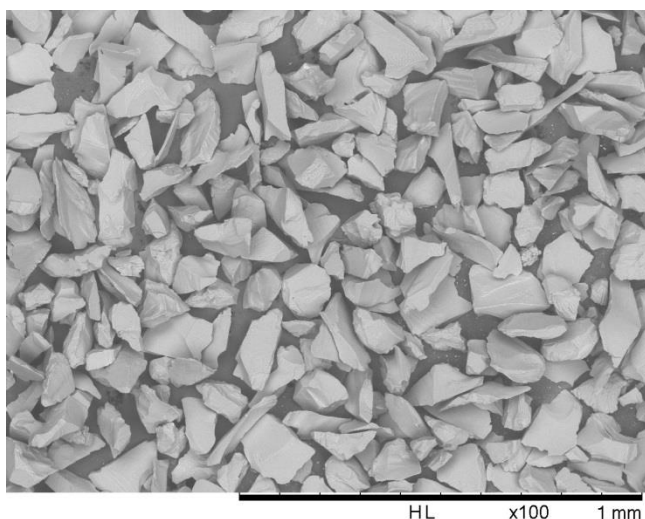
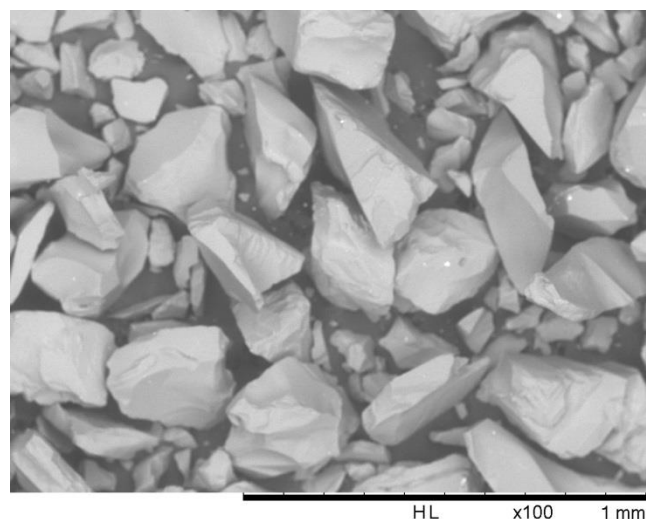


Рисунок 2.3 – Внешний вид: а) алюминиевого ступенчатого клина и образца СЦ на рентгеновской пленке; б) рентген-аппарата

По запатентованному способу проведено исследование адгезии [172–173]. Пескоструйная обработка элементов образца из конструкционных материалов проводилась на аппарате АСОЗ 5.2У (Аверон, Россия). Для обработки кобальтохромового сплава «Starbond CoS» (Scheftner Dental Alloys, Германия) применялся корунд Белэкт №8 (ВладМиВа, РФ) с зернистостью 90–106 мкм, а для диоксида циркония «Эсткер» (ВладМиВа, РФ) – Белэкт №25 (ВладМиВа, РФ) с зернистостью 250–300 мкм [174–175] [176]. На рисунке 2.4 представлены микроснимки указанного корунда.



а)



б)

Рисунок 2.4 – Порошок электрокорунда зернистостью: а) 90–106 мкм; б) 250–300 мкм

Цилиндрическую форму с плунжером в нижнем положении заполняли материалом «Нолатек» (ВладМиВа, РФ) и монтировали фрагмент зуба (удаленный здоровый постоянный моляр) (рисунок 2.5 а)) так, чтобы рабочая поверхность зуба выступала над поверхностью монтировочной массы на 2–3 мм и была параллельна основанию формы [176]. После фотополимеризации (рисунок 2.5 б)) при помощи светодиодной полимеризационной лампы «X-Cure» (Woodfrecker, Китай) с длиной волны 385–515 нм в течение 30 секунд переводили плунжер в верхнее положение, извлекали образец из формы и помещали его в воду комнатной температуры (23 ± 1)°C (рисунок 2.5 в)).



а)



б)



в)

Рисунок 2.5 – Внешний вид удаленного зуба человека: а) до пробоподготовки; б) в пластмассе при фотополимеризации; в) распиленного в горизонтальном направлении

Образец твердых тканей зуба разрезали в горизонтальном направлении в области цервикальной трети коронковой части алмазным диском при 3000 об/мин с водяным

охлаждением [177]. Существенное влияние на адгезию оказывает подготовка поверхности твердых тканей зуба [178–179]. Дентина зуба обрабатывали турбинным наконечником стоматологической установки с применением алмазного бора «РосБел» (ВладМиВа, РФ) с синей маркировкой со средним размером зерна 107 мкм [180–183]. Микроснимок бора представлен на рисунке 2.6.

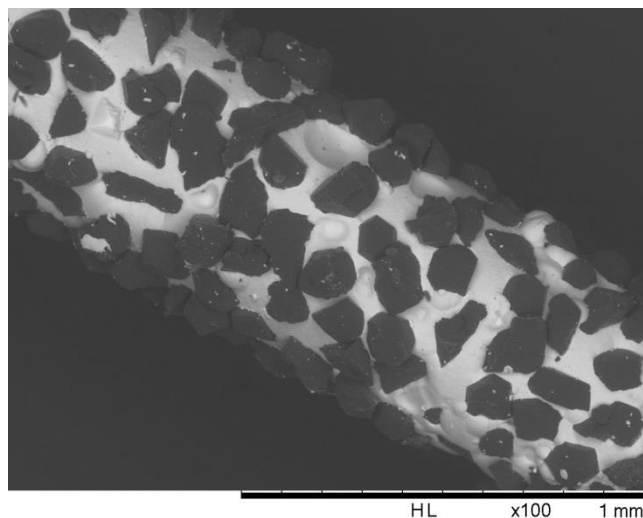


Рисунок 2.6 – Рабочая часть алмазного бора со средним размером зерна 107 мкм при увеличении в 100 раз

Непосредственно перед фиксацией дентин высушивали воздушным потоком. Изготавливали по 10 образцов в виде пленки каждого из испытуемых образцов стоматологического материала между двумя элементами образца (рисунок 2.7). Для этого замешанный цемент помещался между двумя элементами образца. К полученному образцу прилагалась нагрузка 150 ± 2 Н при помощи разработанных и запатентованных нагружающего устройства [184] и приспособления для изготовления образцов [185]. Через 15 минут после начала приложения нагрузки образец удаляли из-под нагружающего устройства, опускали в сосуд с дистиллированной водой и помещали в термостат при температуре $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ на $(23 \pm 0,5)$ ч [176].

Образец извлекали из воды, устанавливали в приспособление, после чего на испытательной машине «Instron 3345» (Instron, США) проводили испытание на сдвиг до полного разрушения склеенного образца. Фиксировали значение нагрузки, при которой произошло разрушение адгезионного соединения, измеряли площадь поверхности адгезионного контакта стоматологического материала с конструкционным материалом или дентином. Расчет среднего значения адгезии и среднеквадратического отклонения осуществлялся при помощи поставляемого с оборудованием программного обеспечения [176].

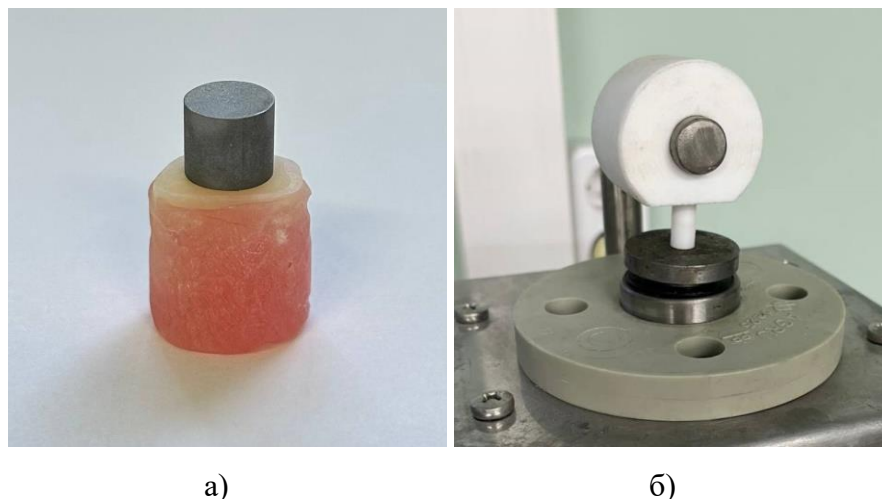


Рисунок 2.7 – Внешний вид образца: а) соединения зуб–КХС перед испытанием; б) соединения диоксид циркония–диоксид циркония под прессом

2.3 Выводы

1. Обоснован выбор объектов исследований и приведены их основные характеристики.

2. В качестве основных объектов исследований выбрано стекло системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{F}$, стеклонеполнитель на его основе, а также стеклоиономерный стоматологический цемент.

3. В качестве сырьевых материалов выбраны песок кварцевый, алюминия гидроксид, алюминия метафосфат, алюминий фтористый, стронций углекислый, стронций фтористый, лантан фтористый, галлия оксид, а также кислота винная и кислота полиакриловая.

4. Приведена методология исследований, заключающаяся в комплексном использовании стандартных методов исследований, а также комплекса современных методов анализа: спектрофотометрии, дифференциально-сканирующей калориметрии, дилатометрии, рефрактометрии, энергодисперсионной спектрометрии, рентгенофлуоресцентной спектрометрии, лазерной дифракции света, сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СТЕКЛА СИСТЕМЫ $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$ И СТЕКЛОНАПОЛНИТЕЛЯ НА ЕГО ОСНОВЕ

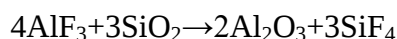
Чтобы по полупрозрачности и цвету стоматологический материал и прилегающие ткани зуба трудно было отличить, их оптические характеристики должны быть близки. В случае СЦ оптические характеристики определяются показателем преломления стекла, входящего в его состав. Рентгеноконтрастность СЦ, которая позволяет врачу-стоматологу визуализировать его на снимках, оценивать качество лечения и проводить динамическое наблюдение, обеспечивается содержанием в стекле соответствующих химических элементов. Кариесстатическое действие СЦ обеспечивается в результате выделения из него фтора в прилегающие ткани зуба, которое зависит от содержания фтора в стекле. Таким образом, химический состав и свойства стекла, как основного компонента стеклоиномерного цемента, оказывает значительное влияние на его характеристики.

Степень дисперсности стеклонеполнителя формируется при помоле стекла и оказывает значительное влияние на свойства стеклоиномерного цемента на его основе. При этом помол является энергозатратным процессом, поэтому для сокращения времени измельчения необходимо подобрать оптимальные технологические параметры работы мельницы, а также целесообразно применять интенсификатор помола.

3.1 Разработка состава стекла системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$

В многокомпонентной системе $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$ при фиксированном содержании оксида стронция и фтора изменяли молярное содержание оксидов фосфора. Соотношение молярного содержания $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{P}_2\text{O}_5)$ составляло не более 0,45, т.к. по результатам предварительных исследований при его повышении стеклообразующая способность существенно ухудшается и получение прозрачных рентгеноаморфных образцов стекол не представляется возможным.

Шихту готовили путем смешивания расчетного количества сырьевых материалов: SiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, SrCO_3 , AlF_3 . Расчет содержания оксида фосфора проводили с учетом 5% улетучивания в процессе варки. В расчетах шихты учитывалось улетучивание фторидных компонентов, поправку на которое определили в 30 мас. % [186], однако данная поправка, как показал эксперимент, не компенсирует в полной мере улетучивание F при температурах синтеза 1500 °C [169]. Считаем, что фтор улетучивается в виде SiF_4 по реакции:



Тонкодисперсное измельчение кварцевого песка и смешивание компонентов стекольной шихты проводили в механической мельнице-ступке (ступка и пест – агат) «Pulverisette 2» (Fritsch, Германия).

Стекла из шихты составов СИЦ1 – СИЦ4 (таблица 3.1) с фиксированными значениями оксидов кремния (40,2 мол. % SiO_2), стронция (19,7 мол. % SrO), фторида алюминия (12,9 мол. % AlF_3) и замещенными частями оксида алюминия (15,2–20,2 мол. % Al_2O_3) на оксид фосфора (6,8–11,8 мол. % P_2O_5), вводимыми через фосфат алюминия, получали путем варки в корундовых тиглях объемом 150 мл при температуре 1500 °С продолжительностью выдержки 1 ч в электрической печи с карбидокремниевыми нагревателями [169].

Таблица 3.1 – Составы шихты СИЦ1 – СИЦ4

Оксиды, мол. %	СИЦ1	СИЦ2	СИЦ3	СИЦ4
SiO_2	40,23			
$\sum \text{Al}_2\text{O}_3 = (\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Al}(\text{PO}_3)_3)$	20,25	19	17,75	15,25
P_2O_5	6,88	8,13	9,38	11,88
SrO	19,70			
AlF_3	12,94			
Соотношение, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \leq 0,45$ где Al_2O_3 учитывается через $\text{Al}(\text{OH})_3$	0,446	0,42	0,38	0,32

Загрузку шихты проводили при температуре 850 °С для минимизации улетучивания легколетучих компонентов, после чего поднимали температуру до 1500 °С (рисунок 3.1). Часть стекломассы отливали в металлическую форму сразу же после этапа выдержки и отжигали, а вторую часть вырабатывали в дистиллированную воду комнатной температуры для получения стеклогранулята [169].

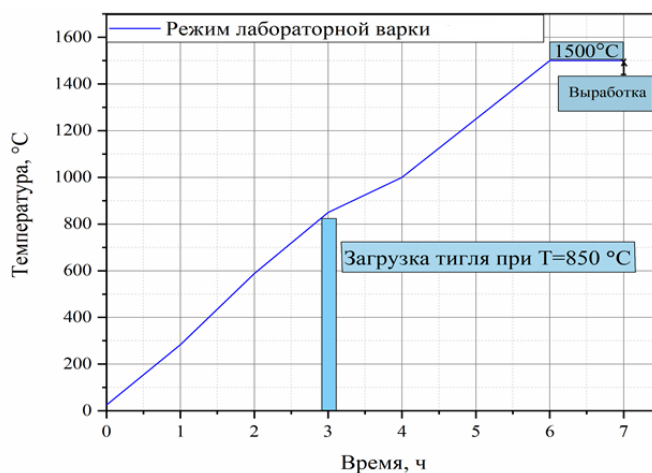


Рисунок 3.1 – Режим лабораторной варки стекол СИЦ1 – СИЦ4

Образцы, отожженные при 550 °С в течение 4 ч, прозрачны, однородны, не содержат непровара или кристаллических инородных включений (рисунок 3.2).

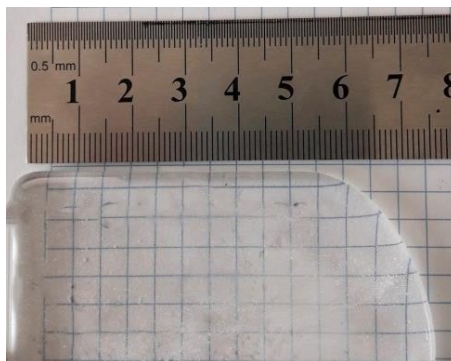


Рисунок 3.2 – Внешний вид стекла СИЦ2

Результаты определения химического состава методом энергодисперсионной спектроскопии представлены в таблице 3.2. По результатам энергодисперсионного анализа содержание фтора в образцах СИЦ1 – СИЦ4 лежит в диапазоне 5,69–6,12 мас. %, что меньше расчетной величины более чем на 25 %. Поэтому для увеличения содержания ионов фтора в разрабатываемых стеклах при температуре варки 1500 °С необходимо применять соответственным образом увеличенную поправку на улетучивание фторсодержащих компонентов. Содержание оксида фосфора в синтезированных стеклах и расчетные значения по синтезу для составов СИЦ1, СИЦ2 и СИЦ3 практически совпадают. При максимальном расчетном содержании оксида фосфора по синтезу 11,88 мол. % для состава СИЦ4 фактическое содержание меньше расчетного значения на ≈ 1 мол. % [169].

Таблица 3.2 – Элементный анализ синтезированных стекол

Элемент	Содержание, %			
	СИЦ1	СИЦ2	СИЦ3	СИЦ4
O	39,54 $\pm$ 4,5	39,72 $\pm$ 4,0	40,03 $\pm$ 4,3	40,76 $\pm$ 4,4
Al	14,09 $\pm$ 0,7	16,01 $\pm$ 0,7	16,98 $\pm$ 0,8	15,39 $\pm$ 0,7
Si	13,30 $\pm$ 0,6	13,28 $\pm$ 0,5	13,06 $\pm$ 0,6	12,99 $\pm$ 0,6
Sr	19,16 $\pm$ 0,8	19,69 $\pm$ 0,8	19,34 $\pm$ 0,8	18,72 $\pm$ 0,8
F	6,12 $\pm$ 0,8	5,69 $\pm$ 0,7	5,97 $\pm$ 0,8	5,97 $\pm$ 0,8
P	7,80 $\pm$ 0,3	5,60 $\pm$ 0,2	4,63 $\pm$ 0,2	6,17 $\pm$ 0,3

Энергодисперсионные спектры образцов представлены на рисунках 3.3–3.6.

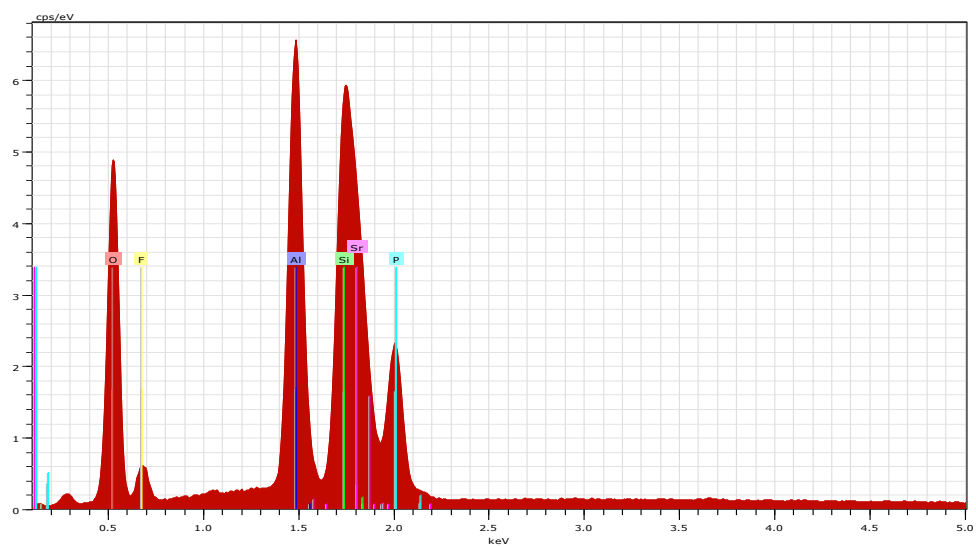


Рисунок 3.3 – Фрагмент энергодисперсионного спектра СИЦ1

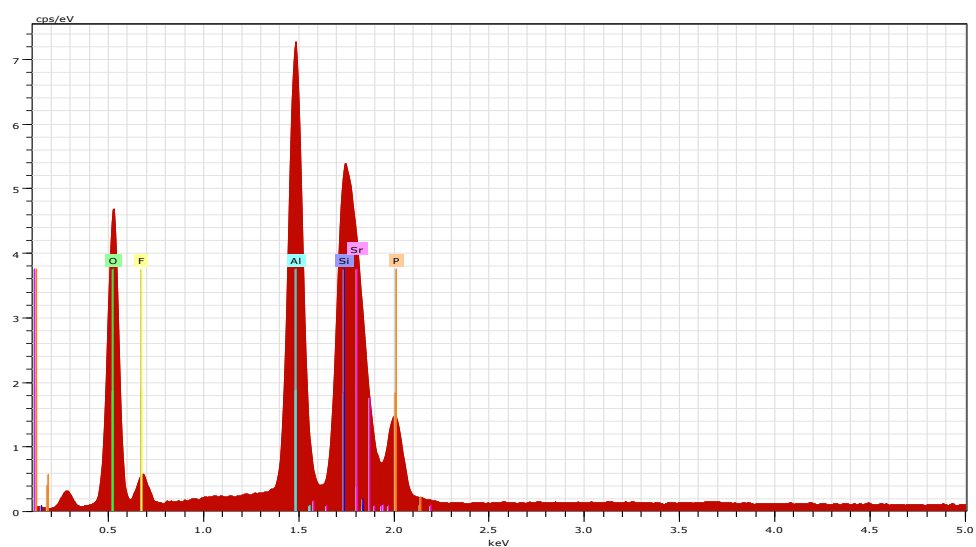


Рисунок 3.4 – Фрагмент энергодисперсионного спектра СИЦ2

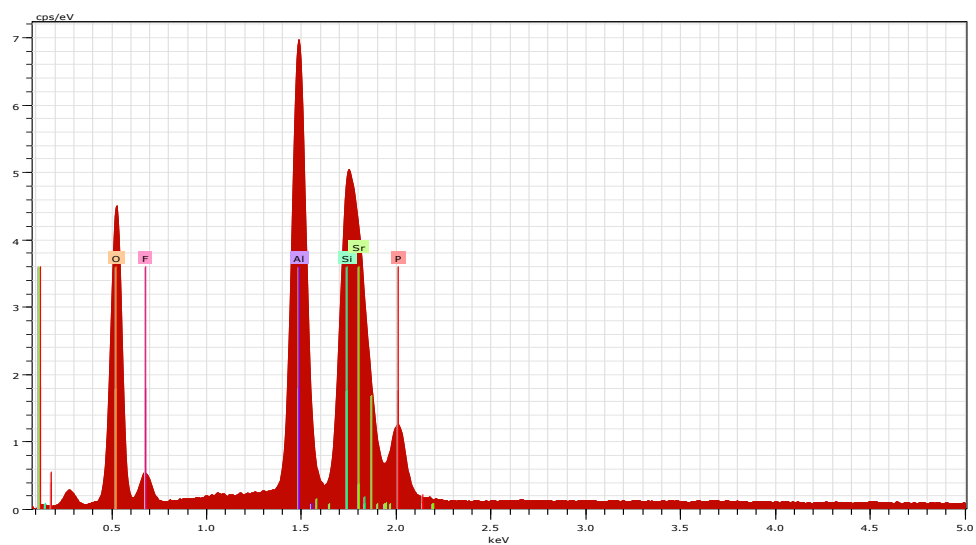


Рисунок 3.5 – Фрагмент энергодисперсионного спектра СИЦ3

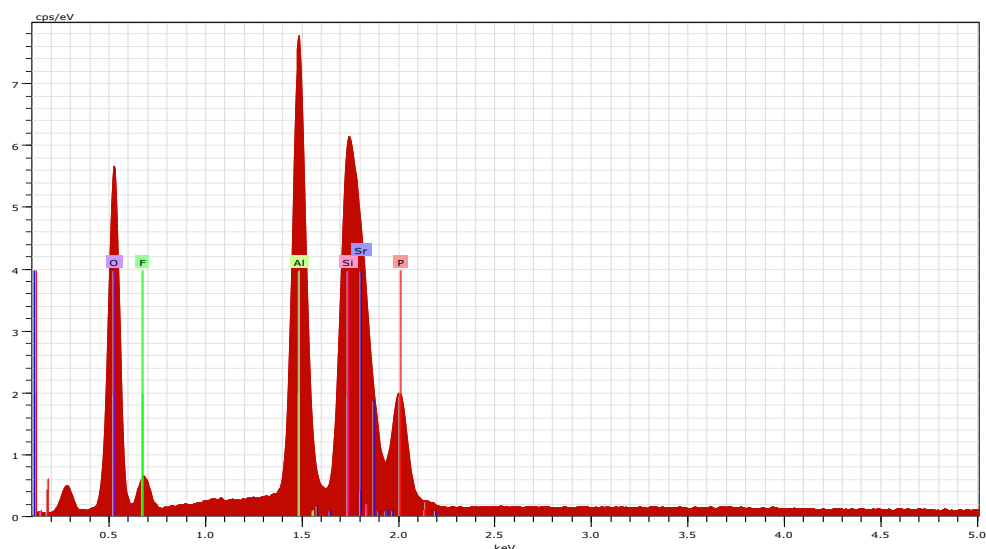


Рисунок 3.6 – Фрагмент энергодисперсионного спектра СИЦ4

Снижение фактического содержания оксида фосфора в стеклах для выбранных технологических параметров варки (температура 1500 °С, выдержка 1 ч) обусловлено увеличенным улетучиванием фосфорсодержащих компонентов как в процессе загрузки шихты, так и при подъеме температуры в печи, выдержке расплава стекла при максимальной температуре из-за снижения температуры стеклования T_g для состава СИЦ4 до 570 °С. Очевидно, что составы стекол выбранной системы с расчетным содержанием оксида фосфора выше 10 мол. % могут быть получены при более низких температурах варки (примерно в диапазоне 1420–1460 °С), но механические свойства таких стекол из-за меньшего содержания Al_2O_3 должны быть ниже [169].

Полностью аморфная природа порошков СИЦ1 – СИЦ4 подтверждается рентгенограммами (рисунок 3.7), которые демонстрируют диффузные гало на углах 2θ в диапазоне 20 – 35° при отсутствии пиков, соответствующих кристаллическим соединениям.

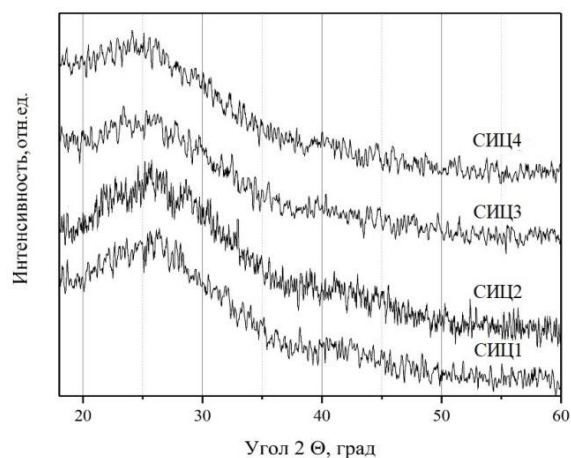


Рисунок 3.7 – Рентгенограммы стекол СИЦ1 – СИЦ4

Из кривых ДСК (рисунок 3.8) видно, что значения T_g стекол СИЦ1 и СИЦ2 находятся примерно на одном уровне ~ 640 °С, а при дальнейшем увеличении содержания P_2O_5 , скорее всего за счет уменьшения концентрации Al_2O_3 , снижается до 570 °С. Это означает, что состав СИЦ2 с содержанием P_2O_5 8,13 мол. % представляет наибольший интерес, так как дальнейшее повышение содержания P_2O_5 нецелесообразно. Для состава СИЦ2 соотношение Al_2O_3/SiO_2 составляет 0,43, а соотношение $Al_2O_3/(SiO_2 + P_2O_5) = 0,39$ [169].

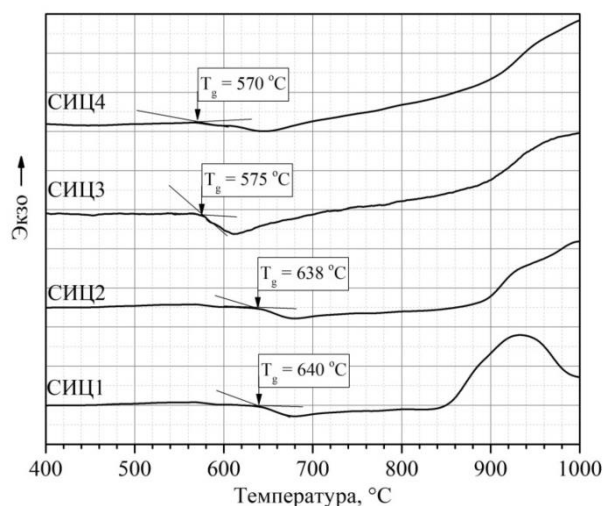


Рисунок 3.8 – Кривые ДСК стекол СИЦ1 – СИЦ4

В таблице 3.3 приведены значения свойств полученных стекол СИЦ1 – СИЦ4, а на рисунке 3.9 представлены зависимости их свойств от содержания оксида фосфора.

Таблица 3.3 – Свойства синтезированных стекол

	Состав стекла			
	СИЦ1	СИЦ2	СИЦ3	СИЦ4
n_D (589 нм)	1,535	1,530	1,521	1,514
Плотность ρ , кг/м ³	2900	2850	2830	2790
T_g , °С	640	638	575	570
ТКЛР $(-30 - +70$ °С) $\cdot 10^{-7}$, К ⁻¹	46	50	52	61
Пропускание, %	>85			

С постепенным увеличением содержания оксида фосфора посредством замещения части оксида алюминия прослеживается плавное уменьшение коэффициента преломления n_D от 1,535 до 1,514. Изменение оптических параметров ожидаемо соответствует изменению плотности стекол с 2900 до 2790 кг/м³. Повышение содержания оксида фосфора влияет на значение ТКЛР, которое увеличивается от $44 \cdot 10^{-7}$ до $61 \cdot 10^{-7}$ К⁻¹ [169, 187–188].

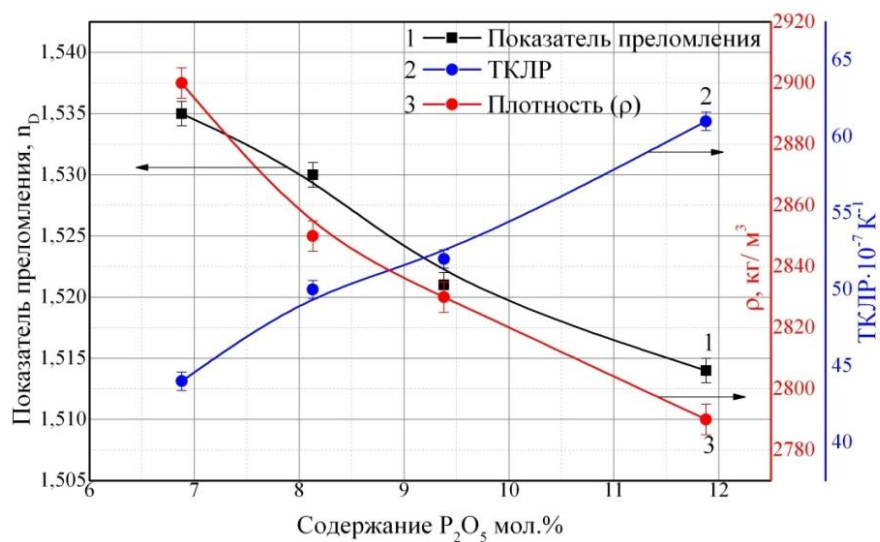


Рисунок 3.9 – Зависимость показателя преломления, плотности и ТКЛР стекол СИЦ1 – СИЦ4 от содержания P_2O_5

Спектр пропускания стекла СИЦ2 представлен на рисунке 3.10.

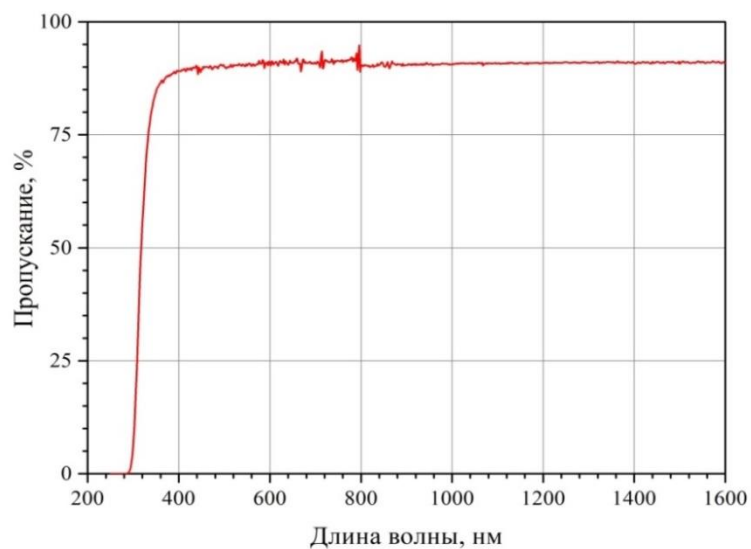


Рисунок 3.10 – Спектр пропускания стекла СИЦ 2

Таким образом, совокупность свойств полученных стекол (показатель преломления 1,514 – 1,535, ТКЛР $44 \cdot 10^{-7} - 61 \cdot 10^{-7} K^{-1}$, пропускание выше 85 %) и технологичности синтеза (температура варки ниже 1500 °С) свидетельствует о том, что они перспективны для применения в качестве наполнителей стоматологических стеклоиономерных цемента. Определено, что оптимальным является состав стекла СИЦ2. Он выбран в качестве базового для дальнейших исследований [189].

В базовый состав стекла СИЦ2 вводился дополнительный фторсодержащий сырьевой компонент – фторид стронция SrF_2 для сохранения высокой рентгеноконтрастности СЦ. При расчете шихты приняли увеличенную поправку на улетучивание фторсодержащих компонентов (фторида алюминия и фторида стронция) 50 % сверх расчетных значений по массе.

Стекла из шихты составов СИЦ5F – СИЦ14F (таблица 3.4) получали путем варки в корундовых тиглях объемом 150 мл при температуре 1500 °С с продолжительностью выдержки 1 ч в электрической печи с карбидокремниевыми нагревателями и в корундовых тиглях объемом 600 мл в газопламенной горшковой печи периодического действия. Загрузку шихты проводили при температуре 850 °С для минимизации улетучивания легколетучих компонентов, после чего поднимали температуру до 1500 °С. Часть стекломассы отливали в металлическую форму сразу же после этапа выдержки и отжигали, а вторую часть вырабатывали в дистиллированную воду комнатной температуры для получения стеклогранулята [167].

Таблица 3.4 – Химический состав шихты СИЦ5F – СИЦ14F

Оксиды и фториды, мол.%	СИЦ2 (базовый)	СИЦ5F	СИЦ10F	СИЦ14F
SiO_2	40,23			
$\sum \text{Al}_2\text{O}_3 = (\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Al}(\text{PO}_3)_3)$	19,00			
P_2O_5	8,13			
SrO	19,70	14,70	9,70	5,70
AlF_3	12,94			
SrF_2	–	5,00	10,00	14,00

Все стекла составов СИЦ5F – СИЦ14F характеризуются высокой прозрачностью (рисунок 3.11) и отсутствием признаков непровара или кристаллизации.

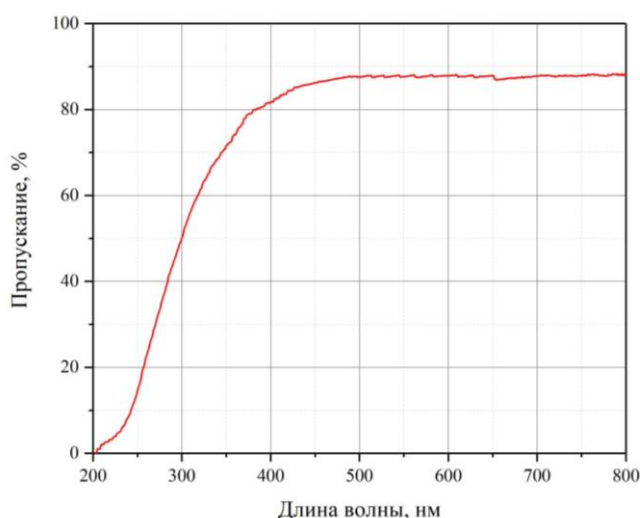


Рисунок 3.11 – Спектр пропускания стекла СИЦ10F

Внешний вид полученных стекол представлен на рисунке 3.12.

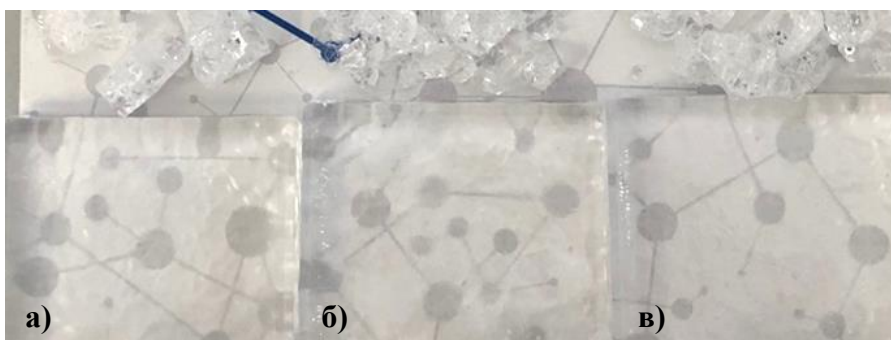


Рисунок 3.12 – Внешний вид стекол: а) СИЦ5F; б) СИЦ10F; в) СИЦ14F

Благодаря относительно низкой вязкости расплава при температурах варки до 1500 °С, удается получить максимальное количество выработанной стекломассы. Результаты энергодисперсионного анализа полученных стекол представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Элементный анализ синтезированных стекол

Элемент	Содержание, %			
	СИЦ2 (базовый)	СИЦ5F	СИЦ10F	СИЦ14F
O	39,72±4,0	34,79±4,5	37,39±4,2	36,94±3,6
Al	16,01±0,7	19,21±1,0	17,01±0,8	16,44±0,7
Si	13,28±0,5	13,44±0,6	11,91±0,5	11,57±0,4
Sr	19,69±0,8	18,35±0,8	16,71±0,7	18,38±0,7
F	5,69±0,7	9,07±1,4	12,00±1,6	11,11±1,2
P	5,60±0,2	5,13±0,2	4,98±0,2	5,55±0,2

Рентгенограммы полученных стекол представлены на рисунке 3.13.

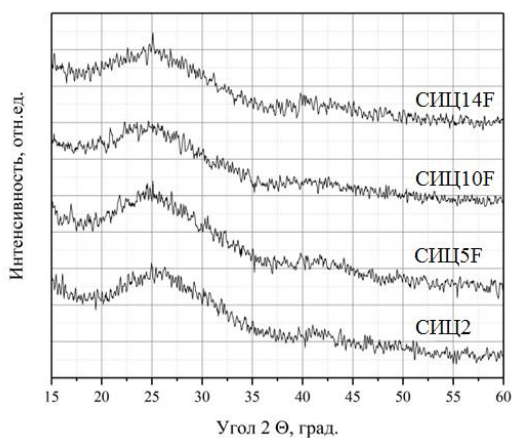


Рисунок 3.13 – Рентгенограммы стекол СИЦ5F – СИЦ14F

Согласно кривым ДСК, представленным на рисунке 3.14, «температура стеклования T_g стекол с повышенным содержанием фтора ожидаемо снизилась более чем на 50 °С относительно базового состава ($T_g = 638$ °С). Очевидно, это связано с введением в состав стекла плавня – фторида стронция. Интенсивность экзотермического пика, обусловленного кристаллизацией, с увеличением содержания фторида стронция возрастает, однако разница между температурами стеклования и температурами начала и максимума экзоэффектов составляет более 200 °С для всей серии составов. Благодаря этому удастся получать прозрачные стекла без признаков фазового разделения методом охлаждения расплава при выработке как на металлическую плиту, так и в воду» [167].

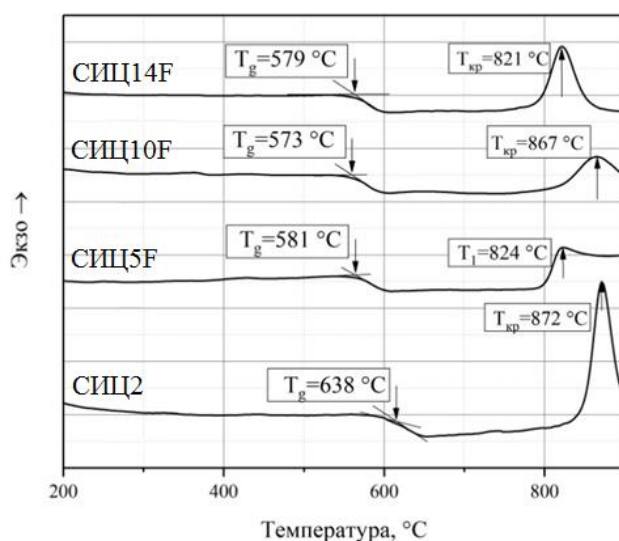


Рисунок 3.14 – Кривые ДСК стекол СИЦ5F – СИЦ14F

Свойства стекол для СИЦ с различным содержанием фтора представлены в таблице 3.6. Данные химического анализа подтверждают правильность выбранной поправки 50 % на улетучивание фтора для использованного технологического режима варки в газопламенной печи. Максимальное значение содержания фтора зафиксировано для составов СИЦ10F и СИЦ14F, которые характеризуются примерно одинаковыми температурами стеклования. Однако экзотермический пик на кривой ДСК стекла СИЦ10F смещается в область более высоких температур ($T_{exo} = 865$ °С), тогда как для стекла СИЦ14F экзотермический пик смещается почти на 50 °С в сторону T_g . Возможно, с этим связана более высокая кристаллизационная способность этого стекла, которая (наряду с пониженным светопропусканием) свидетельствует о нецелесообразности повышения содержания фтора [167]. Для дальнейших исследований выбрано стекло состава СИЦ10F, обладающее пониженным значением показателя преломления и высоким светопропусканием при сохранении эстетических характеристик [190–191].

Таблица 3.6 – Свойства синтезированных стекол

	Состав стекла			
	СИЦ2	СИЦ5F	СИЦ10F	СИЦ14F
nD (589 нм)	1,5300	1,5128	1,5043	1,5027
Плотность ρ , кг/м ³	2850	2839	2826	2829
Tg, °C	638	581	573	579
Светопропускание, %	85	85	86	74

В состав стекла СИЦ10F дополнительно ввели оксид галлия Ga₂O₃ за счет замещения соответствующего количества оксида алюминия Al₂O₃, вводимого через гидроксид алюминия Al(OH)₃. Составы шихты представлены в таблице 3.7. Исследованные составы должны были сохранять соотношение компонентов стекла (мол. %) (Al₂O₃+Ga₂O₃)/SiO₂ ≤ 0,45, что позволяет получать прозрачные стекла при температурах варки, не превышающих 1500°C. При сохранении соотношения мол. % (Ga₂O₃/Al₂O₃) ≤ 0,19 были получены стекла без признаков объемной кристаллизации и опалесценции при сохранении высокой концентрации фтора.

Таблица 3.7 – Химический состав шихты с содержанием Ga₂O₃

Оксиды и фториды, мол.%	СИЦ10F (базовый)	СИЦ1,5G	СИЦ3G	СИЦ6G
SiO ₂	40,23			
ΣAl ₂ O ₃ = (Al(OH) ₃ + Al(PO ₃) ₃)	19,00	17,50	16,00	13,00
P ₂ O ₅	8,13			
SrO	9,70			
AlF ₃	12,94			
SrF ₂	10,00			
Ga ₂ O ₃	–	1,50	3,00	6,00

Характеристики полученных стекол представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Свойства синтезированных стекол с содержанием Ga₂O₃

	Состав стекла			
	СИЦ10F	СИЦ1,5G	СИЦ3G	СИЦ6G
nD (589 нм)	1,5043	1,5115	1,5257	1,5356
Плотность ρ , кг/м ³	2826	2927	3003	3101
Tg, °C	594	564	603	613
Светопропускание, %	86	82	83	85

Результаты ДСК образцов синтезированных составов стекол с различным содержанием Ga_2O_3 (рисунок 3.15) наглядно демонстрируют эффективность введения оксида галлия в исходный состав стекла, как компонента, снижающего его кристаллизационную способность. С повышением содержания оксида галлия, смещаясь в сторону более высоких температур, экзотермический эффект снижает интенсивность.

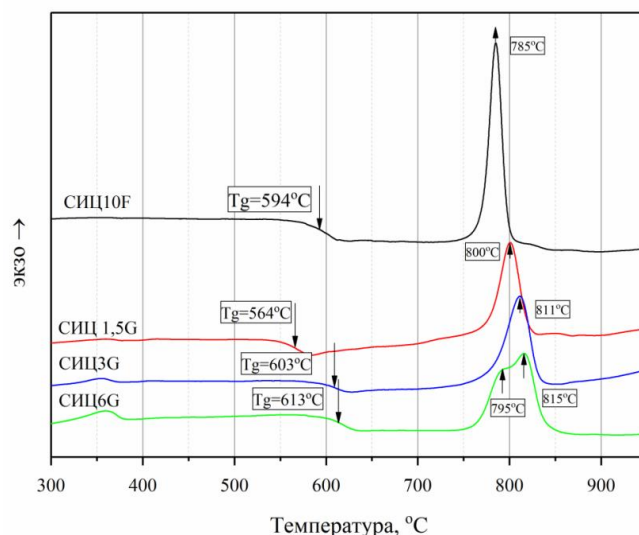


Рисунок 3.15 – Термограммы стекол с содержанием Ga_2O_3

При содержании 3 мол.% Ga_2O_3 экзоэффект распадается на два максимума, а его форма свидетельствует о том, что характер кристаллизации меняется с объемной на поверхностную около 800°C , что связано с кристаллизацией двух фаз в узком интервале температур от 765°C (начало кристаллизации) до 815°C (второй пик кристаллизации). Температура стеклования (T_g) таких составов находится на уровне 600°C , а разница между значением T_g и температурой начала экзо-эффекта составляет более 200°C , что позволяет получать стекло без признаков кристаллизации, и это подтверждают результаты РФА (рисунок 3.16).

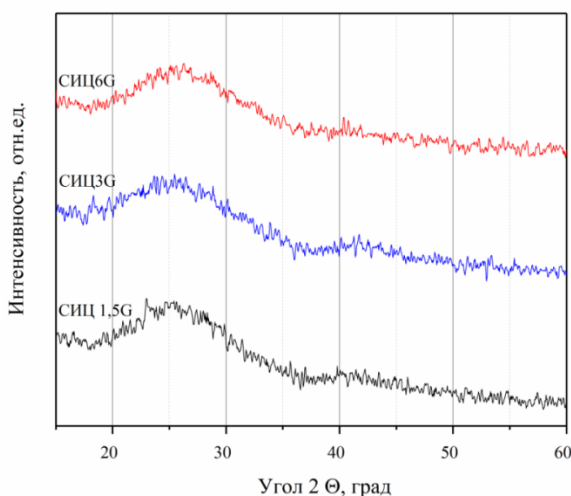


Рисунок 3.16 – Рентгенограммы стекол с содержанием Ga_2O_3

На рентгенограммах всех полученных образцов серии наблюдается характерное диффузное гало, что свидетельствует о полностью аморфной природе материалов (рисунок 3.16). Пиков, характерных для каких-либо кристаллических соединений в исследованных образцах не отмечено. На рисунке 3.17 представлен спектр пропускания образца СИЦ3G толщиной 1 мм.

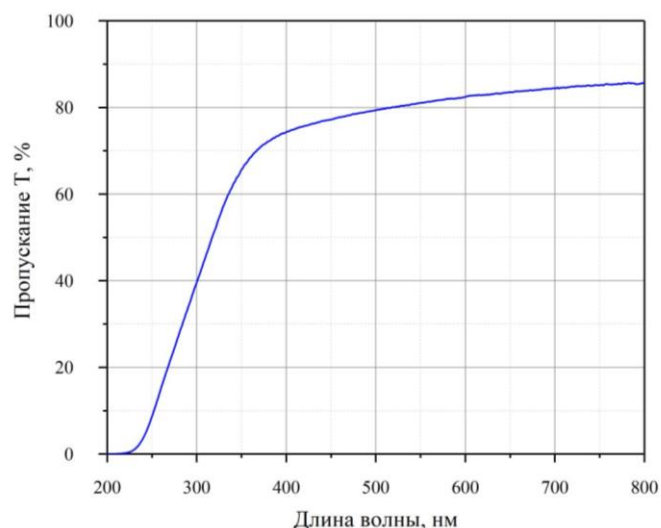


Рисунок 3.17 – Спектр пропускания стекла СИЦ3G

В состав базового стекла дополнительно вводился фторид лантана варьирования характеристик стекла при сохранении рентгеноконтрастности. Составы шихты с содержанием фторида лантана от 0 до 3 мол.% представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Химический состав шихты с содержанием LaF_3

Оксиды и фториды, мол. %	СИЦ10F (базовый)	СИЦ1L	СИЦ3G1L	СИЦ3G2L	СИЦ3G3L
SiO ₂	40,23				
∑Al ₂ O ₃ = (Al(OH) ₃ + Al(PO ₃) ₃)	19,00		16,00		
P ₂ O ₅	8,13				
SrO	9,70				
AlF ₃	12,94				
SrF ₂	10,00	9,00		8,00	7,00
Ga ₂ O ₃	—		3,00		
LaF ₃	—	1,00	1,00	2,00	3,00

Характеристики полученных стекол представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Свойства синтезированных стекол с содержанием фторида лантана

	Состав стекла				
	СИЦ10F	СИЦ1L	СИЦ3G1L	СИЦ3G2L	СИЦ3G3L
nD (589 нм)	1,5043	1,5259	1,5412	1,5486	1,5534
Плотность ρ , кг/м ³	2826	2948	3052	3095	3134
T _g , °C	573	600	610	614	621
Светопропускание, %	86	82	83	83	83

Спектральный анализ пропускания образцов с фторидом лантана зафиксировал высокие значения $T > 80\%$ для всех составов серии с добавками фторида лантана (рисунок 3.18).

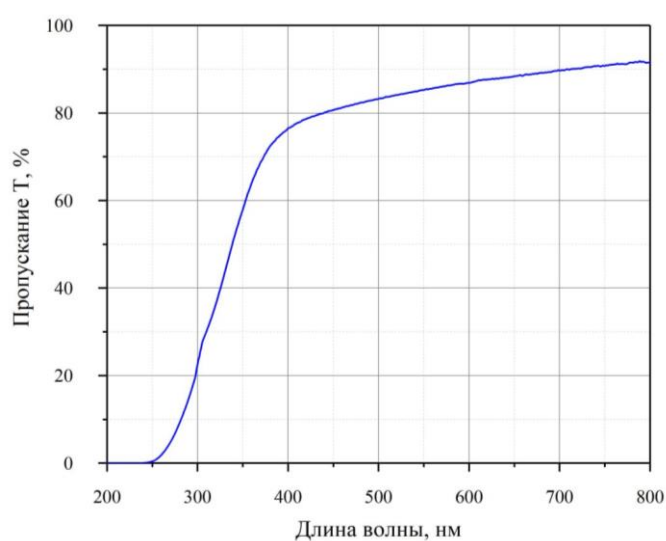


Рисунок 3.18 – Спектр пропускания стекла СИЦ3G3L

Результаты ДСК представлены на рисунке 3.19.

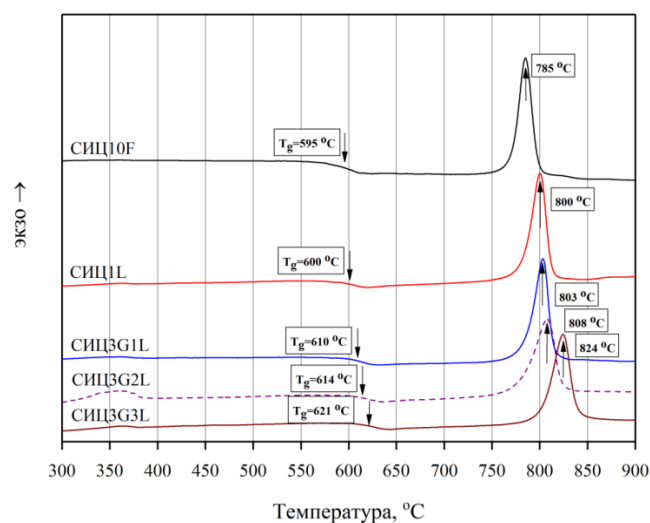


Рисунок 3.19 – Термограммы стекол с содержанием фторида лантана

Склонность к кристаллизации стекла при введении дополнительных компонентов снижается, о чем свидетельствует значительное уменьшение интенсивности экзоэффекта и плавное смещение его максимума в высокотемпературную область. Установлено, что с увеличением содержания фторида лантана возрастает значение температуры стеклования T_g и значение температуры максимума экзотермического эффекта (рисунок 3.20).

Результаты РФА подтверждают полностью аморфную природу образцов с фторидом лантана, при этом демонстрируется характерное диффузное гало с максимумом в области углов рассеяния $2\Theta \sim 20\text{--}35^\circ$. Пиков, характерных для каких-либо кристаллических соединений в исследованных образцах не зафиксировано.

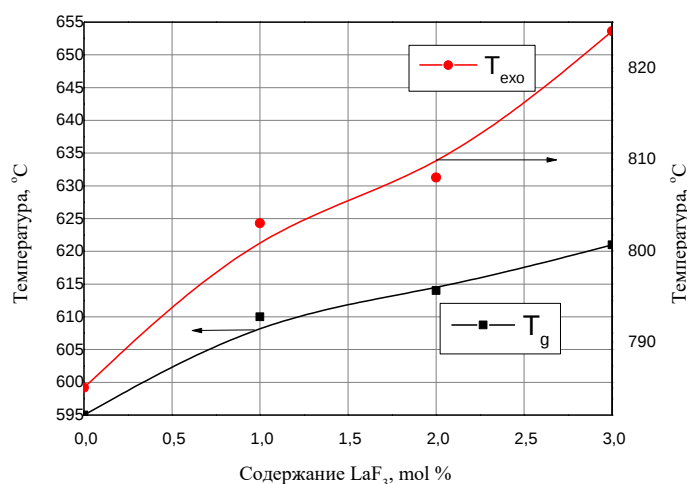


Рисунок 3.20 – Зависимость температуры стеклования T_g и температуры максимума экзоэффекта от содержания фторида лантана (мол. %)

Анализ результатов рефрактометрии выявил сильную зависимость значения коэффициента преломления для исследованных составов стекол при введении добавки фторида лантана (рисунок 3.21).

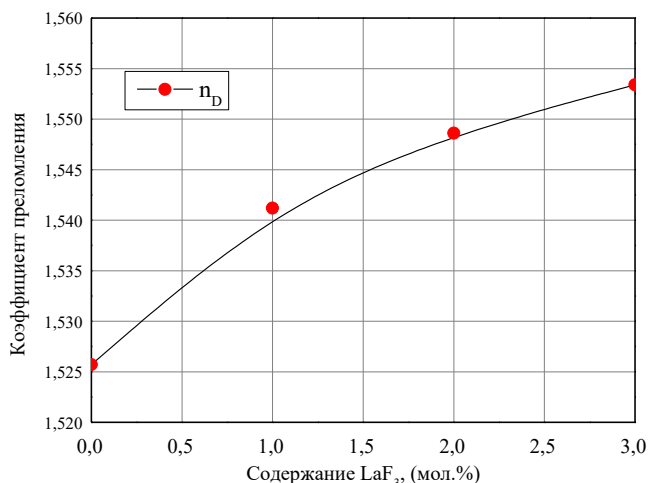


Рисунок 3.21 – Зависимость значения коэффициента преломления стекол от содержания LaF_3

Введение лантан-содержащих компонентов в состав стекла выше 3,0 мол.% приводит к увеличению значения коэффициента преломления выше требуемого $n_D=1,55$.

Таким образом, дополнительное введение в разрабатываемый состав стекла LaF_3 в диапазоне 0,2–5 масс. % позволяет точно варьировать значение коэффициента преломления ($n_D=1,51\text{--}1,55$) при сохранении высокого значения ретгеноконтрастности. Установлена зависимость значения коэффициента преломления для исследованных составов стекол при введении добавки фторида лантана, что позволяет получать точное, управляемое значение коэффициента преломления.

3.2 Разработка технологии стекла системы $\text{SrO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{P}_2\text{O}_5\text{--}\text{F}$

Уплотнение содержащей легколетучие легкоплавкие компоненты (в частности, фторсодержащие сырьевые материалы) шихты позволяет получить преимущества по сравнению с применением порошкообразной шихты [192]. Для состава СИЦ10F проведено сравнение химического состава и свойств стекол, сваренных в электрической и газовой печах с использованием порошкообразной и уплотненной шихты.

Для этого подготовленную сыпучую шихту состава СИЦ10F подвергали уплотнению с помощью лабораторного настольного гидравлического прессы «ПЛГ-25» (ЛабТулс, РФ) с формованием таблеток при давлении 2 МПа размером: диаметр $\varnothing 15$ мм, высота 13 ± 1 мм, масса навески каждой таблетки $5 \pm 0,5$ г. Шихта состава СИЦ10F хорошо прессуется без добавок связующего, а полученные таблетки сохраняют свою форму на этапах транспортировки и загрузки в стекловаренный тигель (рисунок 3.22) [167].



Рисунок 3.22 – Внешний вид уплотненной шихты

Стекла получали путем варки в корундовых тиглях объемом 150 мл при температуре $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ с продолжительностью выдержки 1 ч в электрической печи с карбидокремниевыми нагревателями и в корундовых тиглях объемом 600 мл в газопламенной горшковой печи периодического действия. Загрузку шихты проводили при температуре $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ для

минимизации улетучивания легколетучих компонентов, после чего поднимали температуру до 1500 °С. Часть стекломассы отливали в металлическую форму сразу же после этапа выдержки и отжигали, а вторую часть вырабатывали в дистиллированную воду комнатной температуры для получения стеклогранулята [167].

Результаты исследования свойств и РФЛА серии стекол состава СИЦ10F, полученные в электрической и газопламенной печах для сыпучей и таблетированной (уплотненной) шихты, представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Свойства стекла состава СИЦ10F, полученного в электрической и газовой печах из сыпучей и таблетированной шихты

	Электрическая печь		Газопламенная печь	
	Сыпучая шихта	Таблетированная шихта	Сыпучая шихта	Таблетированная шихта
Содержание фтора, масс. %	9,2 ± 0,8	10,1 ± 0,8	11,1 ± 0,7	13,1 ± 0,8
nD (589 нм)	1,5174	1,5199	1,5081	1,5020
Плотность ρ, кг/м ³	2876	2906	2854	2834
Tg, °C	594	595	577	565

Термограммы образцов, сваренных из сыпучей и таблетированной шихты в электрической печи практически совпадают, что дает основания полагать об одинаковой величине улетучивания легколетучих компонентов как из сыпучей шихты, так и из таблетированной шихты для малого объема стекломассы в электрической печи [193]. Значение температуры стеклования для лабораторных образцов, полученных в электрической печи выше на 20 °С, чем соответствующий параметр для образцов, полученных в газопламенной печи (рисунок 3.23). Это косвенно свидетельствует о том, что улетучивание фтора из расплава в условиях варки в малых объемах в электрической печи идет более интенсивно по сравнению с условиями варки в увеличенном объеме стекломассы в газопламенной печи.

По результатам анализа термограмм полученных в газопламенной печи стекол показано, что температура Tg стекла из таблетированной шихты на 12°С меньше, чем из сыпучей шихты. Данный факт косвенно свидетельствует о том, что улетучивание фтора из выбранного состава стекла в условиях синтеза в горшковой газопламенной печи при увеличенном объеме стекломассы значительно меньше для таблетированной шихты, чем для сыпучей шихты не подверженной предварительному уплотнению [193].

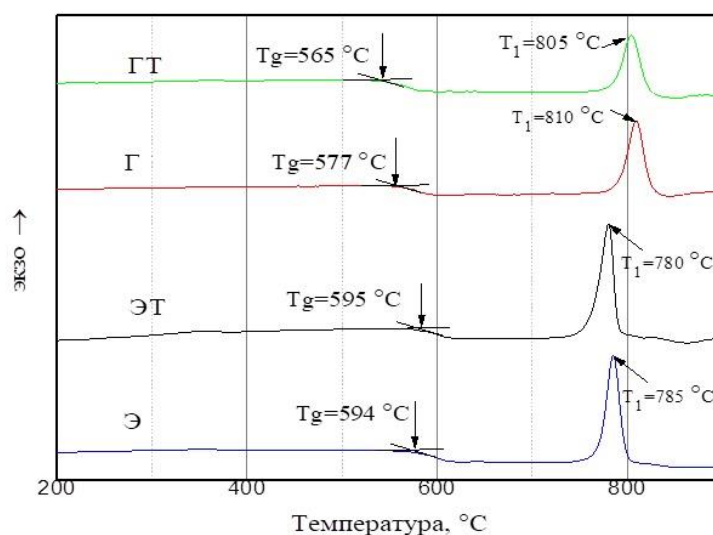


Рисунок 3.23 – Термограммы образцов стекол с состава СИЦ10F, полученные в электрической печи из сыпучей шихты (Э), в электрической печи из таблетированной шихты (ЭТ), в газопламенной печи из сыпучей шихты (Г), в газопламенной печи из таблетированной шихты (ГТ)

На рентгенограммах всех полученных образцов серии, наблюдается характерное диффузное гало с максимумом в области углов рассеяния $2\theta \sim 20\text{--}35^\circ$, что свидетельствует о полностью аморфной природе материалов (рисунок 3.24). Пиков, характерных для каких-либо кристаллических соединений в исследованных образцах не зафиксировано.

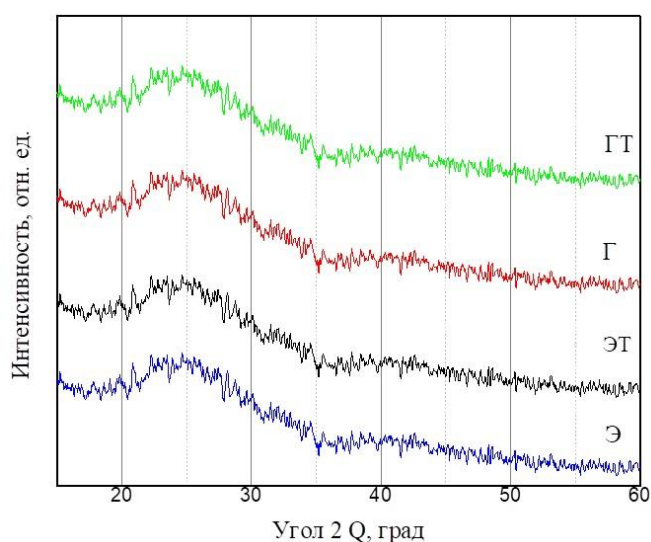


Рисунок 3.24 – Рентгенограммы образцов стекол состава СИЦ10F, полученные в электрической печи из сыпучей шихты (Э), в электрической печи из таблетированной шихты (ЭТ), в газопламенной печи из сыпучей шихты (Г), в газопламенной печи из таблетированной шихты (ГТ)

Содержание фтора в образцах стекол, полученных в газопламенной печи из уплотненной (таблетированной) шихты выше относительно образцов стекол, полученных в тех же условиях для сыпучей шихты. Разница в значении содержания фтора в стекле для образцов из сыпучей и таблетированной шихты, полученных в электрической печи при одинаковых условиях на уровне погрешности измерений. Таким образом, операция уплотнения шихты более эффективна для удержания максимального количества фторсодержащих компонентов в условиях варки стекла в газопламенных печах при увеличенных объемах стекловаренных сосудов, что следует учитывать в условиях промышленного производства стекол для СЦ [193].

Для оптимизации технологических параметров варки стекол проведена серия варок стекол состава СИЦ10F массой 500 г в газовой печи при температуре варки 1500 °С с длительностью выдержки 15 минут, вместо 60 мин. Режим варки представлен на рисунке 3.25.

В шаровую мельницу для перемешивания и получения однородной шихты загружали расчетное количество сырьевых материалов в следующей последовательности: алюминий фтористый, кремний (IV) оксид аморфный, стронций фтористый, алюминия гидроксид, алюминий метафосфат, стронций углекислый. Скорость и время вращения мельницы составила 50 об/мин в течение 60 мин, с изменением направления вращения через 30 минут. Синтез стекол проходил с использованием корундовых тиглей объемом 600 мл. После проведения варки тигли оставались целыми, разъедания и разрушения не обнаружено. По достижению требуемой температуры варки (1500 °С) полную гомогенизацию расплава проверяли методом вытянутой нити, которая при полном проваре должна была стать гладкой, без мелких включений и крупных пузырей. Спустя 15 минут полного усреднения расплава печь отключали, снимали крышку из огнеупора и вынимали щипцами тигель с расплавом.

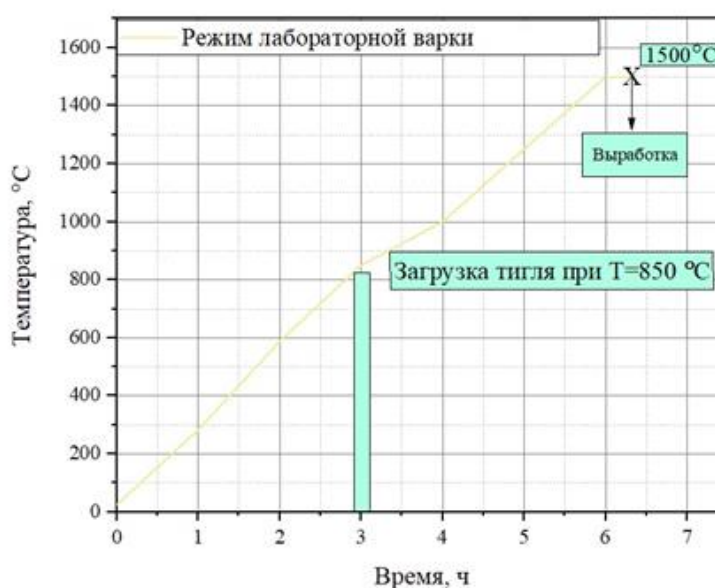


Рисунок 3.25 – Режим варок стекла СИЦ10F с 15 минутной выдержкой в процессе осветления

Выработку проводили на предварительно очищенную от окалины, в заранее обработанную графитом форму и разогретую до 550 °С с последующим отжигом отливки стекла с формой в муфельной печи в течение 4 ч и инерционным охлаждением до комнатной температуры, а также после варки в газовой печи отливали на металлический стол с последующим помещением в воду для получения гранулята стекла. Получены прозрачные отливки с небольшим включением глушеного стекла и стеклогранулят. Отожженные отливки стекла, после механической распиловки на станке с алмазным диском, шлифовали и полировали до требуемой формы и шероховатости поверхности с целью проведения комплексного изучения физико-химических, термических свойств полученного материала. Визуальный контроль процесса выработки стекломассы обнаружил над поверхностью расплава плотное газообразное облако, которое конденсируется при контакте на поверхности металлической отливочной формы или плиты в виде белого непрозрачного налета (предположительно SiF_4).

На рентгенограмме образца СИЦ10F с 15 минутной выдержкой в процессе осветления (рисунок 3.26) не наблюдаются пики, характерные для кристаллических соединений, а наличие диффузного гало на углах 2Θ 20–35 ° свидетельствует об аморфной природе материала.

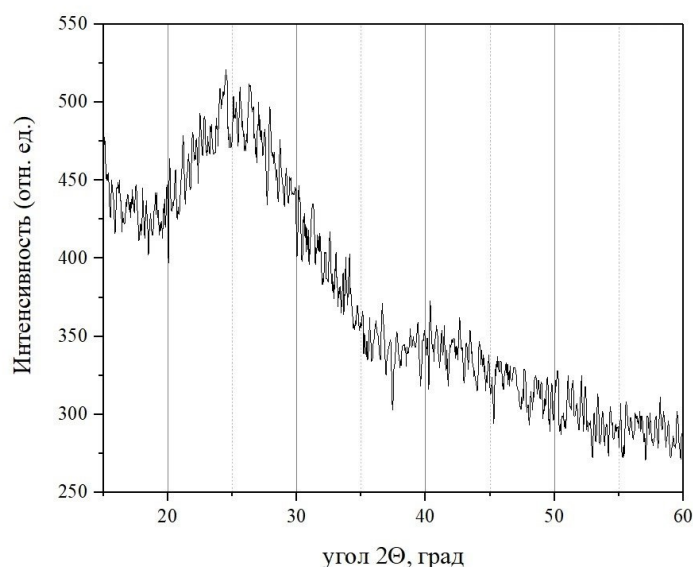


Рисунок 3.26 – Рентгенограмма образца СИЦ10F с 15 минутной выдержкой в процессе осветления

Кривые ДСК образцов с разной длительностью выдержки представлена на рисунке 3.27. При разном времени выдержки 15 и 60 минут наблюдается небольшое расхождения температуры стеклования, при котором T_g образца с выдержкой 60 минут на 5 °С ниже T_g образца с выдержкой 15 минут (573 °С и 568 °С соответственно).

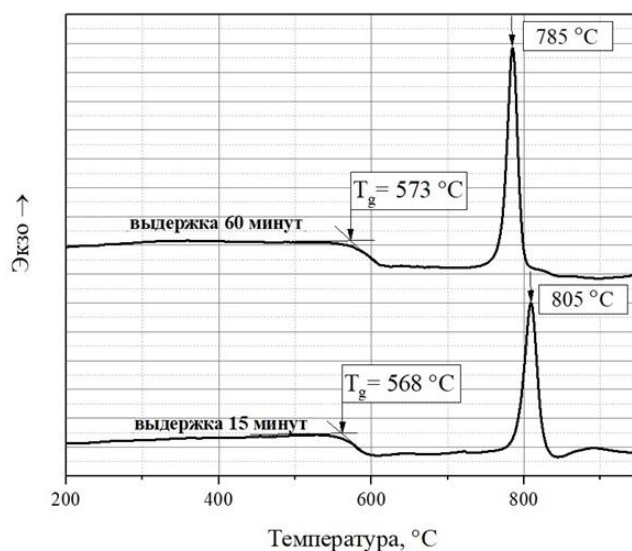


Рисунок 3.27 – Кривые ДСК образцов СИЦ10F, с разной длительностью выдержки

Интенсивность экзoeffекта у образца СИЦ10F с 15-минутной выдержкой уменьшается и переходит в область более высоких температур (с 785 °C до 805 °C). Однако, благодаря тому, что разница между температурами стеклования и температурами начала и максимума экзoeffектов составляет более 200 °C, получать прозрачные стекла возможно.

Спектры пропускания образцов данного состава при выдержке длительностью 15 и 60 мин толщиной 1 мм представлены на рисунке 3.28. Пропускание у образцов данного состава более 85%.

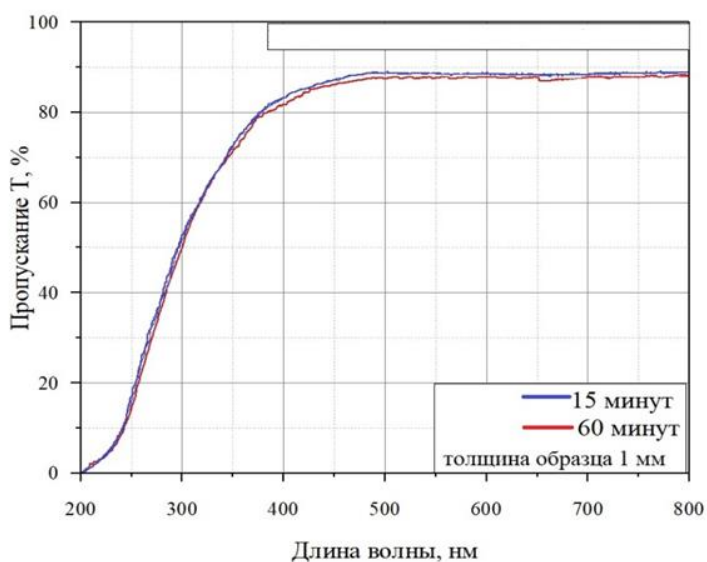


Рисунок 3.28 – Спектр пропускания стекол состава СИЦ10F при разной длительности выдержки

Полученные значения показателя преломления и плотности, представленные в таблице, характеризуются незначительными различиями друг с другом, что свидетельствуют о хорошей

воспроизводимости результатов, даже при сокращении времени варки. Низкая вязкость расплава при выработке стекла состава СИЦ10F позволяет провести серию варок с пониженной температурой варки.

Проведена серия варок в электрической печи объемами расчётной массы стекла 200 г при температурах варки 1450 °С и 1400 °С продолжительностью осветления 1 час каждый. Режимы варок представлены на рисунках 3.29 а) и 3.29 б).

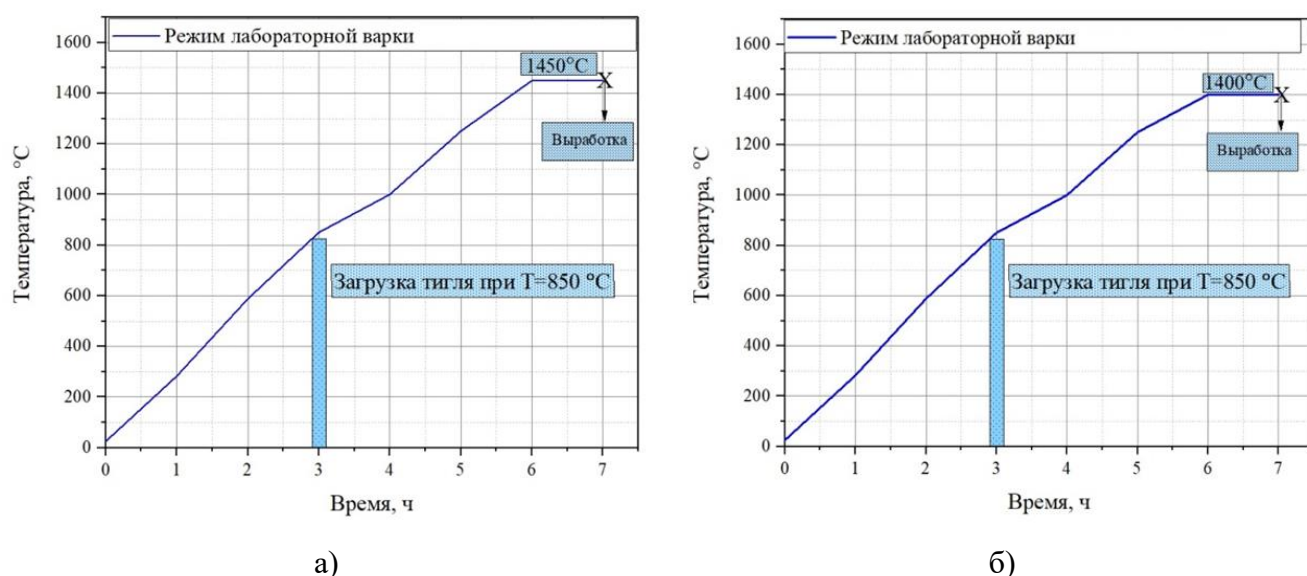


Рисунок 3.29 – Режим лабораторных варок стекла СИЦ10F: а) при 1450 °С; б) при 1400 °С

Полученные прозрачные образцы стекла не содержат видимых пороков стекла, на монолитах не наблюдаются элементы непровара и видимых признаков кристаллизации. Свойства синтезированных стекол представлены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Свойства стекол СИЦ10F при разных температуре и времени выдержки

Свойства	Стекло СИЦ10F			
	60 мин выдержки при температуре 1500 °С	15 мин выдержки при температуре 1500 °С	60 мин выдержки при температуре 1450 °С	60 мин выдержки при температуре 1400 °С
n_D (589 нм)	1,5174	1,5140	1,5093	1,5034
Плотность, ρ кг/м ³	2876	2834	2859	2827
T_g °С	573	568	568	540
Пропускание T , %	87	88	88	88
ТКЛР, $10^{-7} \cdot K^{-1}$	57	57	57	57

Улетучивание фторидов в силикатном стекле вызывает заметное изменение его оптических характеристик, в частности изменения показателя преломления. Большой эффект на «усвоение» стеклом фтора и, следовательно, меньшие значения n_D , вызывает снижение температуры варки, а именно понижение $T_{\text{варки}}$ на 100 °С влечет за собой снижение показателя преломления (рисунок 3.30).

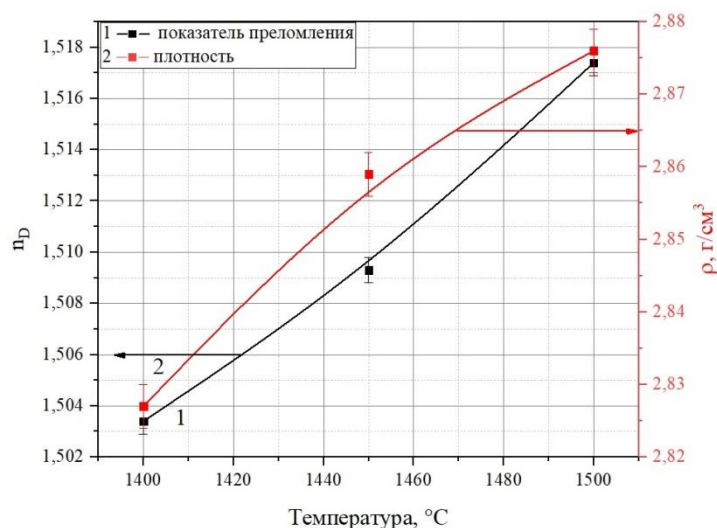


Рисунок 3.30 – Зависимости плотности и показателя преломления от температуры варки стекол СИЦ10F с выдержкой 60 мин

На термограммах, представленных на рисунке 3.31, наблюдается изменение температуры стеклования, при котором T_g образца состава СИЦ10F с температурой варки 1450 °С понижается всего лишь на 5 °С (с 573 °С до 568 °С) а T_g образца с температурой варки 1400 °С уже на 33 °С (с 573 °С до 540 °С). Интенсивность экзотермических пиков разглаживается и смещается в сторону более высоких температур [193].

Было проведено исследование влияния на свойства стекла совместно таблетирования и снижения температуры выдержки. Стекла состава СИЦ10F получали путем варки в корундовых тиглях объемом 150 мл при температурах выдержки 1350, 1400, 1450 и 1500 °С, но с одинаковой продолжительностью выдержки 1 ч в электрической печи с карбидокремниевыми нагревателями. Таблетирование шихты выполняли, как описано выше. Загрузку в тигель сыпучей и таблетированной шихты проводили при температуре 850 °С, после чего поднимали температуру и выдерживали в течение 60 мин. Стекломассу отливали в разогретую до 550 °С металлическую форму сразу же после этапа выдержки и отжигали в муфельной печи в течение 4 ч при температуре отжига с последующим инерционным снижением температуры до 30 °С [193]. Характеристики синтезированных стекол представлены в таблице 3.13.

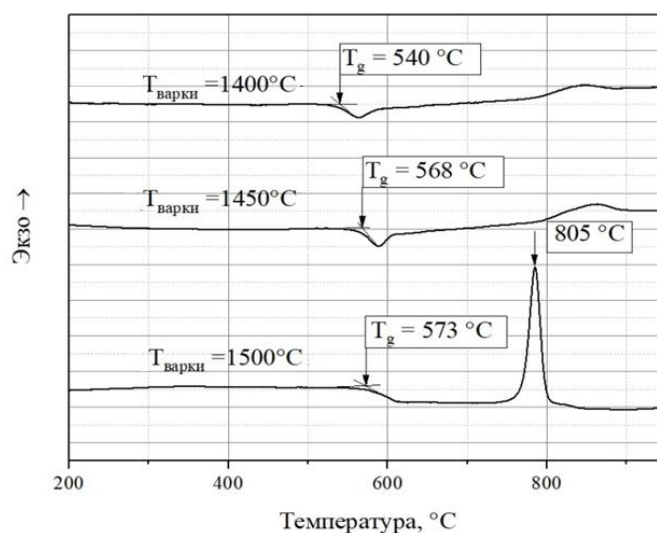


Рисунок 3.31 – Термограммы стекол СИЦ10F при различных температурах варки с выдержкой 60 мин

Во всех полученных стеклах, кроме сваренных при температуре 1350 °C, отсутствовали признаки непроваренных фрагментов шихты или кристаллизации (рисунок 3.32), они характеризовались высокой прозрачностью (рисунок 3.33) [193].

Таблица 3.13 – Свойства стекол состава СИЦ10F с разной температурой выдержки

Свойства	Температура выдержки стекла СИЦ10F		
	1500 °C	1450 °C	1400 °C
n_D (589 нм)	1,5199	1,5037	1,4993
Плотность, ρ кг/м ³	2,906	2,887	2,849
T_g °C	595	582	534
Пропускание T, %	88	80	75
Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) α , $10^{-7} \cdot K^{-1}$	57	57	57
Содержание F, вес. %	10,14 ±0,8	11,9±2,35	17,3±1,85

Очевидно, что при температуре 1350 °C длительность выдержки 1 ч является недостаточной для полного протекания всех стадий стеклообразования. Вязкость расплава при данной температуре высокая, в нем присутствуют фрагменты непроваренной шихты, и выработать стекломассу в таком случае невозможно. При 1400, 1450 и 1500 °C вязкость расплава позволяет осуществить выработку в форму как в случае таблетированной, так и сыпучей шихты [193].

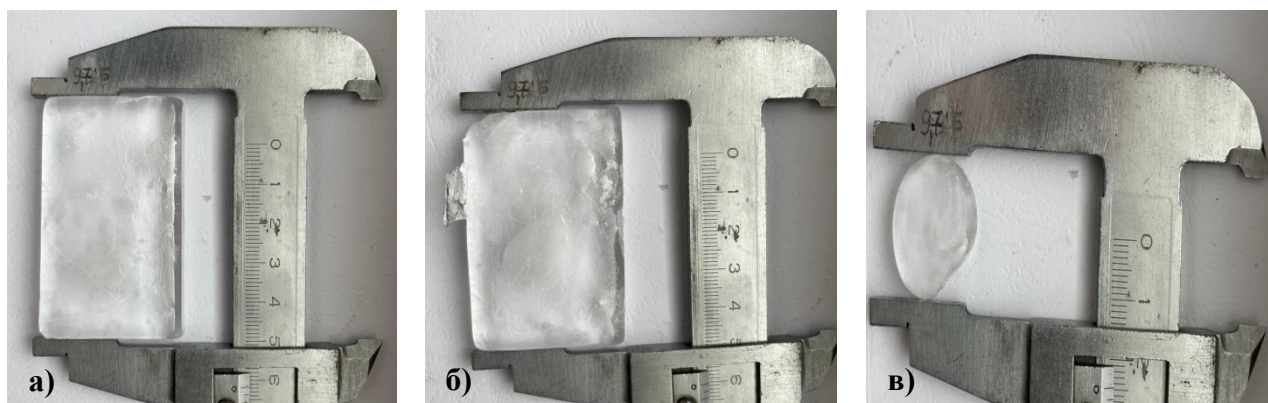


Рисунок 3.32 – Внешний вид стекла СИЦ10F из таблетированной шихты при температуре варки: а) 1450 °С; б) 1400 °С; в) 1350 °С

Кривые ДСК стекол, независимо от типа шихты, показали снижение температуры стеклования T_g при уменьшении температуры варки с 1500 до 1400 °С на 60 °С, что, очевидно, связано с возрастанием улетучивания фтора при повышении температуры. Интенсивность экзотермического пика также снижается для стекол, сваренных при пониженных температурах варки, и смещается в область более высоких температур (рисунок 3.34). Относительно низкие экзотермические эффекты в широком температурном диапазоне свидетельствуют о склонности стекол к кристаллизации с поверхности при температурах выше 800 °С [193].

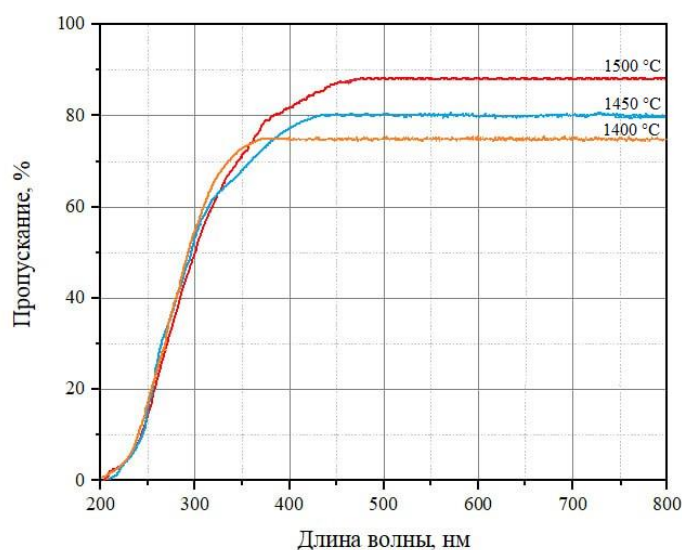


Рисунок 3.33 – Спектр пропускание стекол СИЦ10F при пониженных температурах варки

Для стекол, сваренных при температуре выдержки 1500 °С, определена температура стеклования $T_g = 595$ °С, а интенсивный узкий экзотермический пик при температуре 785 °С обусловлен процессами кристаллизации в объеме исследованных монолитных образцов. Изменение характера кристаллизационной способности исследованных образцов стекол связано с различным количеством улетученного фтора в процессе варки. При высоких

температурах выдержки стекломассы реализуется механизма потерь фтора с образованием и испарением фторида кремния SiF_4 . В результате изменения химического состава с уменьшением содержания стеклообразующего компонента SiO_2 и увеличением соотношения $\text{Al}/(\text{Si}+\text{P})$ возрастает кристаллизационная способность стекол. Вероятно, при снижении температуры варки улет фтора обусловлен в большей степени менее интенсивными процессами пирогидролиза, благодаря чему удастся получать стекла с повышенным содержанием фтора при меньшей склонности к кристаллизации [193].

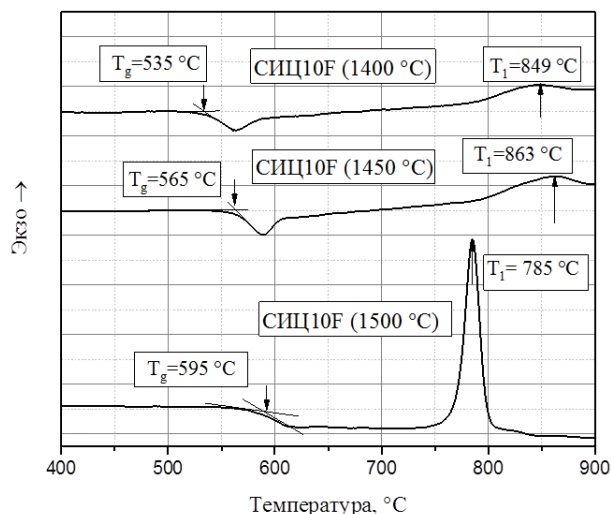


Рисунок 3.34 – Термограммы стекол СИЦ10F из таблетированной шихты с выдержкой 60 мин при различных температурах варки

По результатам РФА каких-либо кристаллических соединений в синтезированных стеклах при температурах свыше 1400 °C для таблетированной и сыпучей шихты (рисунок 3.35) не обнаружено [193].

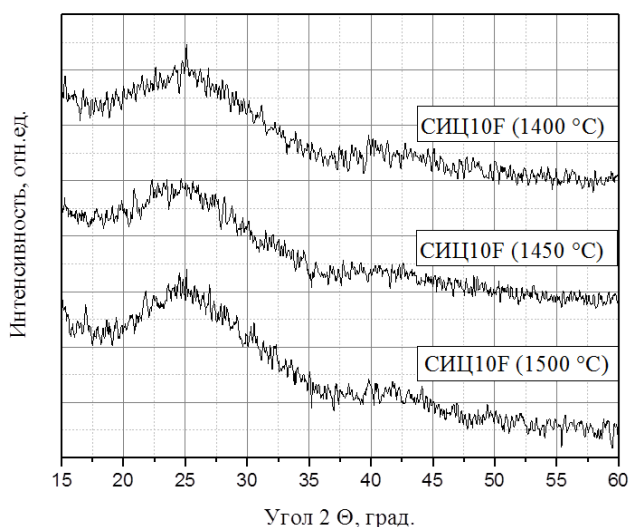


Рисунок 3.35 – Рентгенограмма образца СИЦ10F из таблетированной шихты при различных температурах варки с выдержкой 60 мин

Для сыпучей шихты стекла СИЦ10F снижение температуры варки до 1400 °С приводит к увеличению содержания фтора до 12,5 мас. % (прирост мас. % F $\approx$ 35 %). Для предварительно уплотненной шихты снижение температуры варки позволяет получать стекла с содержанием фтора до 17 мас. % (увеличение содержания фтора по массе при 1400 °С относительно количества фтора, полученного при температуре варки 1500 °С, – более 85 %) (таблица 3.14). Повышение температуры варки до 1500 °С приводит к снижению эффективности операции таблетирования шихты по предотвращению улетучивания фтора в процессе варки, а химический анализ полученных образцов стекол показывает сопоставимые значения содержания фтора в стеклах (не выше 10 мас. % F) с учетом погрешности измерений. Таким образом, для повышения содержания фтора в стекле лучший эффект оказывает таблетирование совместно с понижением температуры до 1400 °С [193]. Зависимость содержания фтора в стеклах СИЦ10F из сыпучей и таблетированной шихты от температуры выдержки представлена на рисунке 3.36. Результаты исследования опубликованы также в [194].

Таблица 3.14 – Элементные составы стекол СИЦ10F из таблетированной шихты при разной температуре выдержки

Элементы, вес. %	Стекло СИЦ10F при температуре выдержки		
	1500°С	1450°С	1400°С
O	35,30 $\pm$ 2,68	36,36 $\pm$ 1,59	36,16 $\pm$ 1,11
F	10,14 $\pm$ 0,8	11,90 $\pm$ 2,35	17,30 $\pm$ 1,85
Al	18,99 $\pm$ 1,35	17,87 $\pm$ 1,1	16,55 $\pm$ 0,83
Si	10,01 $\pm$ 0,63	9,95 $\pm$ 0,7	9,67 $\pm$ 0,61
P	5,98 $\pm$ 0,28	5,5 $\pm$ 0,39	4,93 $\pm$ 0,28
Sr	20,05 $\pm$ 1,76	18,04 $\pm$ 1,72	16,09 $\pm$ 1,13
Cu	0,28 $\pm$ 0,21	0,1	–
Ca	0,2	0,1	0,12 $\pm$ 0,05
Ba	0,26 $\pm$ 0,19	0,4	0,28 $\pm$ 0,05
K	0,1	0,1	0,1
Na	0,2	0,2	0,1
Al/Si	1,90	1,80	1,71
Al ₂ O ₃ /SiO ₂ (мол. %)	0,73	0,69	0,66

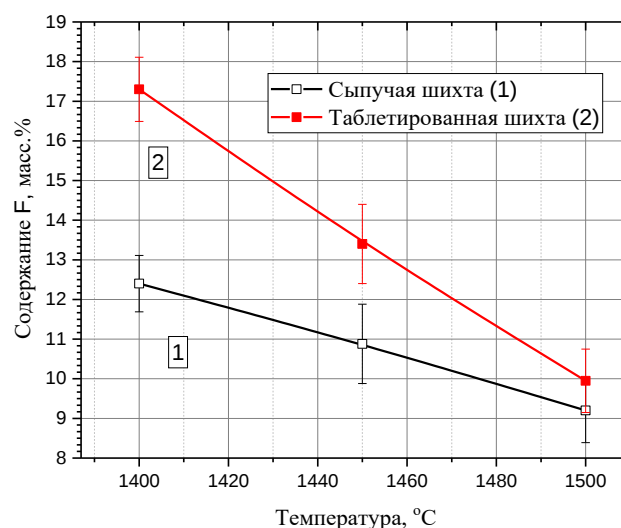


Рисунок 3.36 – Зависимость содержания фтора в стеклах СИЦ10F из сыпучей и таблетированной шихты от температуры выдержки

Установлена практически линейная зависимость снижения значений показателя преломления и плотности от содержания фтора в стеклах (рисунок 3.37). Анализ данных показывает, что для многокомпонентного оксидного стекла без ионов фтора $n_D \approx 1,55$, а для получения стекол со значением $n_D \approx 1,47$ необходимо обеспечить содержание фтора в стекле на уровне 22 – 24 масс. %. Для исследованного состава стекла в системе $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2-\text{F}$ снижение показателя преломления с каждым массовым процентом фтора, усвоенного стеклообразующей сеткой, находится на уровне $\approx 3,5 \cdot 10^{-4}$ [193].

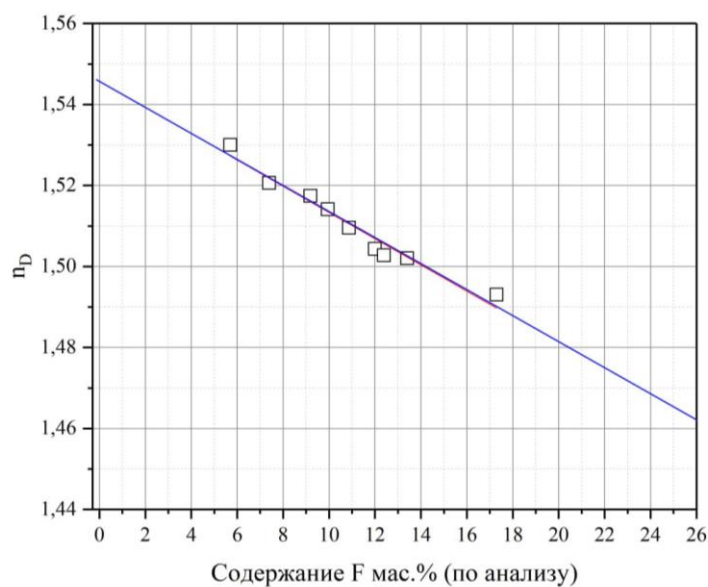


Рисунок 3.37 – Зависимость показателя преломления от массового содержания фтора с аппроксимирующей прямой для стекла состава СИЦ10F

3.3 Исследование влияния химической природы интенсификатора на кинетику измельчения стекла системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$ и распределение активных центров

Результаты определения гранулометрического состава исходного сырья представлены на рисунке 3.38.

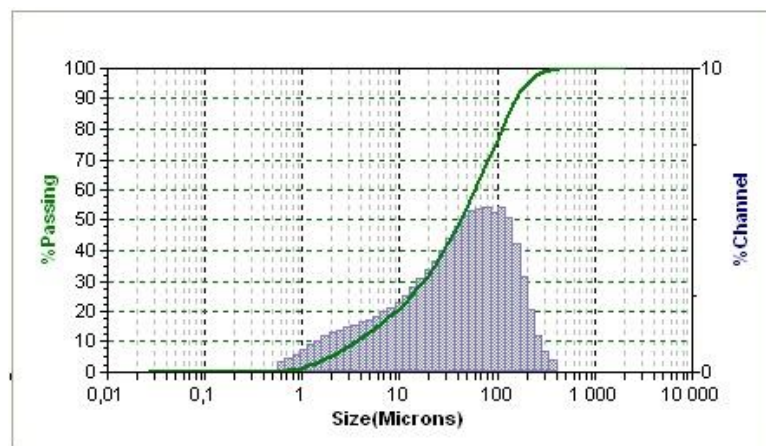


Рисунок 3.38 – Интегральная кривая и гистограмма распределения частиц в исходном стекле

Исходный образец стекла характеризуется бимодальным зерновым распределением. При этом первая мода не имеет четко выраженного максимума и плавно переходит во вторую моду с максимумом в области 50 – 100 мкм. Текстульные характеристики исходного материала представлены в таблице 3.15.

Таблица 3.15 – Текстульные характеристики исходного стекла

Размер частиц, мкм			Содержание субмикронной фракции ($\leq 1,0$ мкм), %	$S_{уд}$, $\text{см}^2/\text{г}$
D_{20}	D_{50}	D_{90}		
9,08	42,1	158,0	1,5	1782

СЭМ-микрофотографии стекла представлены на рисунке 3.39. Установлено, что микроструктуру стекла формируют два типа частиц. Первая морфологическая группа представлена объемными монолитными зёрнами неправильной призматической формы с размером от 25 до 150 мкм. Наличие четких граней и остроугольных краев у таких частиц является следствием раскола крупных гранул стекла в процессе измельчения. Вторая морфологическая группа представлена изометричными пластинами размером от 2 до 10 мкм, которые равномерно распределены между осколками стекла более крупной фракции.

Данные, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, хорошо согласуются с результатами определения гранулометрического состава. В частности, хорошо визуализируется факт отсутствия зерен в сегменте узкого зернового распределения, что в свою очередь затрудняет констатацию преобладающего размера частиц как в высоко-, так и в грубодисперсной фракции.

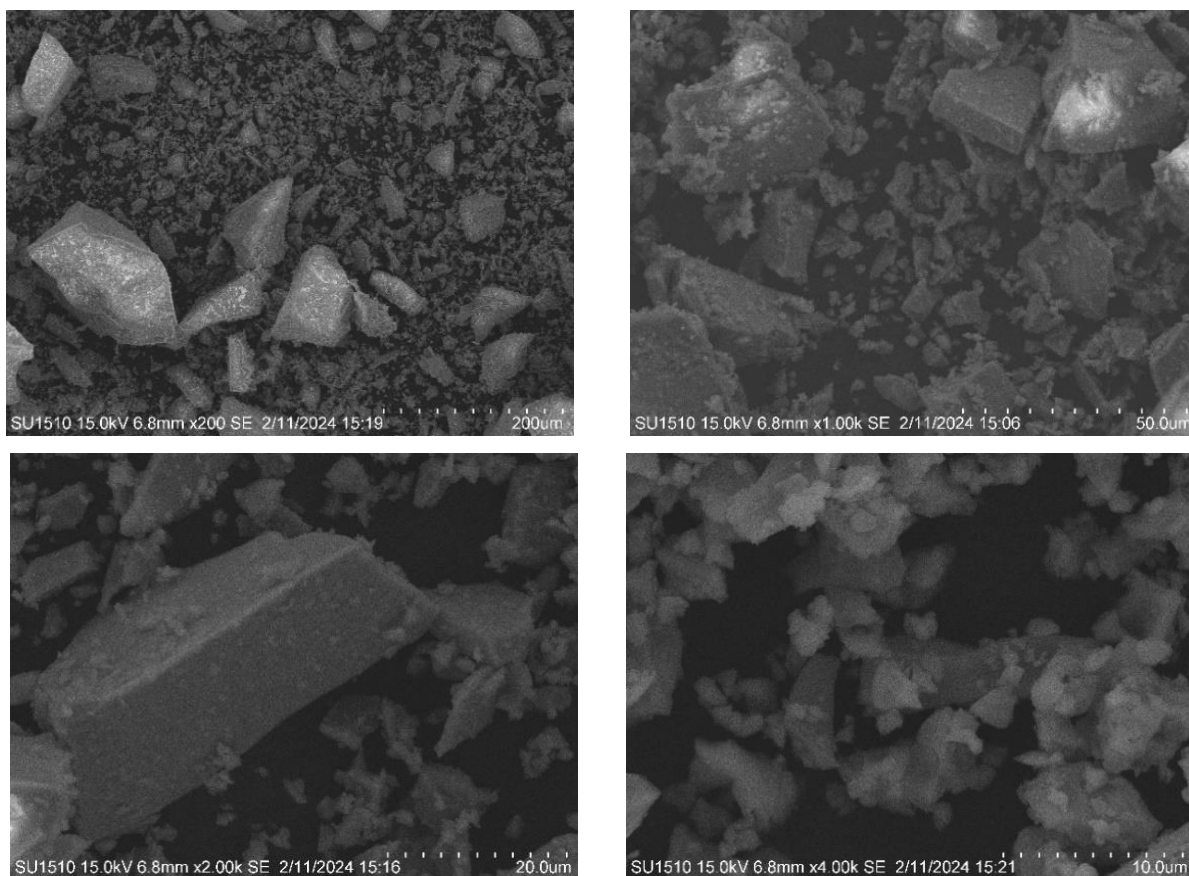


Рисунок 3.39 – СЭМ-микрофотографии стекла, полученные при различном увеличении

Проводили сухой помол 300 г стекла с использованием лабораторной шаровой мельницы периодического действия МЛ-1 (НПЦ керамики, ГК «Керамика гжели», Россия) с размольными барабанами из высокоглиноземистого фарфора с рабочим объёмом 2 дм³. Также проводили помол стекла с интенсификаторами помола на основе полипропиленгликоля и глицерина (№1), этаноламина и этиленгликоля (№2) и изопропаноламина (№3) в количестве 0,05 % сверх массы сырья.

Технологические параметры измельчения:

- мелющие тела – корундовый цельпёбс высотой 15 мм;
- объёмная загрузка барабана (φ) – 35%;
- скорость вращения барабана – 100 об/мин;
- продолжительность измельчения – 10 ч.

В полученных порошках проанализирована степень агломерации и налипания высокодисперсных частиц на стенки помольного барабана и мелющие тела (рисунок 3.40). При анализе рисунка видно, что во всех экспериментах наблюдается довольно существенное налипание тонкодисперсных частиц на рабочие поверхности барабанов и мелющие тела. Это может косвенно указывать на недостаточное количество добавки-интенсификатора, вводимого при помоле. При этом выгрузка порошков из барабанов, где предварительно были внесены

интенсификаторы, не являлась затруднительной, а потери продукта были незначительны. В то же время, выгрузка порошкового продукта, полученного в контрольном опыте, сопровождалась значительными усилиями и потерями.

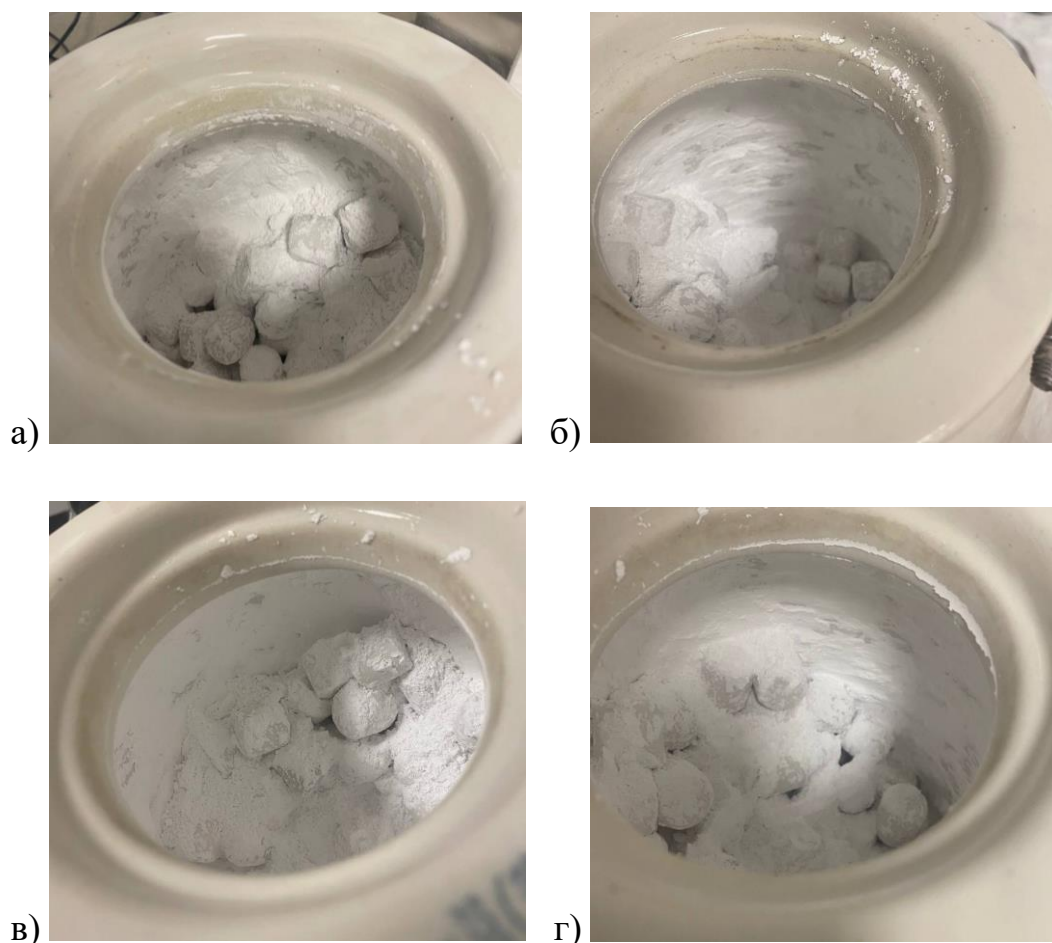


Рисунок 3.40 – Продукты измельчения стекла: а) контрольный опыт; б) с интенсификатором №1, в) с интенсификатором №2, г) с интенсификатором №3

На рисунке 3.41 представлены интегральные кривые и гистограммы распределения частиц продуктов измельчения стекла. На гистограмме распределения частиц для порошка, полученного в контрольном опыте (без использования интенсификаторов), можно идентифицировать три моды (рисунок 3.41 а). Максимум первой моды располагается в области 2–4 мкм и имеет размытый характер. Максимум второй моды фиксируется в области 10–20 мкм и выражен более отчетливо. Третья мода выражена незначительно (максимум в области 200–300 мкм), что указывает на наличие в порошке агломератов частиц. Что касается образцов, полученных в присутствии интенсификаторов различной химической природы, то во всех случаях наблюдается бимодальный характер распределения частиц. Максимумы мод выражены не отчетливо и располагаются в области 1–3 и 10–20 мкм соответственно.

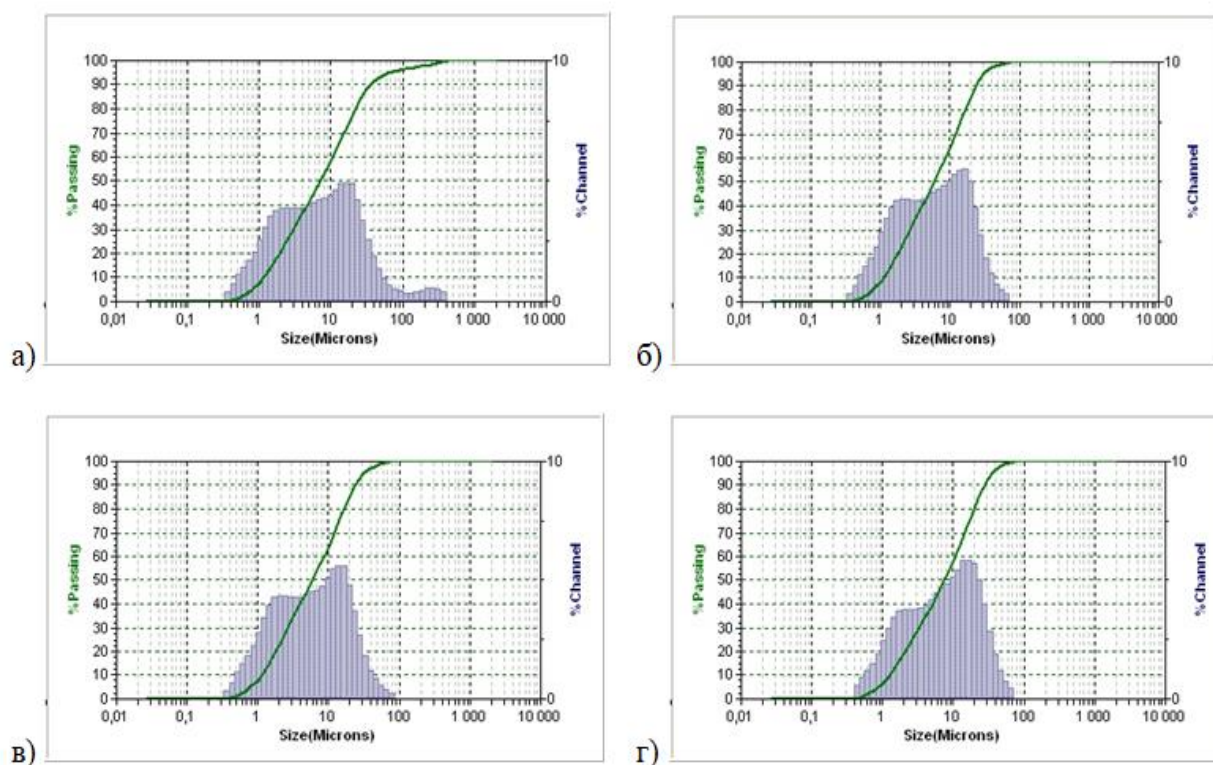


Рисунок 3.41 – Гранулометрический состав продуктов измельчения стекла: а) контрольный опыт; б) с интенсификатором №1, в) с интенсификатором №2, г) с интенсификатором №3

Текстурные характеристики порошков представлены в таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Текстурные характеристики продуктов измельчения стекла в присутствии интенсификаторов различной химической природы

Интенсификатор	Гранулометрический состав, мкм			Содержание субмикронной фракции, %	S уд, см ² /г (ПСХ)	D ₅₀ , мкм (ПСХ)
	D ₂₀	D ₅₀	D ₉₀			
Без интенсификатора (контроль)	1,91	7,1	35,74	8,8	5076	4,2
№1	1,76	5,9	23,28	8,8	5244	4,1
№2	1,78	5,9	23,42	8,9	5469	3,6
№3	2,07	7,5	27,41	7,3	5578	3,8

Выявлено, что гранулометрический состав, определенный методом лазерной дифракции, для образцов, полученных при измельчении с интенсификаторами №1 и №2, имеет сопоставимые значения (D₅₀ составляет 5,9 мкм). Величина D₅₀, определенная при помощи прибора ПСХ-К, для данных образцов различается. Наименьший медианный размер частиц (3,6 мкм) зафиксирован у образца, полученного при измельчении с интенсификатором №2. Данный

факт, возможно, объясняется тем, что при использовании метода лазерной дифракции используется в качестве дисперсионной среды дистиллированная вода. Это, в свою очередь, приводит к гидратации материала, и, как следствие к некоторой агломерации тонкодисперсных частиц в дисперсионной среде. При этом агломераты при ультразвуковой диспергации разрушаются не полностью. Об этом косвенно может свидетельствовать отсутствие ярко выраженных максимумов на гистограммах распределения частиц в высокодисперсной области. В тоже время использование метода воздухопроницаемости (прибор ПСХ-К) при определении величины удельной поверхности и медианного размера частиц порошков позволяет избежать излишней гидратированности образцов.

Что касается продуктов измельчения стекла, полученных в контрольном опыте (без интенсификатора) и при использовании интенсификатора №3, то в данном случае наблюдаются сопоставимые значения в медианном размере частиц. Величина D_{50} , полученная при использовании прибора ПСХ-К, также имеет меньшие значения, по сравнению с указанным параметром, полученным методом лазерной дифракции.

При анализе величины $S_{уд}$ для экспериментальных порошков показано, что образец, полученный при измельчении с интенсификатором №2, характеризуется наиболее развитой удельной поверхностью, которая в 1,2 раза выше, по сравнению продуктом измельчения стекла, полученным без использования интенсификатора.

Структурно-морфологические особенности измельченных материалов были изучены методом сканирующей электронной микроскопии (рисунок 3.42). Микроструктура образца порошка, полученного без интенсификатора помола (рисунок 3.42 а), представлена пластинообразными частицами неправильной формы без четко оформленных краев. Частицы довольно сильно агрегированы, что крайне затрудняет определение их размера. Однако, наличие некоторой доли отдельно фиксируемых зерен позволяет констатировать, что они имеют размер от 2 до 5 мкм. Также фиксируется значительное количество агрегатов изометричной формы различного размера. Образцы, полученные путем измельчения стекла в присутствии интенсификаторов (рисунок 3.42 б), в), г) соответственно), также демонстрируют склонность к агрегации, но менее сильную. Во всех трех материалах визуализируется два типа частиц. Высокдисперсная фракция для всех образцов представлена пластинчатыми зернами размером от 1 до 4 мкм. Также присутствуют более крупные остроугольные частицы, размер которых составляет 5-15 мкм. Стоит отметить, что в образцах, полученных измельчением в присутствии интенсификатора №1 и №2 (рисунок 3.42 б) и в)), доля зерен крупной фракции незначительна, в то время, как для образца, полученного в присутствии интенсификатора №3 (рисунок 3.42 г)), напротив, крупные частицы встречаются часто. Наличие монолитных зерен

размером 50–150 мкм, характерных для исходного стекла, ни в одном исследованном образце не зафиксировано.

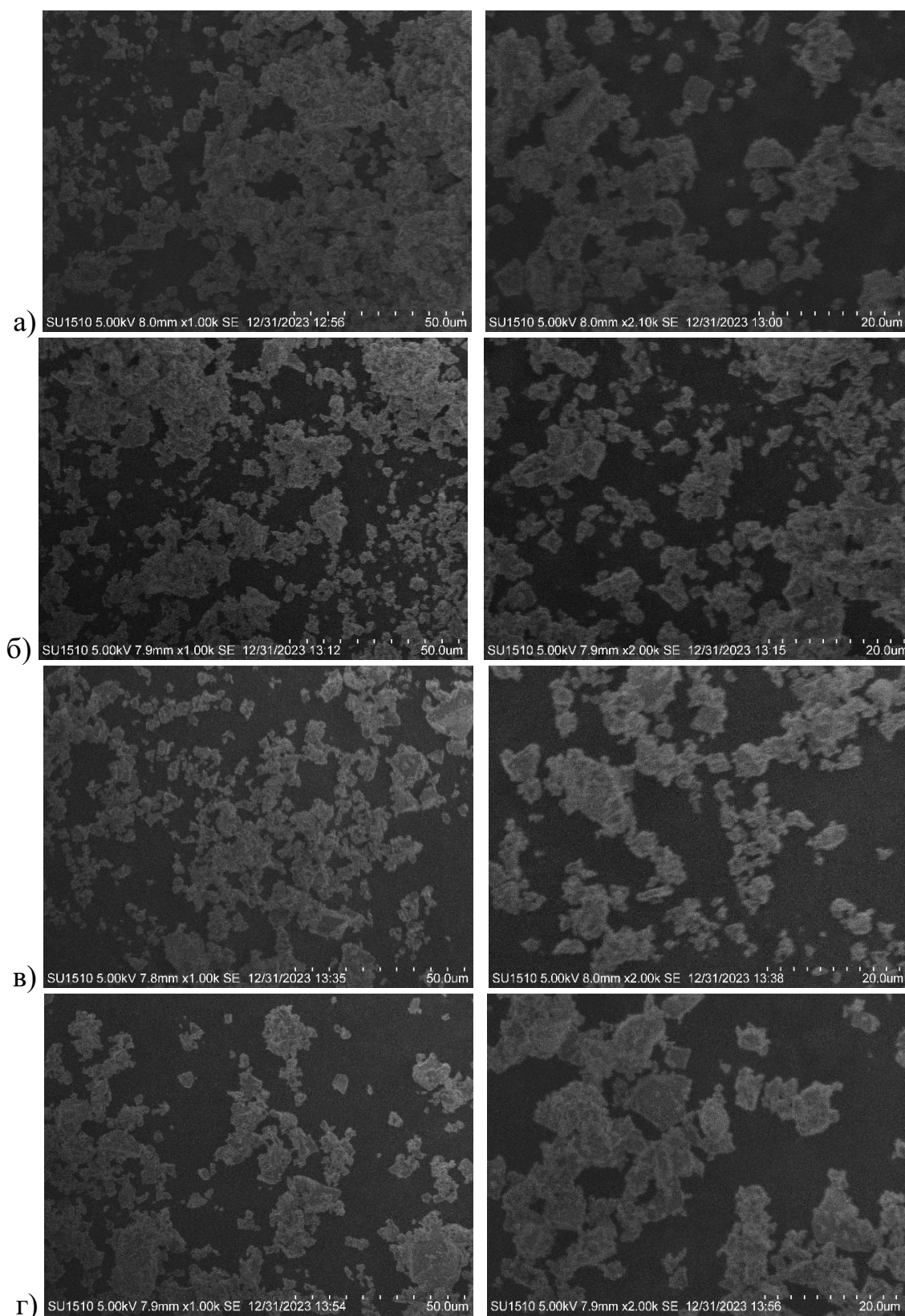


Рисунок 3.42 – СЭМ-микрофотографии продуктов измельчения стекла: а) контрольный опыт; б) с интенсификатором №1, в) с интенсификатором №2, г) с интенсификатором №3

Распределение адсорбционных центров на поверхности образцов, полученных как в присутствии интенсификаторов различной природы, так и без интенсификатора приведены на рисунке 3.43.

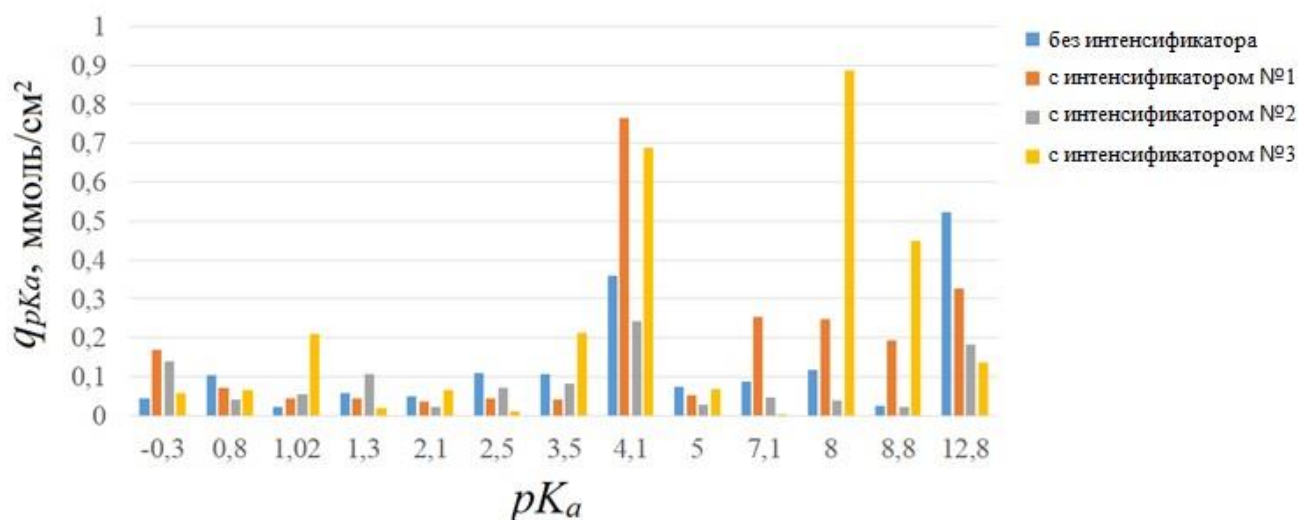


Рисунок 3.43 – Гистограмма распределения кислотно-основных центров на поверхности исследуемых образцов

Поверхность исследуемых порошков содержит кислотно-основные центры всего исследуемого диапазона pK_a . Введение интенсификаторов в процессе помола приводит к изменению содержания донорно-акцепторных центров $q_{pK_a}^x$ и функции кислотности H_0 (таблица 3.17). Для всех образцов, полученных сухим помолом в присутствии интенсификаторов, фиксируется снижение содержания активных центров с $pK_a^x=12,8$ и рост количества центров со значениями $pK_a^x = -0,3, 1,2$, а также $4,1$ и $8,0$ для образцов, полученных при помоле с интенсификаторами №1 и №3. В связи с этим наблюдается понижение значений функции кислотности образцов, полученных помолом в присутствии интенсификаторов №1, №2 и №3 до $5,89, 4,64$ и $5,97$ соответственно относительно контрольного образца ($H_0=6,66$).

Таблица 3.17 – Кислотно-основные параметры для исследуемых образцов

Интенсификатор	Суммарное содержание активных центров ($\sum q_{pK_a}^x$), ммоль/см ^{2*}	Функция кислотности Гаммета, H_0
Без интенсификатора	1,69	6,66
№1	2,29	5,89
№2	1,08	4,64
№3	2,88	5,97

*Расчет содержания активных центров данной кислотной силы ($q_{pK_a}^x$, ммоль/см²) проведен с учетом значений удельной площади поверхности ($S_{уд}$, см²/г) исследуемых образцов.

Как было показано выше, при анализе величины $S_{уд}$ экспериментальных порошков установлено, что введение интенсификаторов помола позволяет получать материалы с большей удельной поверхностью по сравнению с продуктом измельчения стекла без интенсификатора. Согласно данным таблицы 3.17 наблюдается увеличение значений суммарного содержания активных центров для продуктов помола в присутствии интенсификаторов №1 и №3. Однако, продукт помола в присутствии интенсификатора №2, характеризующийся наиболее развитой удельной поверхностью, обладает наименьшим значением $\sum q_{pK_a}^x$. Предполагается, что интенсификатор на основе этаноламина и этиленгликоля в большей степени способствует блокированию активных центров, причем большей части Бренстедовских кислотных ($pK_a=4,1$) и основных ($pK_a=8$ и $8,8$) центров, по сравнению с другими используемыми добавками.

Таким образом, наиболее эффективно измельчение стекла системы происходит в присутствии интенсификатора №2, основой которого являются этаноламин и этиленгликоль.

3.4 Исследование влияния концентрации интенсификатора на кинетику измельчения стекла и распределение активных центров

Измельчение проводили в течение 10 ч согласно технологическим параметрам, описанным выше. Концентрация интенсификатора составляла: 0,05; 0,1 и 0,2% сверх массы измельчаемого материала. Одновременно осуществляли помол сырья без введения интенсификатора (контроль).

При анализе кинетических кривых (рисунок 3.44) установлено, что наиболее активно процесс измельчения протекает в первые 2 часа эксперимента. Именно за указанный промежуток времени наблюдается максимальное значение тангенса угла наклона кинетических кривых. Особенно это хорошо заметно для графиков, соответствующих изменению размера частиц фракции D_{90} . Таким образом, можно предположить, что в течение первых двух часов процесс измельчения происходит преимущественно по механизму активного дробления. Далее процесс дробления несколько замедляется и постепенно переходит в фазу истирания, о чем свидетельствует несколько более пологий вид кинетических кривых во временном интервале 2 – 6 ч. В период времени с 6 до 10 ч в процессе помола стоматологического стекла превалирует механизм истирания. Однако, дробление крупных частиц в указанном интервале времени также продолжает идти. Об этом свидетельствует дальнейшее поступательное снижение размеров частиц D_{90} , как следствие, во всех экспериментах выход на плато соответствующих кинетических кривых не наблюдается.

Таким образом, можно предположить, что при сухом помоле стекла механизм дробления присутствует на протяжении всего времени эксперимента. В то же время, начиная с 4 часов, в

процессе помола одновременно реализуются оба механизма измельчения – дробление и истирание.

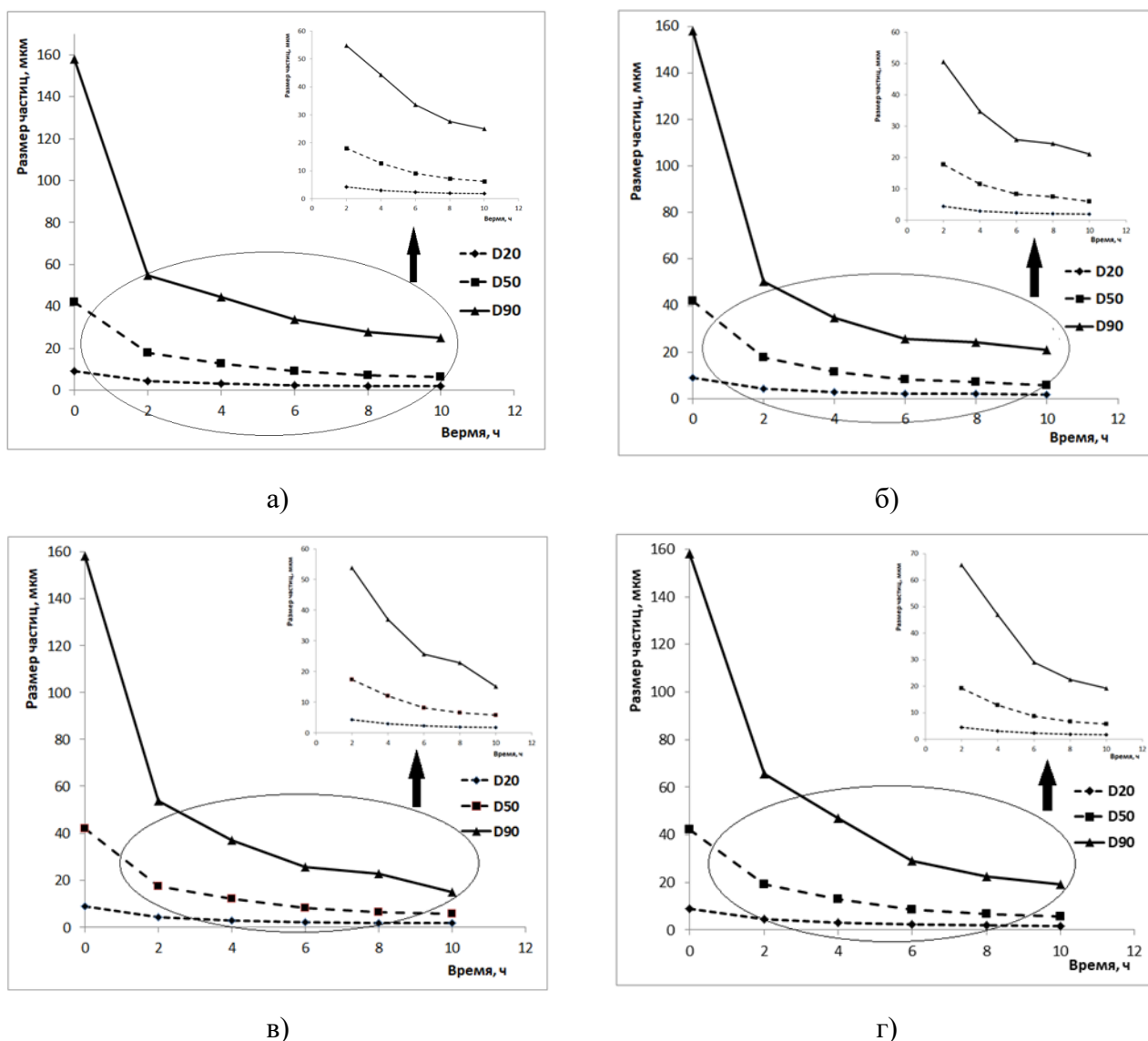


Рисунок 3.44 – Кинетические кривые измельчения стекла: а) – без интенсификатора; б) с 0,05% интенсификатора; в) с 0,1% интенсификатора; г) с 0,2% интенсификатора

Установлено, что все исследованные продукты измельчения стекла характеризуются бимодальным зерновым распределением (рисунок 3.45). Первая мода имеет нечетко выраженный максимум в диапазоне 2 – 4 мкм для образца без интенсификатора и 1 – 3 мкм для порошков стекла с интенсификатором. Вторая мода во всех случаях выражена четко, ее максимум для порошка без интенсификатора и с содержанием интенсификатора 0,05% находится в интервале 15 – 20 мкм, для порошков с 0,1% и 0,2% интенсификатора приближается к 10 мкм. Стоит отметить, что переход из первой моды во вторую для образца без интенсификатора, в отличие от других экспериментальных порошков, является более плавным.

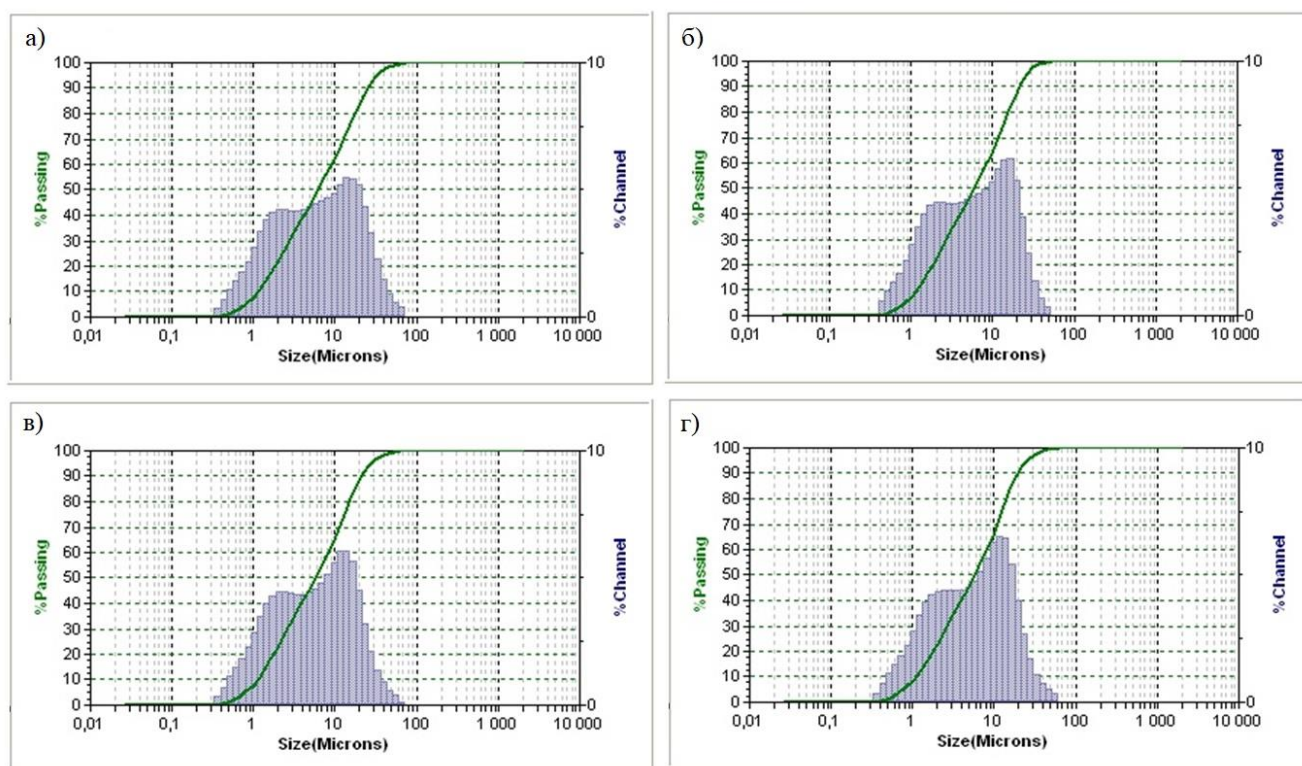


Рисунок 3.45 – Гранулометрический состав продуктов измельчения стекла: а) без интенсификатора; б) с 0,05% интенсификатора; в) с 0,1% интенсификатора; г) с 0,2% интенсификатора

Сопоставляя полученные результаты с данными, полученными на первом этапе экспериментальной работы, можно выдвинуть предположение, что для изучаемого исходного образца стоматологического стекла предельно достигаемый размер частиц в процессе измельчения составляет 1,5 – 4 мкм.

Дополнительно проанализированы изменения величины удельной поверхности порошков в процессе измельчения стекла в течение 10 ч (рисунок 3.46).

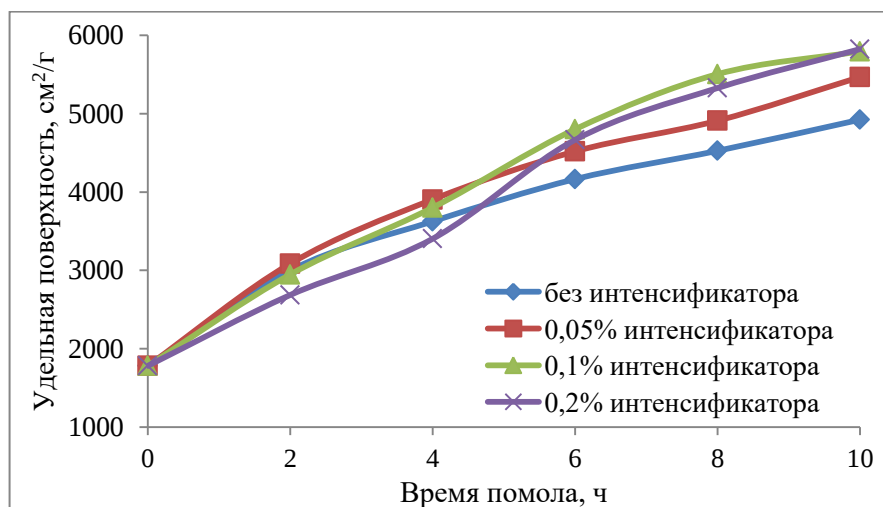


Рисунок 3.46 – Кинетические кривые изменения величины удельной поверхности порошков стекла

По результатам анализа кинетических кривых для образцов, за исключением образца, содержащего 0,2% интенсификатора, наблюдается плавное возрастание величины удельной поверхности с увеличением продолжительности измельчения. В то же время, для образца, в который перед измельчением вводили максимальную концентрацию интенсификатора (0,2 масс. %), в течение первых 4 часов помола наблюдаются более низкие значения $S_{уд}$, по сравнению с другими порошками стекла. Однако, уже в интервале 6 – 10 ч кривая изменения удельной поверхности для него практически совпадает с кривой для образца, содержащего 0,1% интенсификатора.

Данный факт, возможно, объясняется тем, что в течение первых 4-х часов измельчения на поверхности грубодисперсных частиц имеет место формирование полимолекулярного слоя интенсификатора большой толщины, в связи с чем, существует вероятность повторной агломерации зерен материала. Это предположение находит свое подтверждение при анализе степени налипания дисперсных частиц стоматологического стекла на рабочие поверхности барабана и мелющие тела (рисунок 3.47). В частности, хорошо заметно, что в случае измельчения порошка стекла в присутствии 0,2 масс. % интенсификатора в течение первых 4-х часов наблюдается существенная агломерация частиц. При этом образуется так называемая «псевдовязкая помольная среда», которая проявляется в образовании слоя налипших тонких частиц на внутренние стенки барабана и цильпебсы. Однако, уже через 6 часов эксперимента, по мере увеличения удельной поверхности материала толщина поверхностного слоя интенсификатора оптимизируется, и степень адгезии дисперсных зерен к футеровке барабана значительно снижается. А уже по завершению процесса измельчения (10 ч) получается практически дезагрегированный продукт.

В образцах, полученных без интенсификатора и с концентрацией добавки 0,05 масс. %, «псевдовязкая помольная среда» начинает образовываться к шестому часу эксперимента. А к моменту завершения помола (10 ч) налипание высокодисперсных частиц стекла на рабочие поверхности помольного агрегата становится довольно значительным. При измельчении образца с 0,1% интенсификатора повторная агломерация частиц начинает наблюдаться только к моменту завершения помола, она не столь значительна.

Текстурные характеристики продуктов измельчения стоматологического стекла представлены в таблице 3.18. Из анализа данных таблицы следует, что с увеличением концентрации интенсификатора происходит снижение размеров частиц для контролируемых фракций D_{20} , D_{50} , D_{90} . При этом закономерно возрастает величина удельной поверхности всех экспериментальных образцов. В тоже время наиболее оптимальной концентрацией вводимого интенсификатора является 0,1 масс. %. При использовании добавки в указанном количестве порошковый продукт имел медианный размер частиц не более 5,8 мкм и удельной

поверхностью 5800 см²/г. Вместе с тем, увеличение концентрации вводимого интенсификатора в 2 раза не приводит к принципиальному улучшению текстурных характеристик получаемого порошкового продукта.

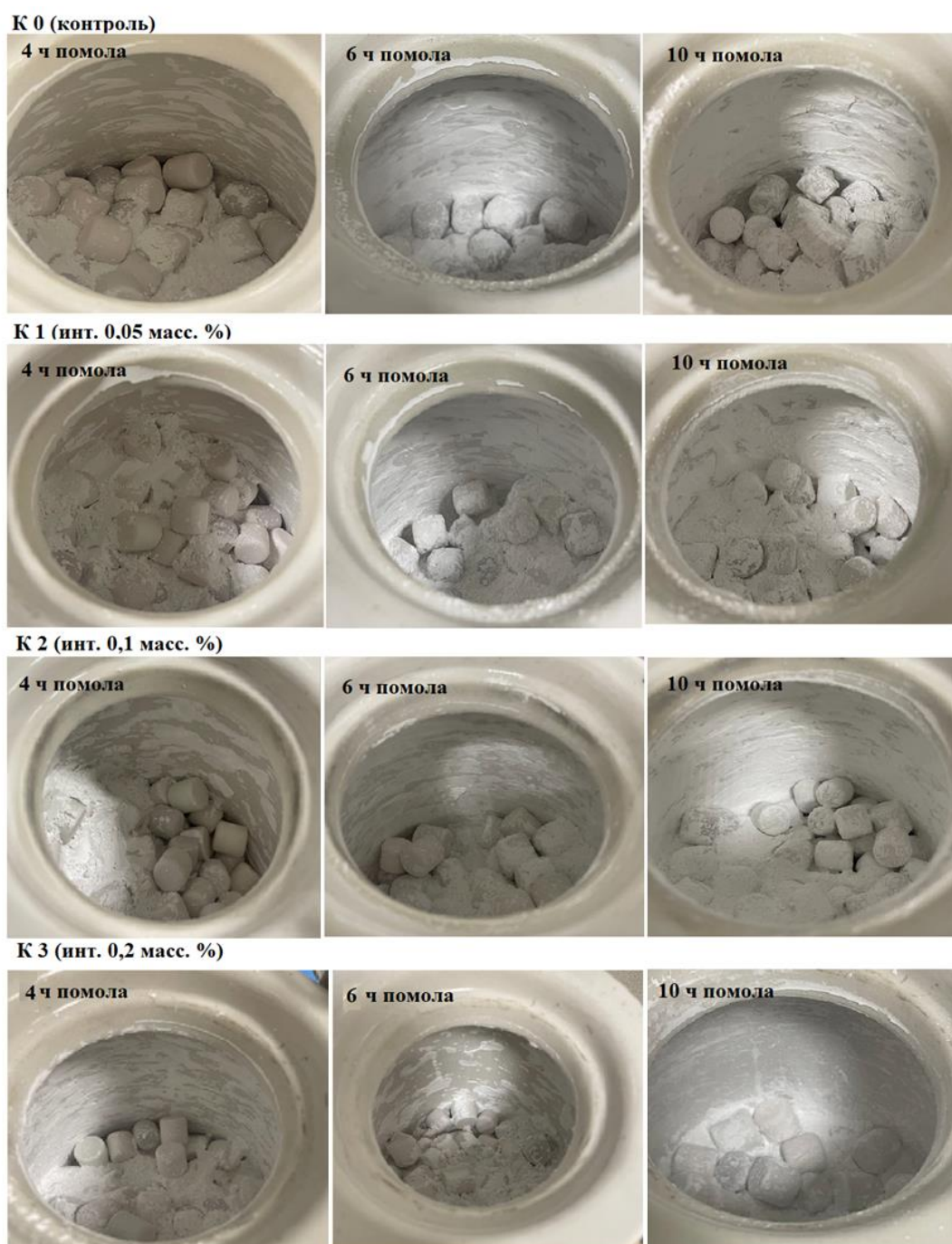


Рисунок 3.47 – Продукты измельчения стекла в присутствии интенсификатора различной концентрации

В свою очередь снижение концентрации интенсификатора до 0,05 масс. % не устраняет негативный эффект повторной агломерации тонкодисперсных частиц, что проявляется в возрастании медианного размера частиц и снижении величины удельной поверхности.

Таблица 3.18 – Текстурные характеристики продуктов измельчения стекла в присутствии интенсификатора различной концентрации

Содержание интенсификатора, масс. %	Гранулометрический состав, мкм			Содержание субмикронной фракции, %	S уд, см ² /г
	D ₂₀	D ₅₀	D ₉₀		
без интенсификатора	1,83	6,22	24,96	7,4	4922
0,05	1,85	5,95	21,07	8,8	5466
0,1	1,77	5,75	20,87	9,1	5794
0,2	1,72	5,68	19,26	9,2	5822

Распределение активных центров на поверхности образцов после помола в течение 4 и 10 часов, а также исходного образца стекла представлено на рисунке 3.48.

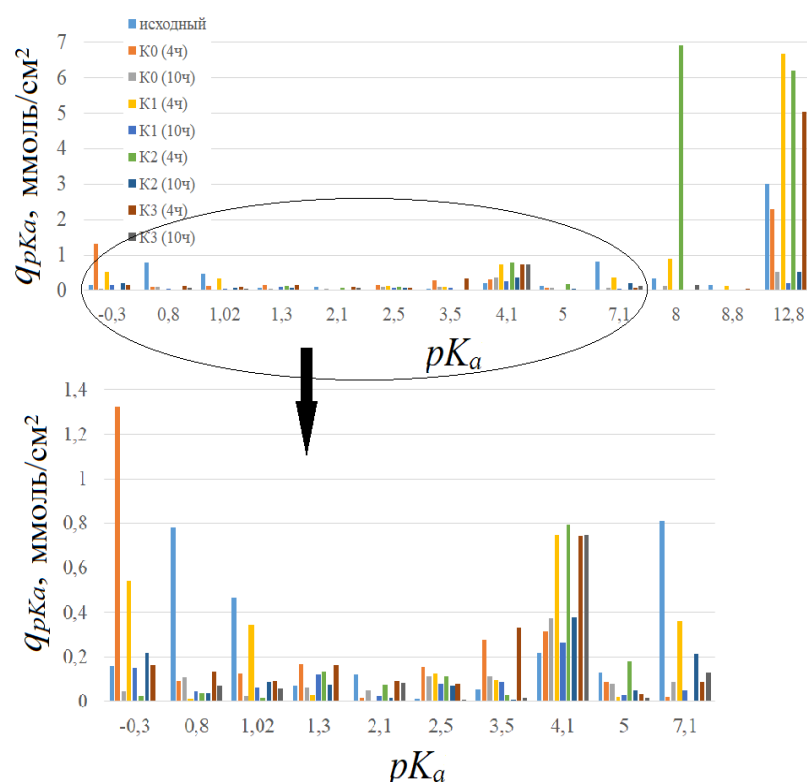


Рисунок 3.48 – Гистограмма распределения кислотно-основных центров на поверхности исследуемых образцов

Показано, что процесс измельчения оказывает значительное влияние на количественное содержание и характер распределения кислотно-основных центров на поверхности исследуемых образцов порошков стекла. После помола исходного материала в течение 4 и 10 ч без добавки и с добавкой различного количества интенсификатора происходит непрерывное изменение содержания донорно-акцепторных центров поверхности pK_{aH} и функции кислотности H_0 . Так, после 4 часов помола наблюдается увеличение количества Бренстедовских кислотных центров ($pK_{aH} = 2,5$ и $4,1$) для всех исследуемых образцов. Стоит отметить

значительный рост содержания основных центров Бренстедовского типа с $pK_{aH} = 12,8$ для материалов, полученных с добавкой интенсификатора, и $pK_{aH} = 8,0$ для образца с 0,1% добавки. Увеличение Льюисовских основных центров ($pK_{aH} = -0,3$) фиксируется для образцов без добавки и с 0,05% добавки. В связи с этим значение функции кислотности для исследуемых материалов меняется неоднозначно. Количественные характеристики кислотно-основных параметров для исследуемых образцов порошков стекла приведены в таблице 3.19.

Таблица 3.19 – Кислотно-основные параметры для исследуемых образцов порошков стекла

Образец	Время помола, ч	Суммарное содержание активных центров ($\sum q_{pK_a^x}$), ммоль/см ²	Функция кислотности Гаммета, H_0
Исходный		6,31	8,14
без интенсификатора	4	4,91	6,73
	10	1,74	6,68
0,05% интенсификатора	4	9,99	10,07
	10	1,16	4,63
0,1% интенсификатора	4	14,52	9,62
	10	1,70	6,28
0,2% интенсификатора	4	7,02	10,08
	10	1,82	6,79

Согласно данным таблицы для образца без добавки интенсификатора после 4 часов помола значение H_0 понижается до 6,73 по сравнению с исходным материалом, что характеризует данный образец как близкий к нейтральному. В тоже время для образцов с интенсификатором функция кислотности возрастает до значений ~ 10 . Стоит отметить влияние концентрации добавки, используемой в процессе измельчения. Максимальное количество кислотных центров наблюдается для образца с концентрацией интенсификатора 0,1% – 14,52. Увеличение количества интенсификатора в 2 раза приводит к снижению величины $\sum q_{pK_a^x}$ также в 2 раза. Видимо, это связано с адсорбцией молекул интенсификатора на активные центры с последующей их нейтрализацией.

При увеличении продолжительности помола от 4 до 10 часов для образцов с 0,1% и 0,2% добавки наряду с ростом удельной поверхности одновременно фиксируется значительное снижение величины $q_{pK_a^x}$, а также изменение функции кислотности $\sim$ от 10 до 6, что также является подтверждением факта адсорбции молекул интенсификатора на вновь образованной поверхности данных материалов и блокирования определенного количества поверхностных активных центров. Это препятствует агрегации тонкодисперсных частиц порошков стекла за счет электростатического взаимодействия, что наглядно подтверждается результатами исследований, полученными при анализе степени налипания тонкодисперсных частиц стекла на

рабочие поверхности барабана и мелющие тела в процессе измельчения, представленными ранее.

Для материалов, полученных после 10 часов помола, наблюдается общая тенденция к снижению суммарного содержания поверхностных кислотных центров. Незначительный рост величины q_{pKa}^x фиксируется в образцах без интенсификатора ($pKa = 0,8, 4,1, 7,1$), с 0,05% добавки ($pKa = 0,8, 1,3$) и 0,1% добавки ($pKa = -0,3, 1,02, 7,1$). Стоит отметить, что образец, содержащий 0,05% добавки обладает слабой кислотностью ($H_0 = 4,63$), а кислотность остальных образцов близка к нейтральной (6,3 – 6,8).

3.5 Сравнительное исследование разработанного стеклонаполнителя

Результаты сравнения гранулометрического состава полученного стеклонаполнителя с аналогами представлены в таблице 3.20. Разработанный стеклонаполнитель не имеет существенных отличий от аналогов по гранулометрическому составу. Его медианный диаметр составляет 5,77 мкм. Средний медианный размер частиц в исследованных стеклонаполнителях составляет от 3,72 до 7,11 мкм, за исключением «GM35429» со значением 0,79 мкм по данному показателю.

Таблица 3.20 – Гранулометрический состав стеклонаполнителей для СЦ

Критерий оценки частиц, мкм	DF2	DF3	DF5	DF7	EEG106-10	G018-090	GM35429	Разработанный стеклонаполнитель
D ₁₀	0,70	0,34	2,30	2,32	2,15	1,82	0,28	0,48
D ₂₅	2,46	1,72	3,07	3,27	3,47	2,65	0,42	2,17
D ₅₀	4,34	3,72	4,45	5,12	7,11	4,195	0,79	5,77
D ₇₅	7,77	6,74	6,99	8,56	14,65	8,06	10,36	14,11
D ₉₀	12,94	11,22	11,48	13,23	22,74	16,84	27,22	23,87

Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам представлены на рисунке 3.49.

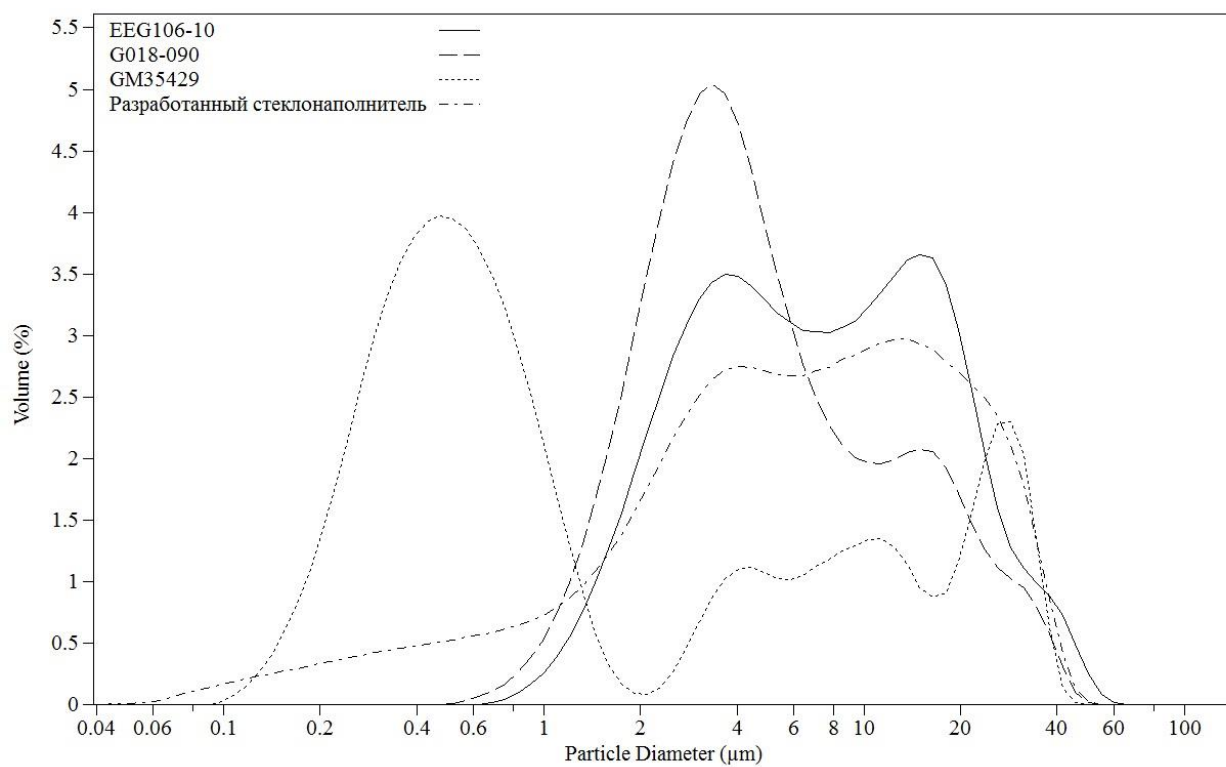
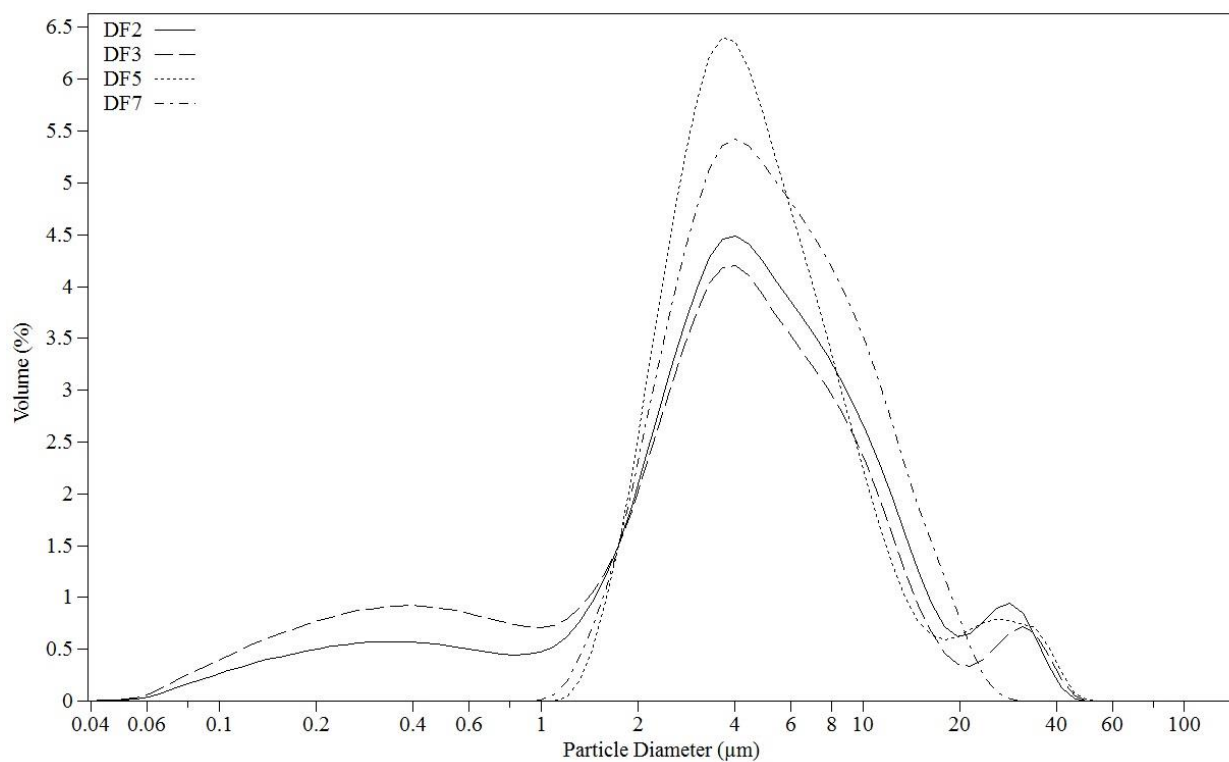


Рисунок 3.49 – Дифференциальные кривые распределения частиц стеклонаполнителей по размерам

Стеклонаполнители не содержат частиц размером более 60 мкм, при этом «DF5» и «DF7» не содержат частиц менее 1 мкм, «G018-090» и «EEG106-10» – менее 0,4 мкм, а остальные наполнители, в том числе разработанный стеклонаполнитель содержат более

мелкие частицы. Для исследованных стеклонаполнителей характерно наличие от двух до четырех мод. Максимум первой моды располагается в области 0,1–1 мкм и максимально выражен для наполнителя «GM35429». Максимум второй моды располагается в области 2–6 мкм и выражен значительно во всех случаях. Максимум третьей моды фиксируется в области 10–20 мкм и характерен для половины исследованных стеклонаполнителей. Третья мода (максимум в области 20–40 мкм) для «DF2», «DF3», «DF5» и «GM35429» выражена значительно, для «EEG106-10» и «G018-090» – выражена незначительно, «DF7» – не наблюдается. Разработанный стеклонаполнитель характеризуется бимодальным зерновым распределением с максимумом первой моды в диапазоне 2 – 4 мкм, второй моды – в интервале 15 – 20 мкм. При этом переход из первой моды во вторую плавный.

Результаты сравнения химического состава полученного стеклонаполнителя с аналогами представлены в таблице 3.21. Все порошки представляют собой алюмофторсиликатное стекло, при этом «DF2» и «GM35429» содержат в качестве модификатора кальций, «G018-090» и разработанный стеклонаполнитель – стронций, «EEG106-10» – кальций и барий, «DF3», «DF5» и «DF7» – кальций и стронций в различном соотношении. Содержание фтора в них составляет от 6,45 до 23,85%, фосфора – от 1,24 до 5,16%, за исключением «DF3», который его не содержит. Два образца («DF3» и «G018-090») содержат цинк.

Таблица 3.21 – Химический состав стеклонаполнителей для СЦ

Элемент	Содержание, масс. %							
	«DF2»	«DF3»	«DF5»	«DF7»	«EEG106-10»	«G018-090»	«GM35429»	Разработанный стеклонаполнитель
O	39,67±4,8	35,17±3,9	41,14±4,5	30,73±3,8	29,18±3,0	27,51±2,7	41,51±2,8	35,75±3,9
Al	17,31±0,8	10,57±0,5	14,42±0,6	12,71±0,6	13,24±0,6	13,28±0,6	10,90±0,3	17,74±0,8
Si	18,00±0,7	17,25±0,7	19,21±0,7	11,81±0,5	11,34±0,5	14,91±0,6	9,08±0,2	11,73±0,5
Ca	14,50±0,4	7,42±0,2	1,67±0,1	1,66±0,1	12,11±0,4	–	5,04±0,1	–
Sr	–	3,35±0,1	9,59±0,4	21,56±0,9	–	19,30±0,7	–	17,20±0,6
F	6,88±1,1	6,45±0,9	9,81±1,3	17,38±2,3	18,89±2,0	14,28±1,4	23,85±1,7	12,42±1,6
P	1,24±0,1	–	2,41±0,1	2,21±0,1	3,53±0,1	1,71±0,1	2,13±0,1	5,16±0,2
Na	2,40±0,2	4,37±0,3	1,75±0,1	1,94±0,1	1,85±0,1	2,61±0,2	7,49±0,3	–
Ba	–	–	–	–	9,86±0,3	–	–	–
Zn	–	15,42±0,5	–	–	–	6,40±0,2	–	–

Энергодисперсионные спектры стеклонаполнителей представлены на рисунках 3.50–3.57.

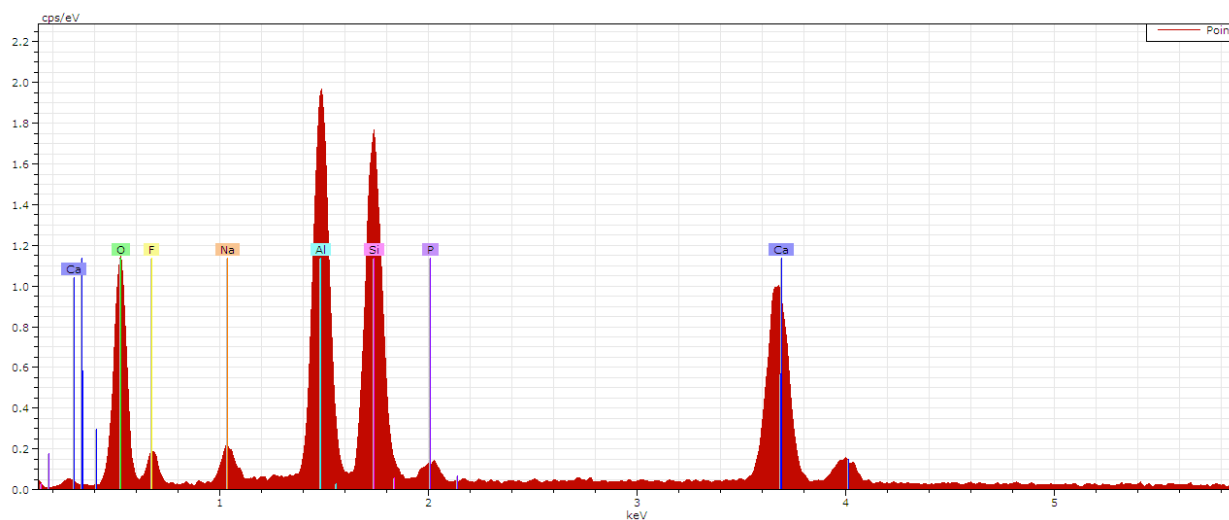


Рисунок 3.50 – Фрагмент энергодисперсионного спектра «DF2»

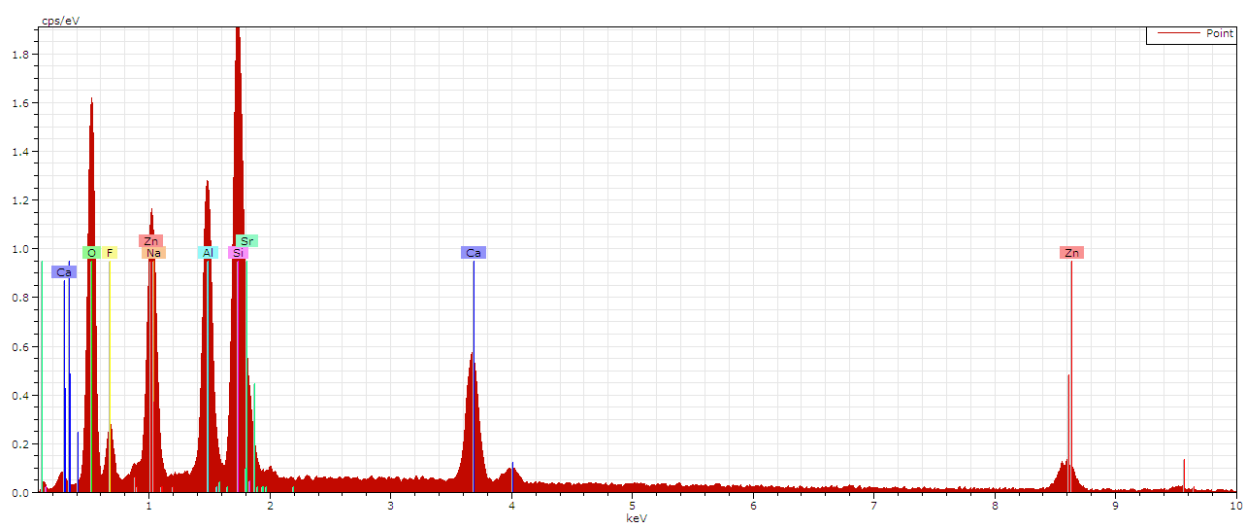


Рисунок 3.51 – Фрагмент энергодисперсионного спектра «DF3»

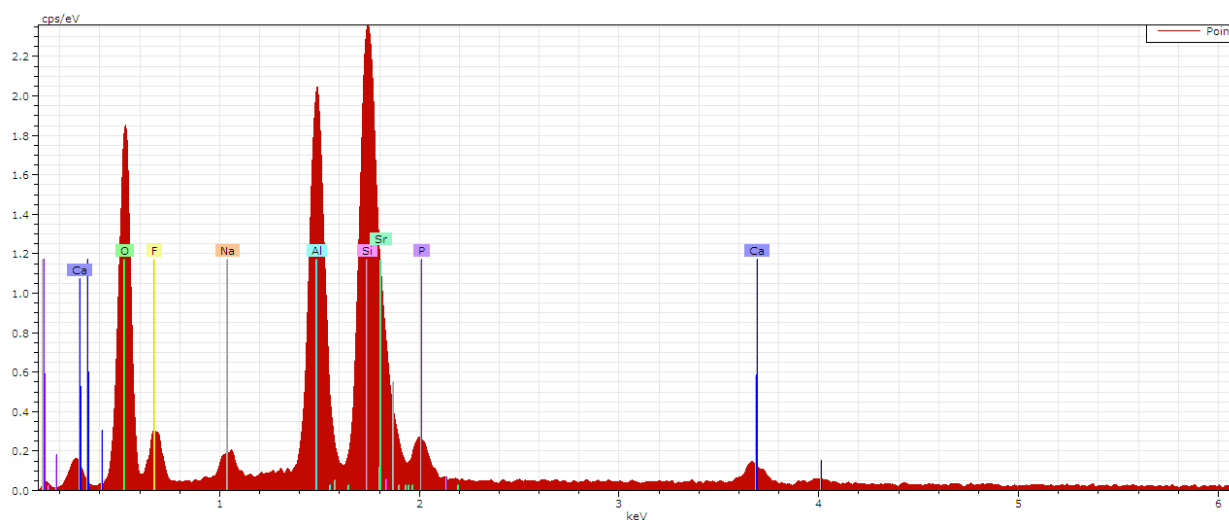


Рисунок 3.52 – Фрагмент энергодисперсионного спектра «DF5»

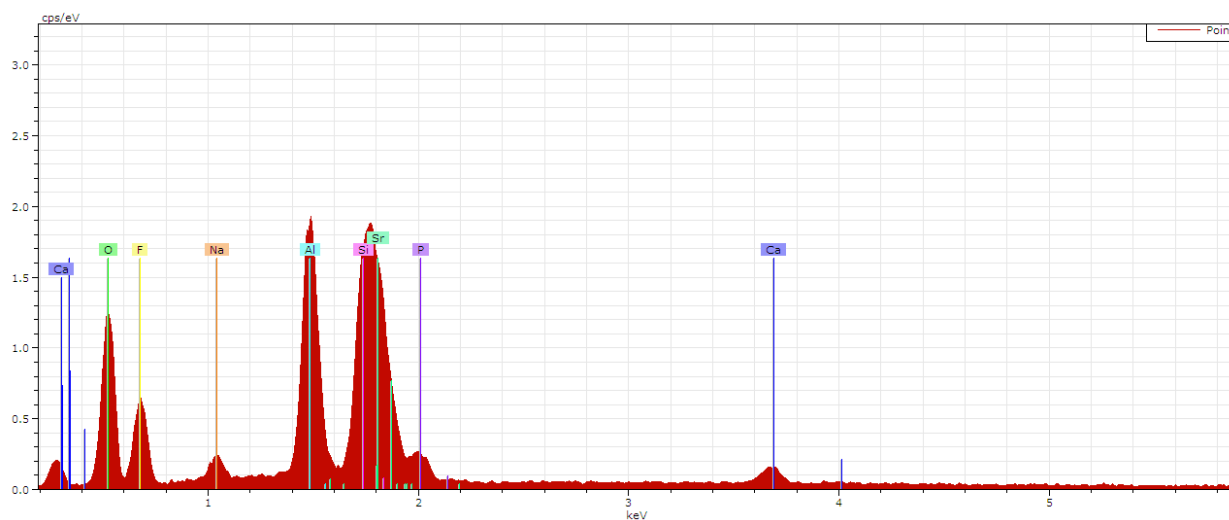


Рисунок 3.53 – Фрагмент энергодисперсионного спектра «DF7»

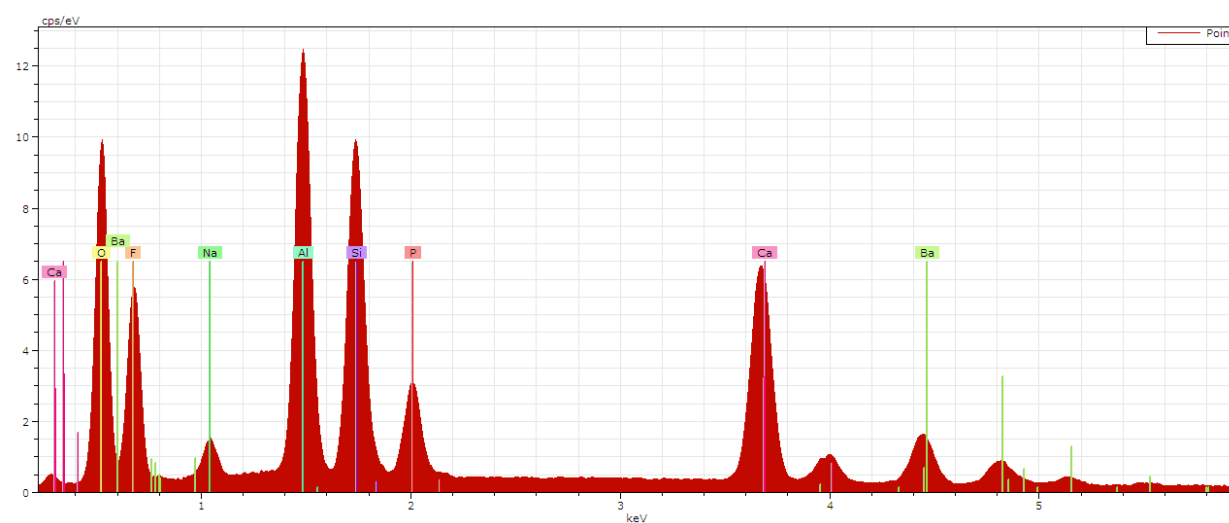


Рисунок 3.54 – Фрагмент энергодисперсионного спектра «EEG106-10»

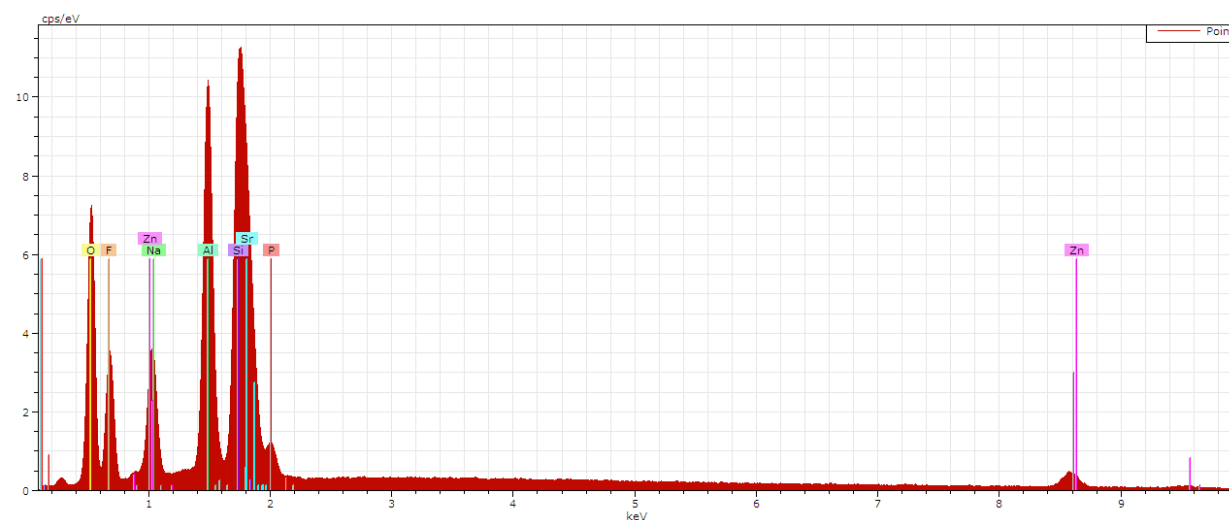


Рисунок 3.55 – Фрагмент энергодисперсионного спектра «G018-090»

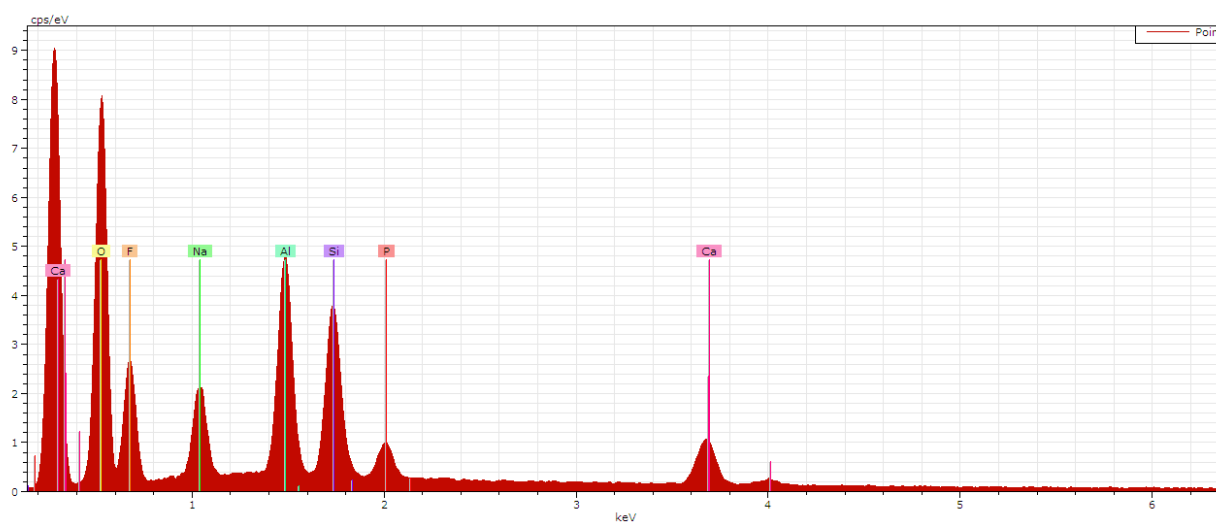


Рисунок 3.56 – Фрагмент энергодисперсионного спектра «GM35429»

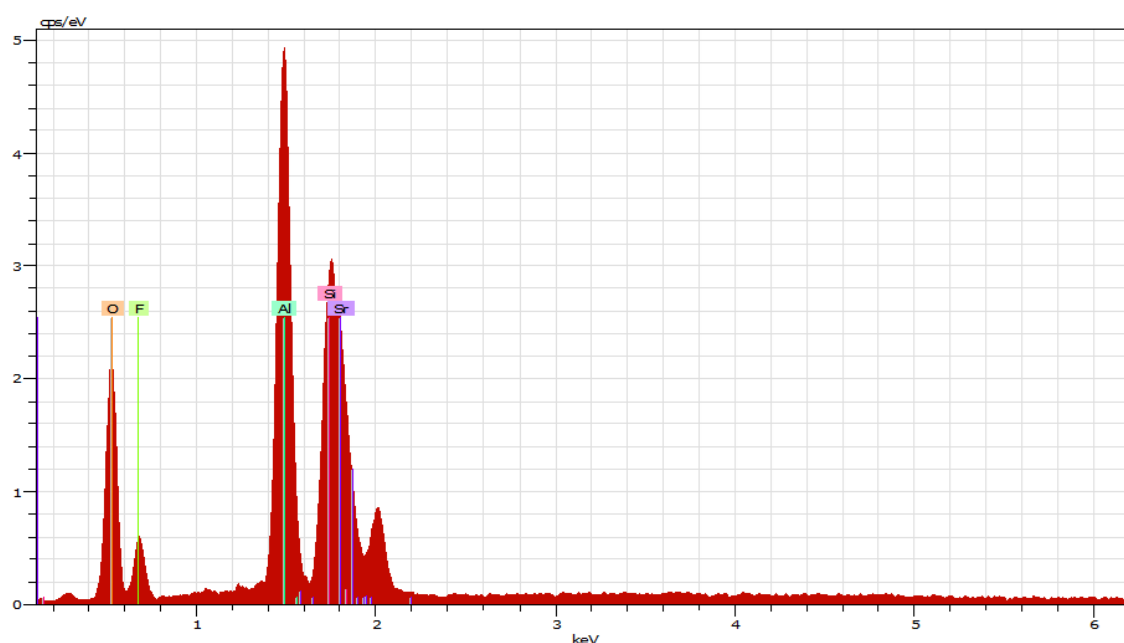


Рисунок 3.57 – Фрагмент энергодисперсионного спектра разработанного стеклонаполнителя

Результаты определения микроструктуры полученного стеклонаполнителя и аналогов представлены на рисунках 3.58–3.65. Все исследованные стеклонаполнители представляют собой частицы неправильной формы, их размер составляет не более 30 мкм, а в случае «GM35429» – не более 5 мкм. Полученные данные согласуются с результатами гранулометрического анализа. Стеклонаполнитель «GM35429» отличается наиболее узким распределением частиц по размеру и их склонностью к агрегированию.

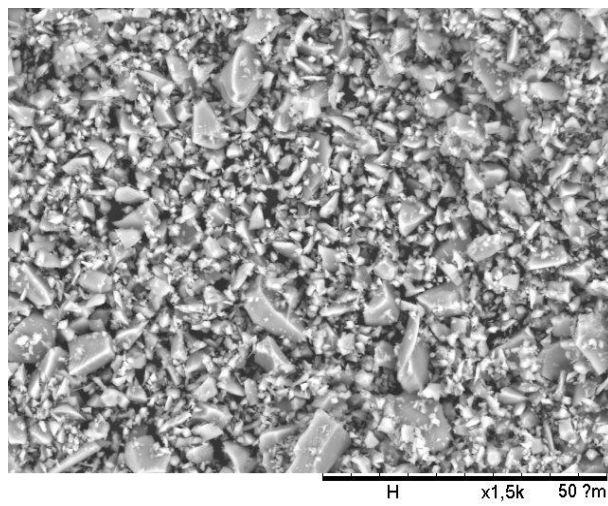
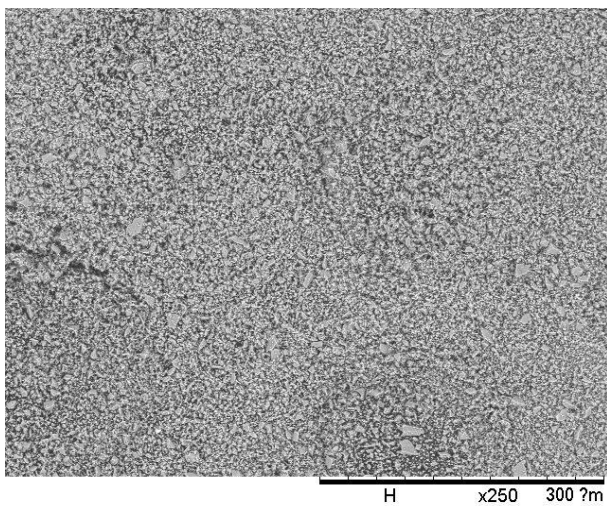


Рисунок 3.58 – Микроструктура «DF2»

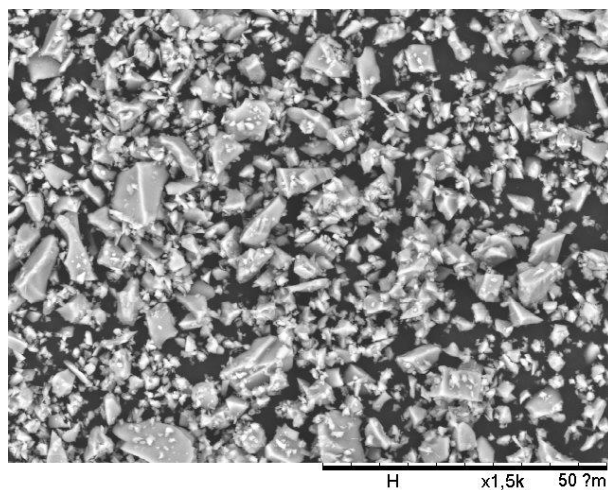
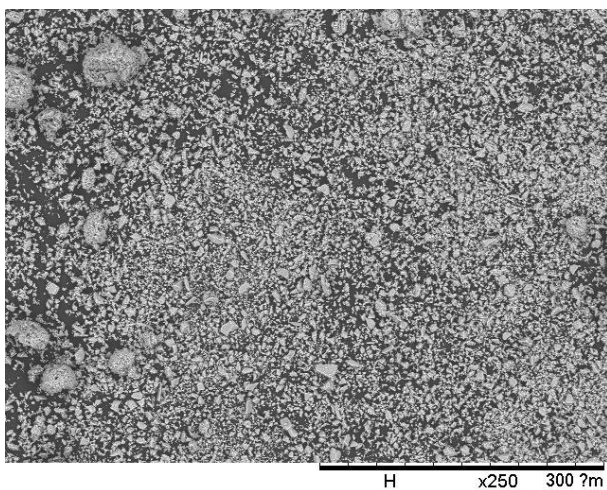


Рисунок 3.59 – Микроструктура «DF3»

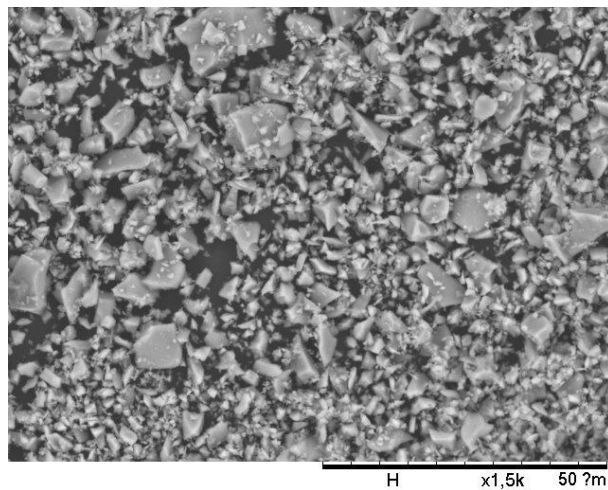
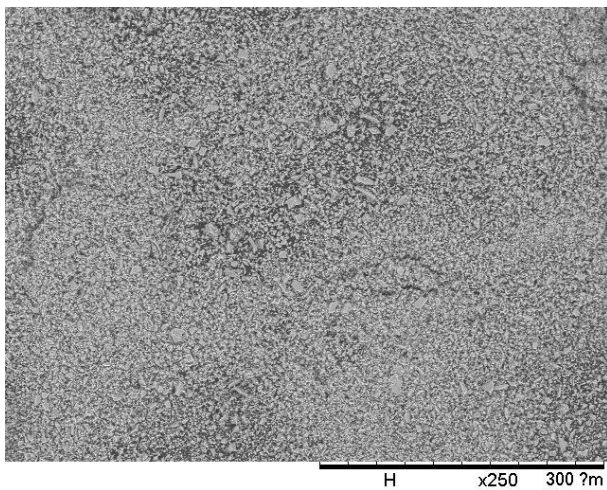


Рисунок 3.60 – Микроструктура «DF5»

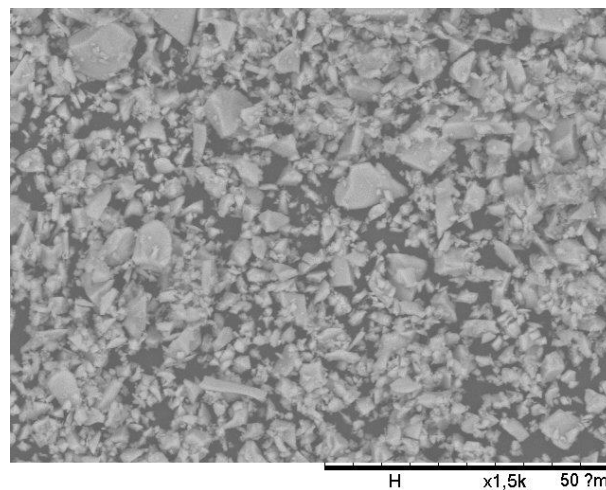
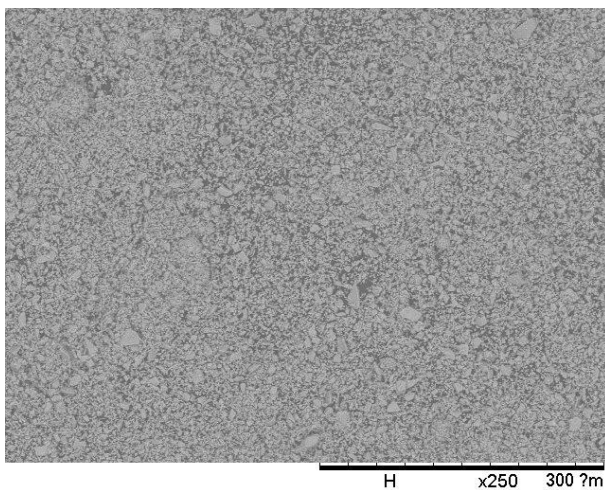


Рисунок 3.61 – Микроструктура «DF7»

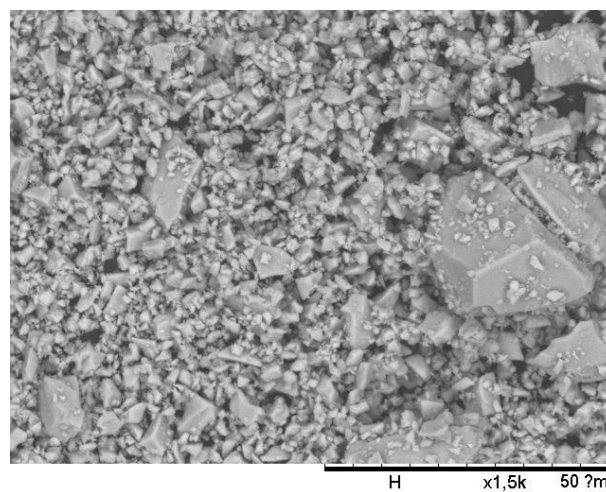
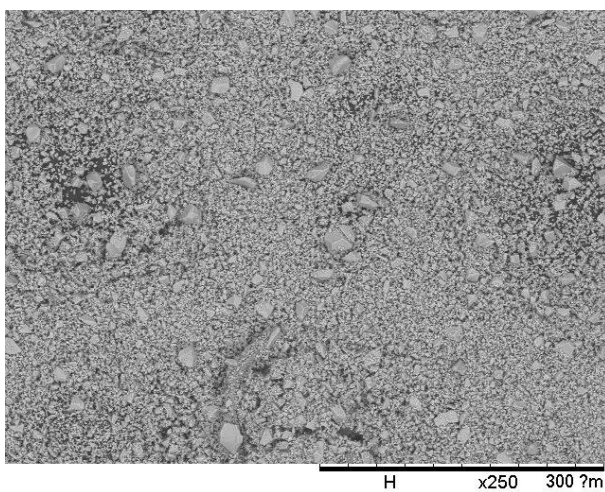


Рисунок 3.62 – Микроструктура «EEG106-10»

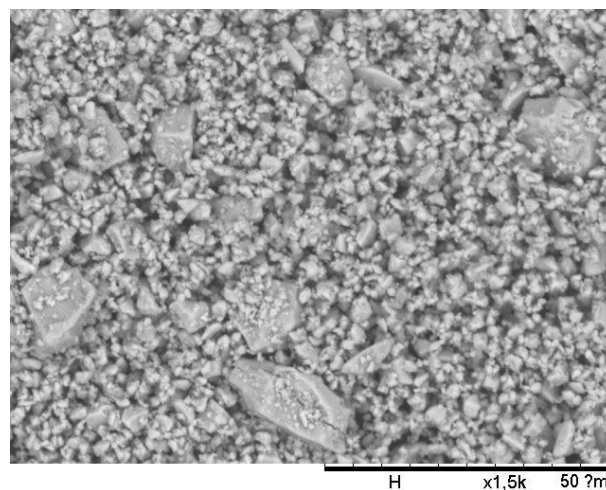
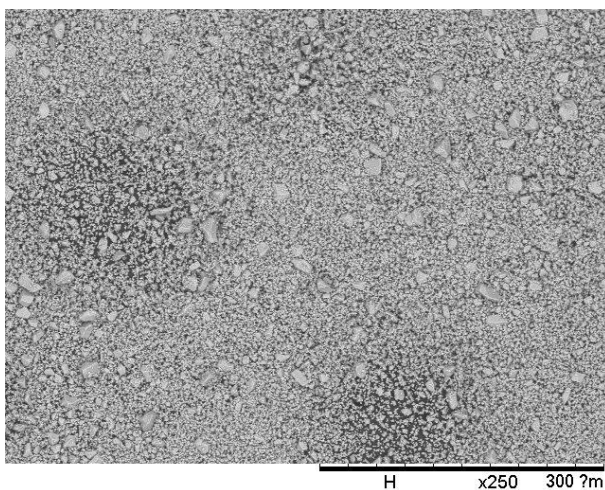


Рисунок 3.63 – Микроструктура «G018-090»

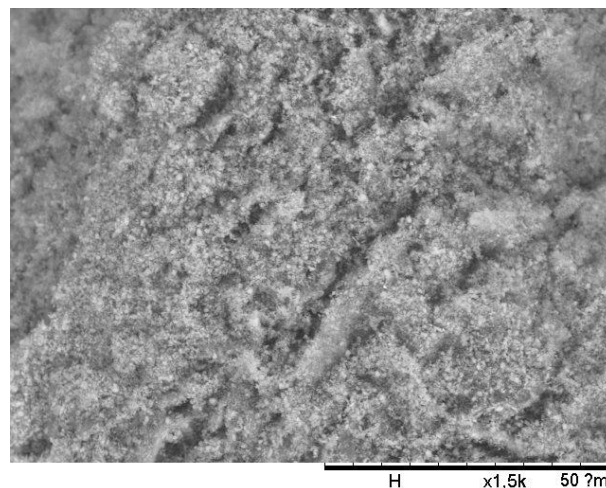
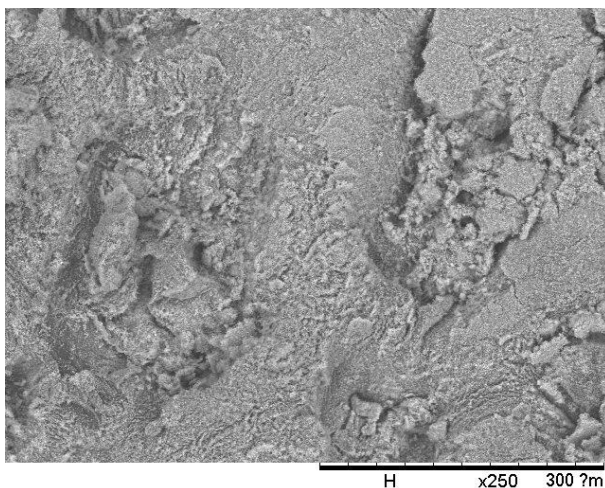


Рисунок 3.64 – Микроструктура «GM35429»

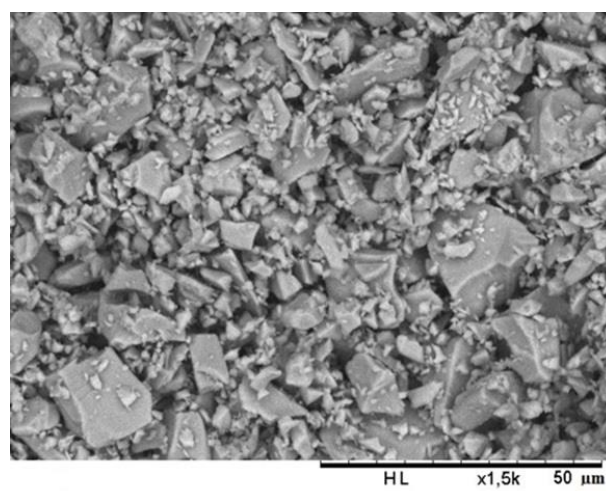
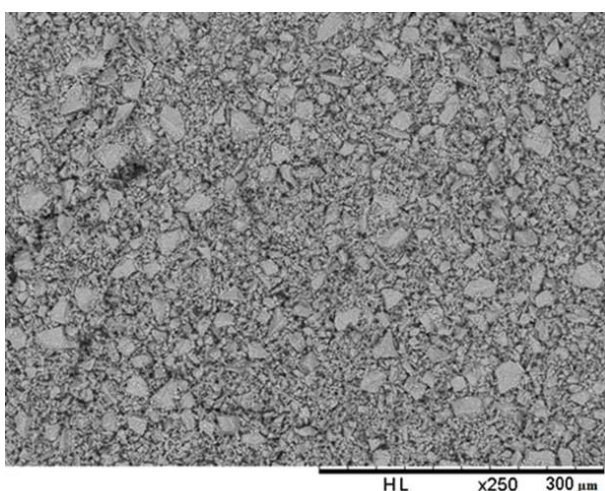


Рисунок 3.65 – Микроструктура разработанного стеклонаполнителя

3.6 Выводы

1. Разработаны и запатентованы [195] составы и технологические параметры подготовки шихты и получения стекла системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$ с массовым содержанием фтора до 17 %, светопропусканием выше 85% и коэффициентом преломления $\sim 1,50$.

2. Установлен характер влияния интенсификаторов на кинетику помола стекла системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$ и распределение активных центров, заключающийся в повышении суммарного содержания активных центров в присутствии интенсификаторов на основе полипропиленгликоля и глицерина и на основе изопропаноламина, его снижении в присутствии интенсификатора на основе этаноламина и этиленгликоля, а также повышении удельной поверхности в присутствии всех интенсификаторов.

3. Установлен характер влияния концентрации интенсификатора на основе этаноламина и этиленгликоля на кинетику помола стекла системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$ и распределение активных центров, заключающийся в возрастании величины удельной поверхности и снижении

суммарного содержания активных центров в присутствии 0,05 и 0,1 масс.% интенсификатора и отсутствии дальнейшего возрастания удельной поверхности, а также повышении суммарного содержания активных центров при повышении концентрации до 0,2 масс.%.

4. Проведено сравнительное исследование разработанного стеклонаполнителя с семью аналогами по микроструктуре, химическому и гранулометрическому составу. Значительных отличий между ними не выявлено.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СТЕКЛОПОЛИАЛКЕНАТНОГО ЦЕМЕНТА

Разработанная технология СЦ включает получение порошка путем измельчения стекла и введения пигментов, а также получение жидкости затворения путем введения в ПАК регулятора сроков схватывания.

4.1 Разработка технологических параметров помола стекла

Разработаны технологические параметры помола стекла в шаровой мельнице периодического действия объемом 200 л (рисунок 4.1) с корундовой футеровкой. В качестве мелющих тел применялся керамический цилиндр диаметром 35 мм и высотой 45 мм (рисунок 4.2). Помол осуществлялся в течение 18 часов при частоте вращения мельницы 1810 об/час. Загрузка стекла составила 40 кг, интенсификатора помола на основе этаноламина и этиленгликоля – 40 г, мелющих тел – 160 кг. Предложенная технология позволяет получить стеклонаполнитель – тонкодисперсный порошок стекла белого цвета без посторонних включений.



Рисунок 4.1 – Шаровая мельница



Рисунок 4.2 – Мелющие тела

4.2 Определение влияния концентрации регулятора сроков схватывания на характеристики СЦ

В лабораторных условиях получены растворы ПАК с различным содержанием винной кислоты и проведено исследование рабочего времени и времени твердения СЦ при применении данных растворов в качестве жидкости затворения. Результаты представлены в таблице 4.1. В качестве оптимального состава выбран вариант с 10% винной кислоты т.к. повышение ее

концентрации до 16% не привело к улучшению манипуляционных характеристик СЦ т.к. сократилось рабочее время на 1 минуту.

Таблица 4.1 – Зависимость сроков схватывания СЦ от содержания винной кислоты

Содержание винной кислоты в ПАК, %	Рабочее время СЦ, мин:сек	Время твердения, мин
–	1:10	4,5
6	2:20	5,0
10	4:30	5,0
16	3:30	4,0
26	3:30	4,0

Разработаны технологические параметры получения жидкости затворения СЦ – раствора ПАК с 10% содержанием регулятора сроков схватывания – винной кислоты. При приготовлении раствора №1 в смеситель – реактор с мешалкой объемом 50 л загружают взвешенные на весах 30,0 кг кислоты полиакриловой, перемешивают в течение 5–10 минут и загружают взвешенные на весах 7,0 кг винной кислоты, перемешивают раствор до полного растворения винной кислоты в течение 1,0–1,5 часов. При приготовлении раствора №2 в смеситель – реактор с мешалкой объемом 100 л загружают взвешенные на весах 33,0 кг кислоты полиакриловой и перемешивают в течение 5–10 минут. Затем в реактор при помощи вакуумного насоса «2НВР-5ДМ» загружают раствор № 1. Полученную смесь перемешивают в течение 1 часа. Осуществляют фильтрацию через сито капроновое «76ПА50» с ячейкой 82 мкм.

4.3 Определение влияния соотношения порошок/жидкость на характеристики СЦ

Проведено исследование влияния соотношения порошка и жидкости на основные функциональные характеристики СЦ – рабочее время, время твердения и прочность при сжатии. Результаты представлены в таблице 4.2.

Показано, что с возрастанием соотношения порошок/жидкость от 1,3/1 до 2,9/1 наблюдается снижение рабочего времени от 6 до 1 минуты (рисунок 4.3) и времени твердения от 8 до 3,5 минут (рисунок 4.4). Прочность при сжатии в диапазоне соотношения порошок жидкость от 1,3/1 до 2,3/1 стабильно повышается, а в дальнейшем значительно не меняется. Отсутствие дальнейшего нарастания прочности связано, вероятно, с резким нарастанием дефектности образцов из-за быстрого набора вязкости цементного теста и началом процесса схватывания при замешивании и заполнении формы (рисунок 4.5).

Таблица 4.2 – Зависимость характеристик СЦ от соотношения порошка и жидкости

	Соотношение порошок/жидкость	Рабочее время, мин	Время твердения, мин	Прочность, МПа
Требования ГОСТ 31578-2012	для пломбирования	–	2,0–6,0	не менее 130
	для фиксации	–	2,5–8,0	не менее 70
Разработанный СЦ	1,3/1	6:00	8,0	81±5
	1,5/1	5:40	7,5	95±4
	1,7/1	5:20	6,5	107±6
	1,9/1	4:30	5,5	111±3
	2,1/1	4:10	5,0	120±3
	2,3/1	3:00	4,5	136±4
	2,5/1	1:50	4,0	134±4
	2,7/1	1:30	4,0	140±8
	2,9/1	1:00	3,5	135±21

Удобная для работы консистенция цементного теста, а также достаточное рабочее время СЦ наблюдается при смешивании в соотношении порошок/жидкость от 1,3/1 до 2,5/1. При замешивании СЦ в большем соотношении порошка к жидкости (2,7/1 и 2,9/1) наблюдаются очень короткое рабочее время, не позволяющее осуществить медицинские манипуляции с ним, замешивание происходит сложно.

По прочности при сжатии и времени твердения образцы во всем диапазоне соотношения порошок/жидкость от 1,3/1 до 2,9/1 соответствуют требованиям ГОСТ к СЦ для фиксации. Требованиям к СЦ для пломбирования по времени твердения соответствуют образцы, замешиваемые в соотношении порошка к жидкости от 1,9/1 до 2,9/1, а по прочности при сжатии – от 2,3/1 и выше.

Таким образом, выбрано соотношение 1,9/1 для применения разработанного СЦ для фиксации и 2,3/1 – для применения для пломбирования, что обеспечивает соответствие СЦ требованиям ГОСТ и удобство применения даже при небольших ошибках при дозировании.

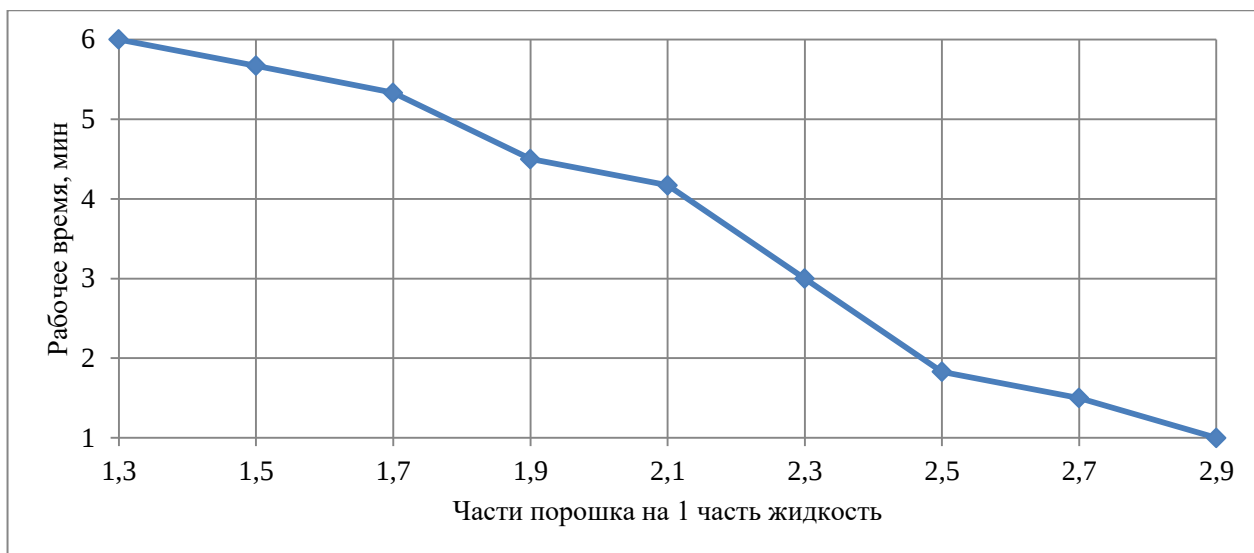


Рисунок 4.3 – Зависимость рабочего времени СЦ от соотношения порошок/жидкость

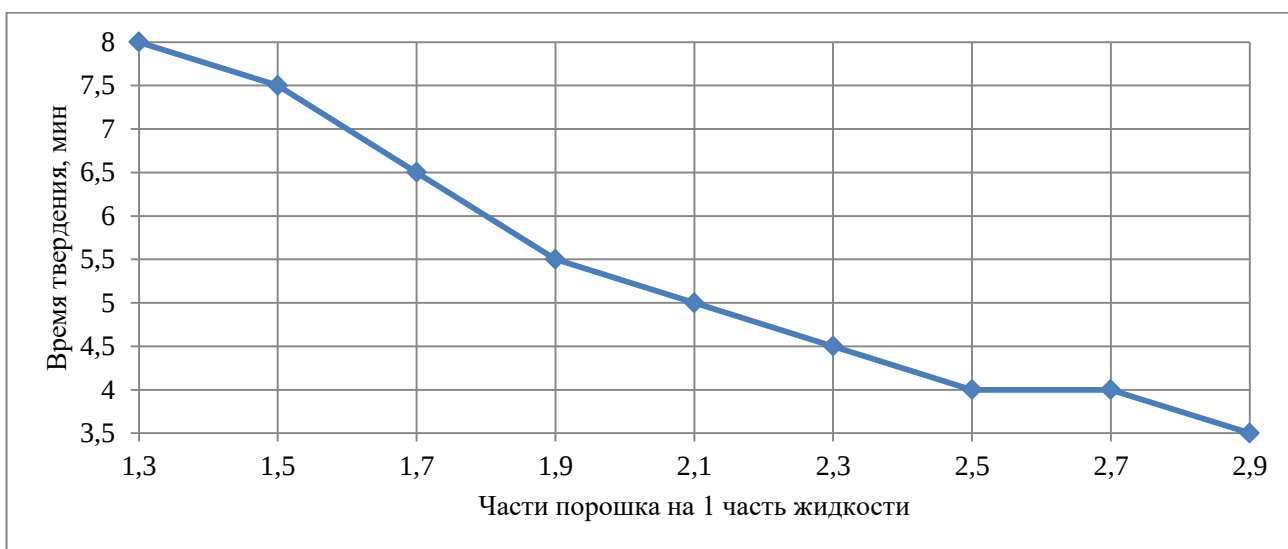


Рисунок 4.4 – Зависимость времени твердения СЦ от соотношения порошок/жидкость

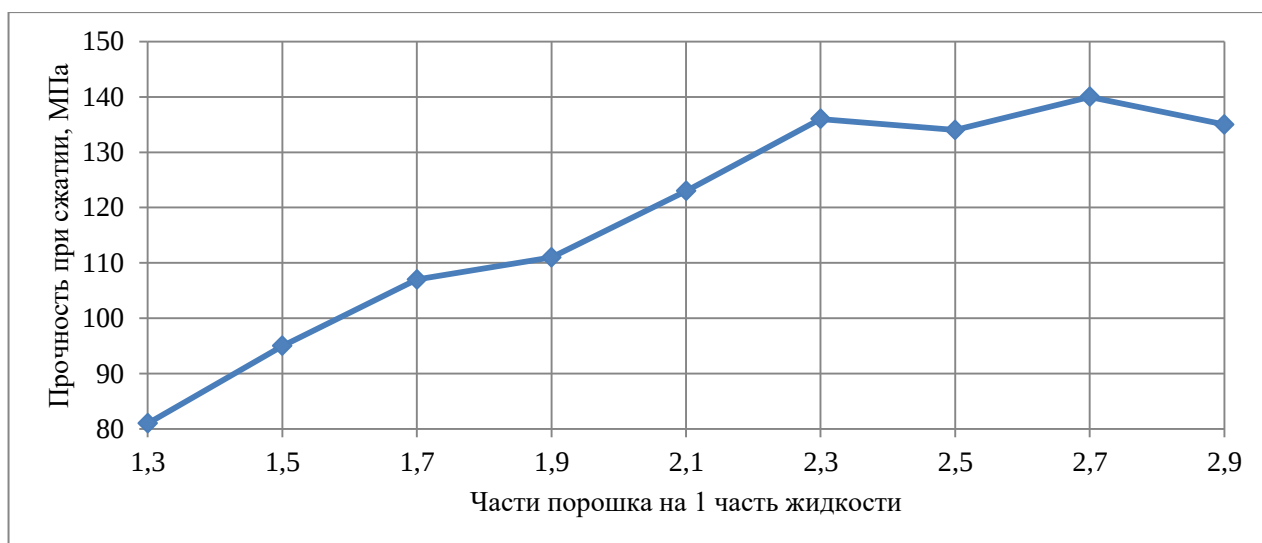


Рисунок 4.5 – Зависимость прочности СЦ от соотношения порошок/жидкость

4.4 Разработка технологических параметров окрашивания СЦ в цвета по шкале VITA

При производстве СЦ должна быть решена задача придания ему цвета, воспроизводящего внешний вид натуральных зубов, который у людей варьируется в широких пределах. Поэтому необходимо разработать технологию получения СЦ самых востребованных цветов А2, В2, С2 в соответствии со стандартной стоматологической шкалой VITA (VITAPAN Classical).

В соответствии с предложенной технологией окрашивание порошков в цвета по шкале VITA проводится концентратами-красителями. Для получения концентратов-красителей №1-5 применялись разработанный стеклонаполнитель, а также пигмент жаростойкий красно-коричневый № 1010, ярко-желтый циркон-празеодимовый пигмент (Zr-Si-Pr) «S-4120», светло-коричневый пигмент (Fe-Cr-Zn-Al) «S-4083», железо-хром-цинковый красно-коричневый пигмент (Fe-Cr-Zn) «S-4096», темно-желтый (желто-оранжевый) пигмент (Sb-Ti-Fe-Cr) «S-4005». Составы концентратов-красителей представлены в таблице 4.3.

Разработка технологии окрашивания порошка стекла проводилась в лабораторных условиях. После просеивания сырьевых компонентов через капроновое сито с ячейкой 55 мкм сырье в соответствии с таблицей 4.3 загружали в агатовый барабан планетарной шаровой мельницы «PM100» (Retsch GmbH, Германия) объемом 250 мл с агатовыми шарами. Применялись следующие параметры работы мельницы: соотношение порошок/мельющие тела = 1/5, скорость вращения барабана – 300 об/мин, время помола – 5 мин. Полученные концентраты – красители выгружали в пластиковую ёмкость и просеивали через сито капроновое с ячейкой 200 мкм.

Таблица 4.3 – Состав концентратов-красителей

Концентрат - краситель	Наименование сырья, г						
	Стеклонаполнитель	Пигмент S-4120	Пигмент S-4083	Пигмент S-4005	Пигмент жаростойкий № 1010	Пигмент S-4096	Краситель ВК-59
Концентрат № 1	60,00	0,45	1,20	0,07	–	–	–
Концентрат № 2	60,00	0,42	1,96	0,11	–	–	–
Концентрат № 3	60,00	0,01	–	–	0,03	0,18	–
Концентрат № 4	60,00	0,03	0,04	0,46	0,07	0,54	0,60
Концентрат № 5	60,00	1,75	0,05	0,01	–	0,01	0,01

Порошки СЦ различных оттенков по шкале VITA получали в лабораторном U - образном смесителе, загружая сырьевые материалы в соответствии с таблицей 4.4 при скорости вращения 28 об/мин и коэффициенте загрузки материалом = 0,6.

Таблица 4.4 – Соотношение сырьевых компонентов для лабораторного получения порошков СЦ оттенков по шкале VITA

Наименование сырья	Масс. %, для порошка СЦ оттенка по шкале VITA		
	A2	B2	C2
Порошок стекла	86,27	75,15	75,34
Концентрат № 1	–	14,29	8,25
Концентрат № 2	6,45	–	–
Концентрат № 3	0,42	0,84	5,71
Концентрат № 4	0,41	0,63	1,98
Концентрат № 5	6,45	9,09	8,72

После равномерного распределения концентратов-красителей (через 60 минут), полученные порошки СЦ универсальных оттенков A2, B2, C2 шкалы VITA замешивали с разработанной ранее жидкостью затворения СЦ в соотношении 2,1:1, масс %. Образцы готовили в кольцевой форме диаметром 15 мм и толщиной 1 мм, накрыв форму с двух сторон стеклянными пластинами. Отверждение проводилось под погружающим устройством (150 ± 2) Н в течение 10 минут. Для визуальной сравнительной оценки образцы извлекали из кольцевой формы и распределили на три группы в соответствии с оттенком по шкале VITA, каждая из которых содержала по десять образцов. Анализируемые образцы сравнивали визуально в течение 5–7 секунд. Соответствие цвета с эталонной классической шкалой расцветки по VITA было отмечено для всех трех групп порошков СЦ оттенков A2, B2 и C2. Результаты представлены в таблице 4.5.

Проводили определение цвета разработанных СЦ, а также разницы цветов (цветового контраста) разработанных СЦ и стандартов в координатах CIE $L^*a^*b^*$. Результаты представлены в таблице 4.6. Цвет образцов разработанных СЦ во всех случаях соответствовал цвету стандарта т.к. цветовой контраст (ΔE) между ними не более 2,5 в соответствии с ГОСТ 31574–2012.

Таблица 4.5 – Сравнительная оценка СЦ на соответствие цвета шкале VITA

	Без окрашивания	A2	B2	C2
Классическая шкала VITA	—			
Разработанные СЦ				

Также проведено масштабирование технологии окрашивания порошка с применением промышленного оборудования. Для окрашивания порошков стекла пластмассовую емкость объемом 60 л загружают компоненты в соответствии с таблицей и 2,0 кг мелющих тел, перемешивают в течение 30 минут.

Таблица 4.6 – Цветовые характеристики СЦ в координатах CIE L*a*b*

Образец		L*	a*	b*	ΔE
Цвет A2	Разработанный СЦ	77,52	1,31	14,82	0,72
	Стандарт	77,40	1,10	14,14	
Цвет B2	Разработанный СЦ	79,71	1,96	18,38	0,58
	Стандарт	79,83	2,50	18,57	
Цвет C2	Разработанный СЦ	75,93	3,17	14,78	1,41
	Стандарт	74,77	3,00	15,56	

4.5 Сравнительное исследование СЦ

Проведен сравнительный анализ разработанных СЦ и 20 представленных на рынке стоматологических стеклоиономерных цемента [196-198].

Полученный порошок СЦ замешивали с разработанной ранее жидкостью затвердения СЦ в соотношении 2,3:1, масс % (применение материала для реставрации зубов) и в соотношении 1,9:1, масс % (применение материала для фиксации конструкций). Коммерческие СЦ замешивали в соответствии с инструкциями производителей.

Результаты испытаний СЦ для фиксации представлены в таблице 4.7, а результаты испытаний СЦ для реставрации – в таблице 4.8. Прочность при сжатии исследованных СЦ для фиксации, в том числе разработанного СЦ, находится в пределах 74 – 127 МПа, что соответствует требованиям ГОСТ (не менее 70 МПа), за исключением «Стомакрон» с

прочностью 56 МПа и «ProGlass One» с прочностью 19 МПа. Прочность при сжатии исследованных СЦ для реставрации зубов, в том числе разработанного СЦ, находится в пределах 136 – 251 МПа, что соответствует требованиям ГОСТ (не менее 130 МПа), за исключением «ProGlass Nine» и «Стомафил», прочность которых составляет 36 и 120 МПа соответственно. Из рассмотрения исключены «Кемфил» и «ГЛАССИН Рест» т.к. значения получены при снижении дозы порошка в 2 раза относительно указанного в инструкции в связи с тем, что не удалось замешать в соответствии с инструкцией изготовителя. Время твердения исследованных СЦ составляет от 3 до 5,5 минут, что соответствует требованиям ГОСТ, за исключением «ProGlass Nine», который твердеет в течение 11 минут. Толщина пленки определяется только для фиксирующих материалов и составляет от 15 до 25 мкм, за исключением «АНlute» и «ProGlass One» со значениями по данному показателю 38 и 64 мкм соответственно.

Таблица 4.7 – Функциональные характеристики СЦ для фиксации конструкций

СЦ	Рабочее время, мин	Время твердения, мин	Прочность, МПа	Толщина пленки, мкм	Рентгеноконтрастность, мм алюминия
Требования по ГОСТ 31578-2012	—	2,5–8,0	не менее 70	не более 25	не менее 1
Разработанный СЦ для фиксации	4,5	5,5	111±3	24	2
«Цемион Ф»	4:30	5,0	123±3	24	2
«Fuji I»	3:00	4,0	118±5	17	2
«Merop»	4:20	4,0	127±9	22	1
«Глассин Фикс»	3:20	5,5	91±4	16	1
«Ketac Cem Easymix»	4:20	5,0	87±2	25	2
«ProGlass One»	2:30	3,0	19±3	64	1
«АНlute»	2:30	4,0	115±4	38	2
«Стомакрон»	3:10	4,5	56±5	20	1
«Fuji PLUS»	2:35	4,5	121±5	17	2
«Relyx Luting»	4:00	5,0	74±6	15	2

Показано, что разработанный СЦ подходит и для фиксации и для реставрации зубов, характеризуется высокими показателями по функциональным характеристикам, которые соответствуют требованиям ГОСТ 31578-2012 и не уступают аналогам.

Таблица 4.8 – Функциональные характеристики СЦ для реставрации зубов

СЦ	Рабочее время, мин:сек	Время твердения, мин	Прочность, МПа	Рентгеноконтрастность, мм алюминия
Требования по ГОСТ 31578-2012	–	2,0–6,0	не менее 130	не менее 1
Разработанный СЦ для реставрации	3:00	4,5	136±3	2
«Fuji IX GP»	2:30	4,0	251±11	2
«ProGlass Nine»	3:30	11,0	36±3	1
«Цемион универсальный»	2:40	4,5	142±6	2
«Полиакрилин для реставрации»	1:50	4,5	150±7	1
«АНfil+»	2:30	3,5	169±6	2
«Ketac Molar Easymix»	1:00	4,0	158±5	2
«ГЛАССИН Рест»	1:50*	4,0*	104±5*	1*
«Стомафил»	1:00	3,5	120±4	1
«Кемфил»	4:00*	5,0*	68±6*	1*
«Vitremex»	3:00	5,5	139±7	2

*значения получены при снижении дозы порошка в 2 раза относительно указанного в инструкции т.к. не удалось замешать в соответствии с инструкцией изготовителя.

В соответствии с ГОСТ 31578-2012 материал считается рентгеноконтрастным, если плотность почернения пленки в месте изображения испытуемого образца меньше плотности почернения пленки в месте изображения ступеньки алюминиевого клина толщиной 1 мм.

На рисунках 4.6 и 4.7 представлены рентгеновские снимки, на которых в левом верхнем углу расположен образец испытуемого цемента, а справа алюминиевый ступенчатый клин (толщина ступеней увеличивается сверху вниз). По результатам испытания показано, что рентгеноконтрастными являются все исследованные СЦ. Рентгеноконтрастность «Meron», «ProGlass One», «ProGlass Nine», «Глассин Рест», «Глассин Фикс», «Стомакрон», «Кемфил»,

«Стомафил» и «Полиакрилин» соответствует 1 мм алюминия. Более высокой рентгеноконтрастностью, соответствующей 2 мм алюминия, характеризуются остальные СЦ, в том числе разработанный СЦ как в замесе для фиксации, так и в замесе для реставрации зубов [170].

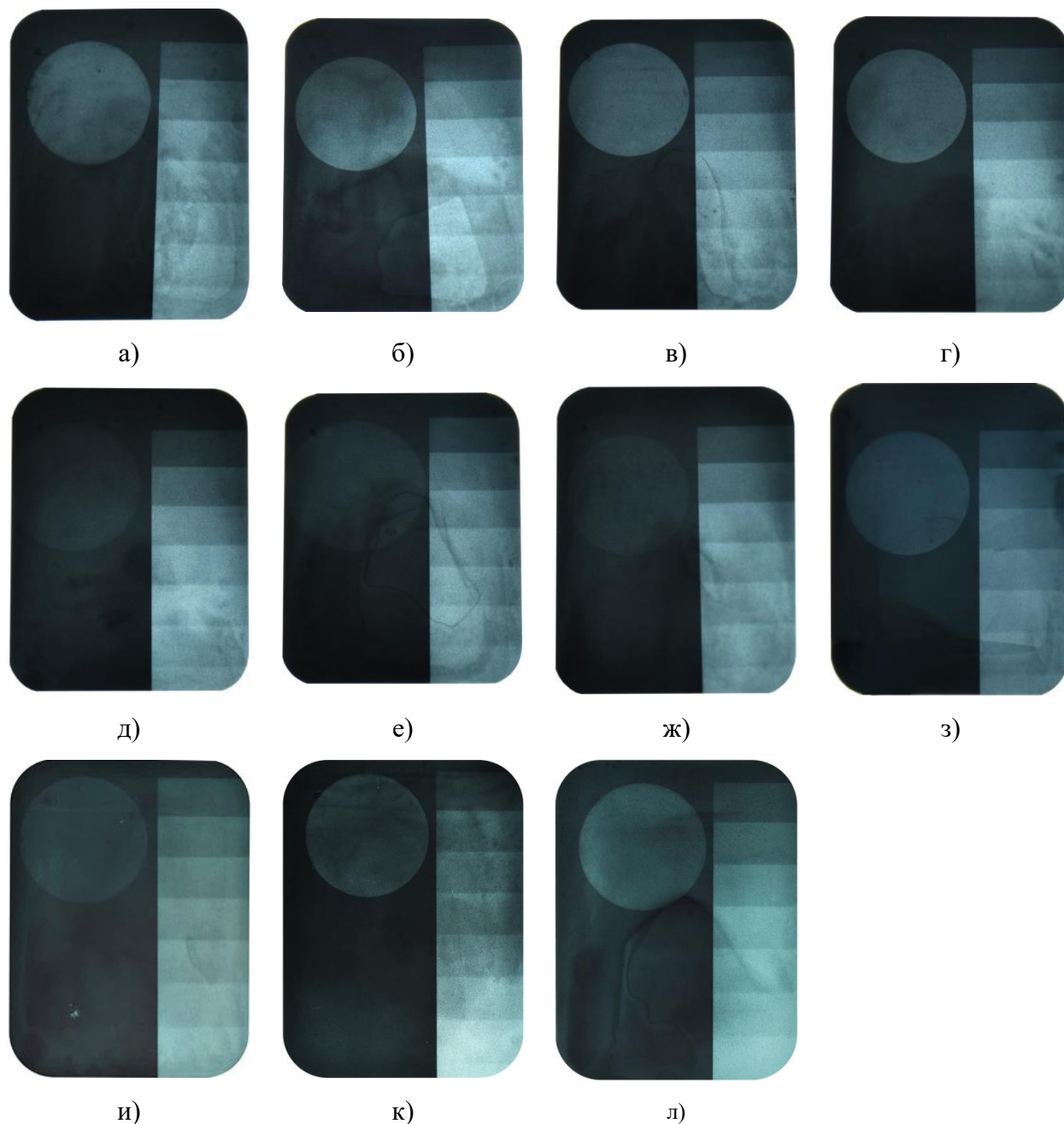


Рисунок 4.6 – Рентгеновский снимок СЦ для фиксации ортопедических конструкций: а) «Цемион Ф»; б) «Fuji I»; в) «Fuji PLUS»; г) «АНlute»; д) «ProGlass One»; е) «Глассин Фикс»; ж) «Мерон»; з) «Ketac Cem Easymix»; и) «Стомакрон»; к) «Relyx Luting»; л) разработанный СЦ в замесе для фиксации

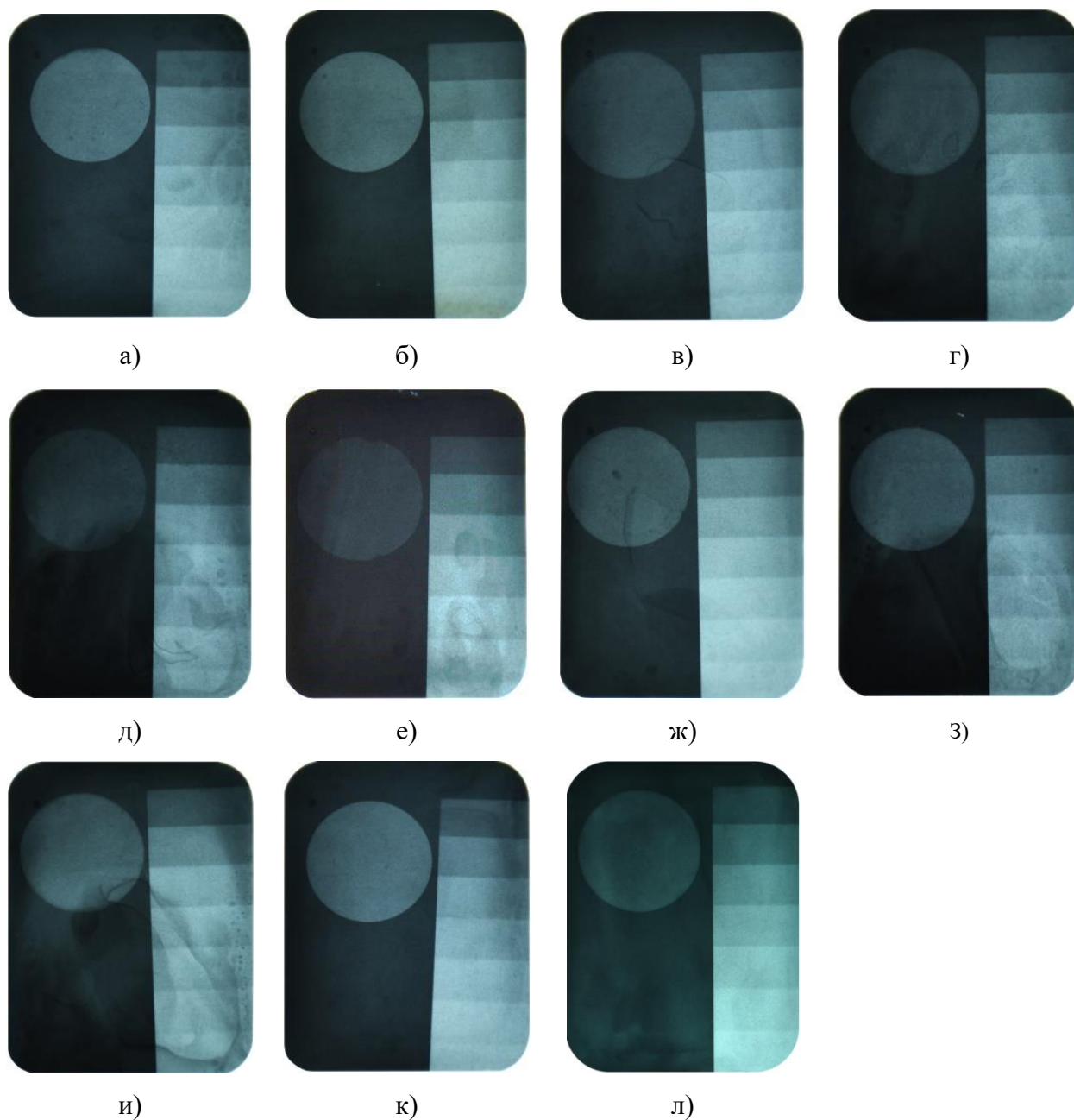


Рисунок 4.7 – Рентгеновский снимок СЦ для реставрации зубов: а) «Цемион универсальный»; б) «Fuji IX GP»; в) «Стомафил»; г) «АНfil+»; д) «ProGlass Nine»; е) «ГЛАССИН Рест»; ж) «Кемфил»; з) «Полиакрилин для реставрации»; и) «Ketac Molar Easymix»; к) «Vitremer»; л) разработанный СЦ в замесе для реставрации

По данным СЭМ (рисунки 4.8–4.23) порошки СЦ представляют собой оскольчатые частицы различного размера, поверхность которых плотная, непористая. Ни один из исследованных образцов СЦ для фиксации не содержит частиц размером более 50 мкм. СЦ для реставрации содержат более крупные частицы (до 100 мкм) и характеризуются более широким распределением частиц по размеру [170]. Агрегаты размером до 300 мкм, обнаруженные в СЦ «Ketac Molar Easymix» и «Ketac Cem Easymix», показаны на рисунках 4.9 и 4.10. Причиной их образования является то, что при их изготовлении проводится гранулирование порошка для улучшения его смачиваемости жидкостью затвердения [199].

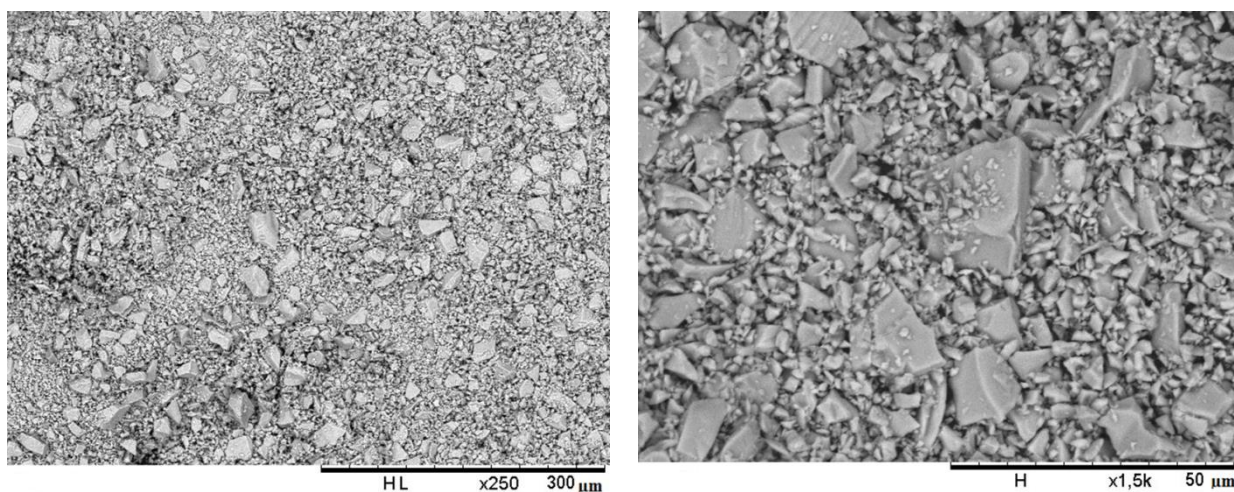


Рисунок 4.8 – Микроструктура разработанного порошка СЦ

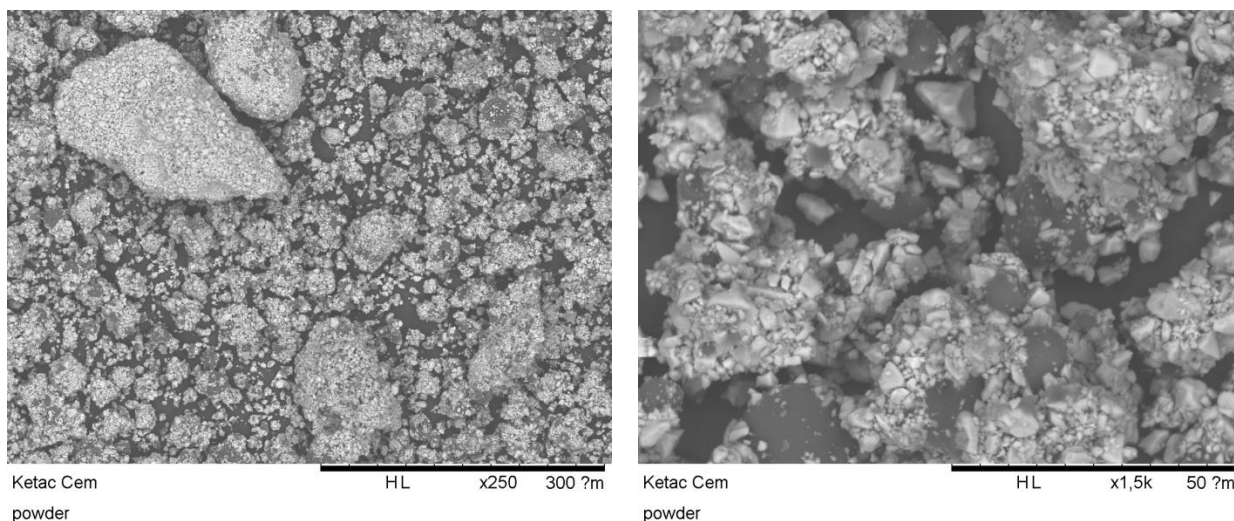


Рисунок 4.9 – Микроструктура «Ketac Cem Easymix»

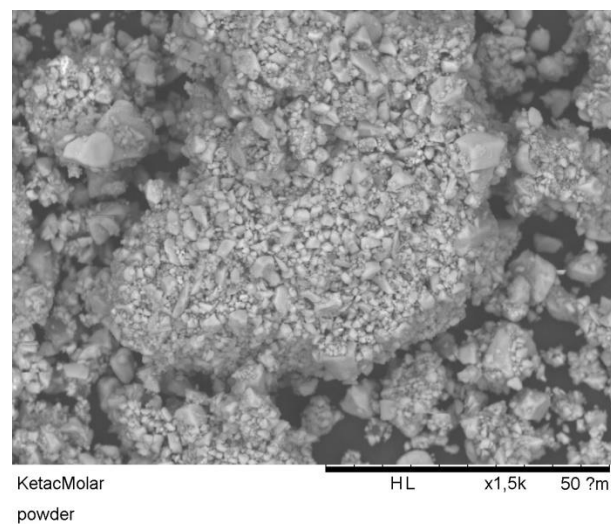
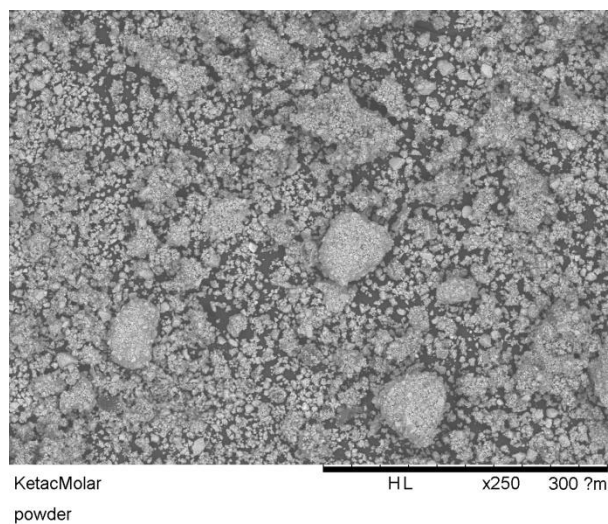


Рисунок 4.10 – Микроструктура «Ketac Molar Easymix»

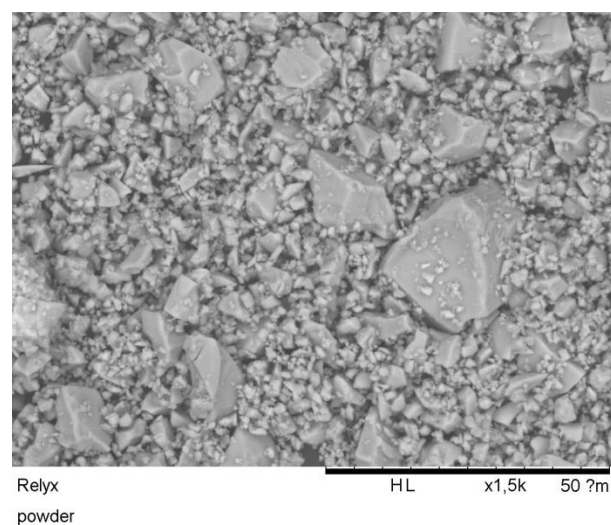
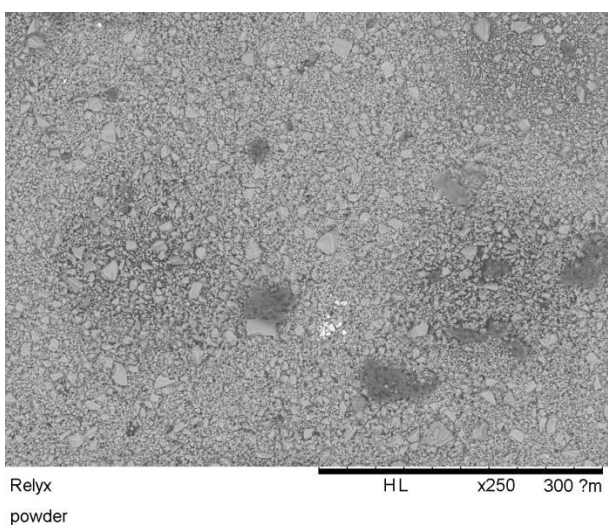


Рисунок 4.11 – Микроструктура «Relyx Luting»

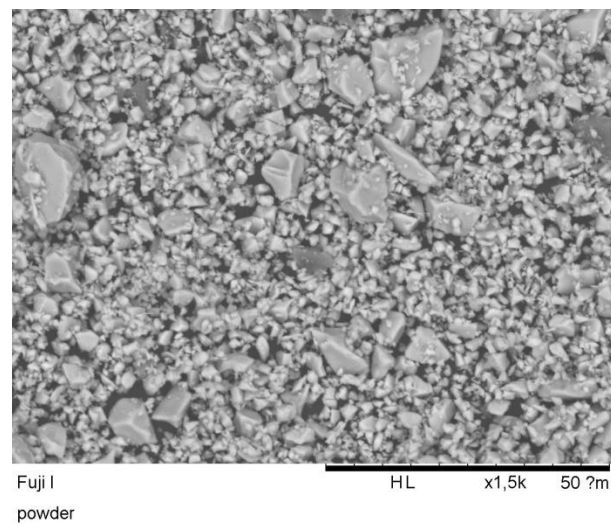
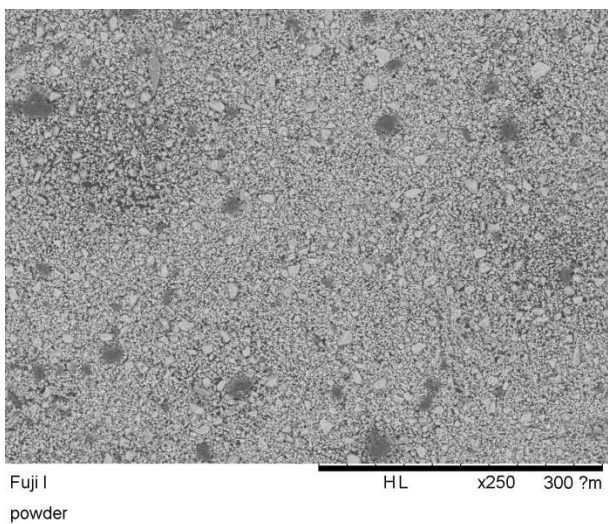


Рисунок 4.12 – Микроструктура «Fuji I»

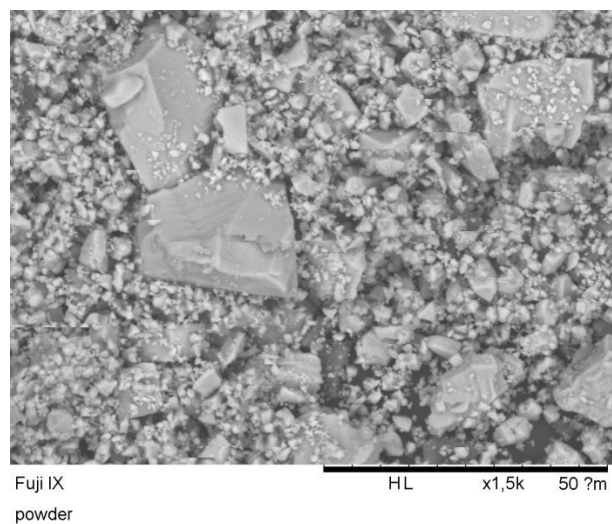
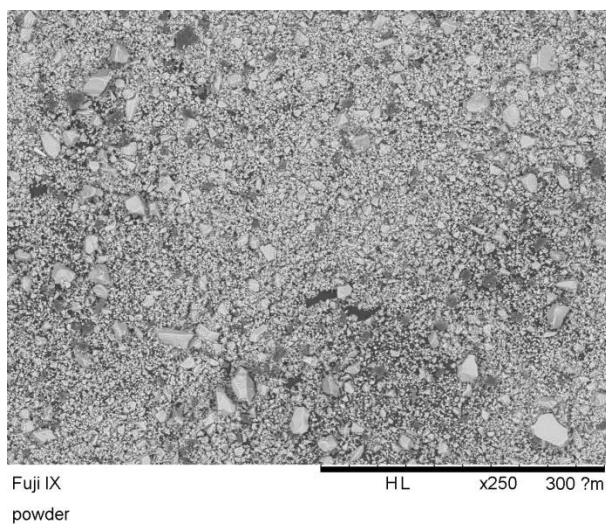


Рисунок 4.13 – Микроструктура «Fuji IX GP»

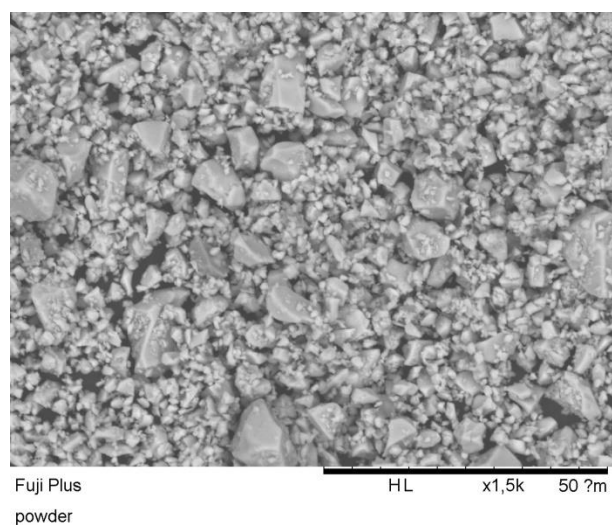
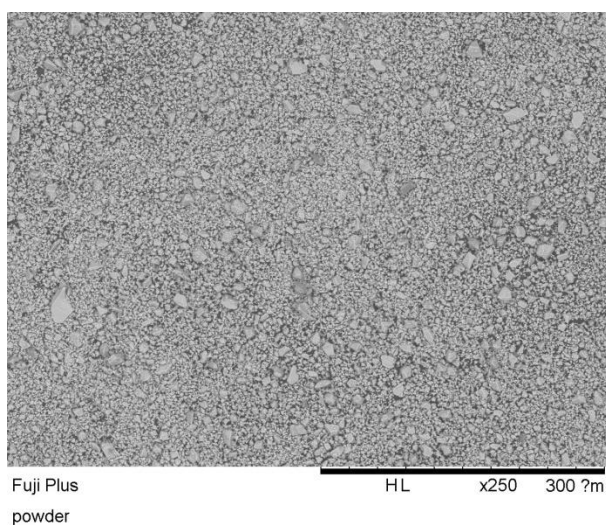


Рисунок 4.14 – Микроструктура «Fuji PLUS»

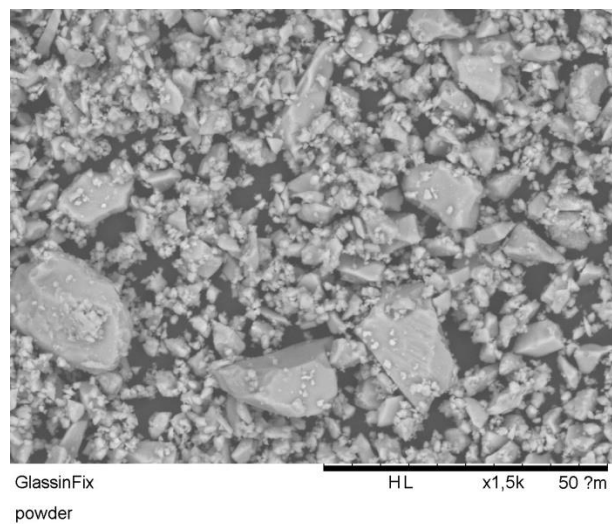
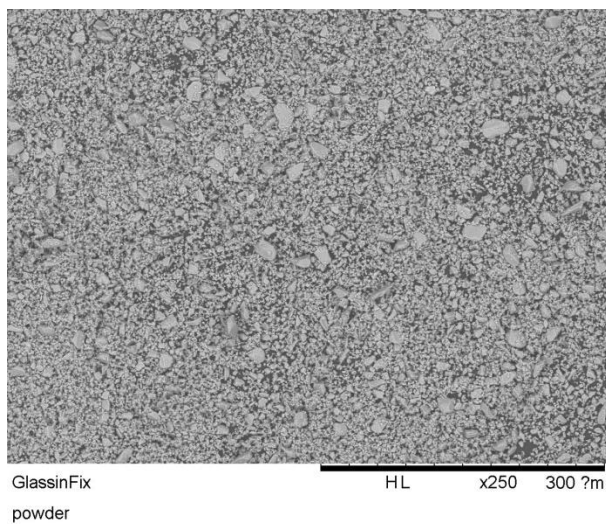


Рисунок 4.15 – Микроструктура «Глассин Фикс»

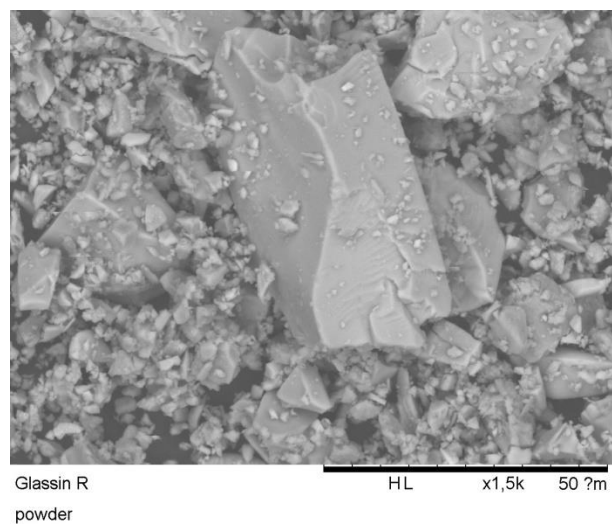
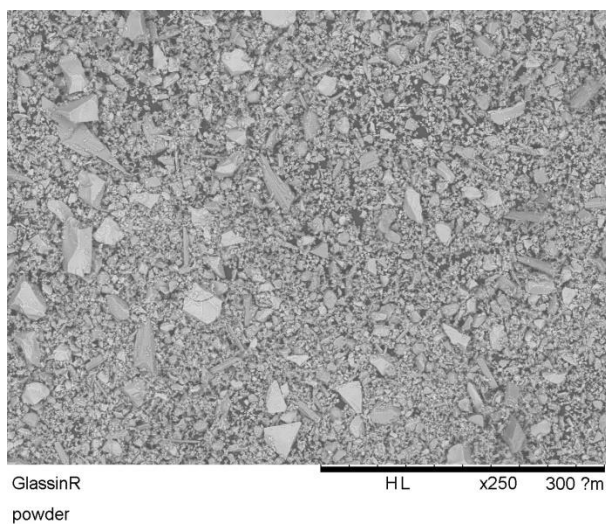


Рисунок 4.16 – Микроструктура «Глассин Рест»

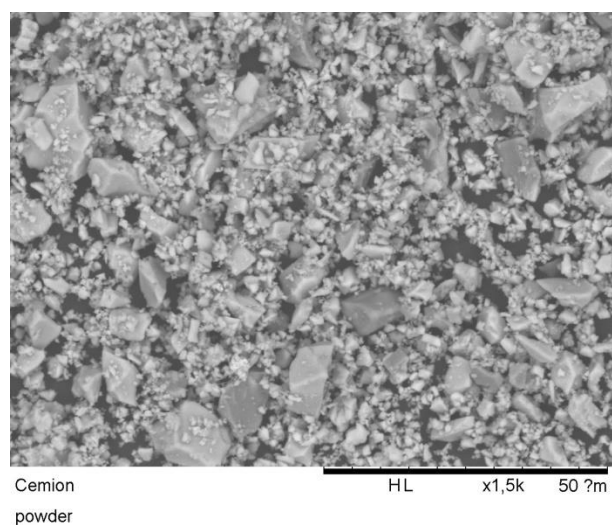
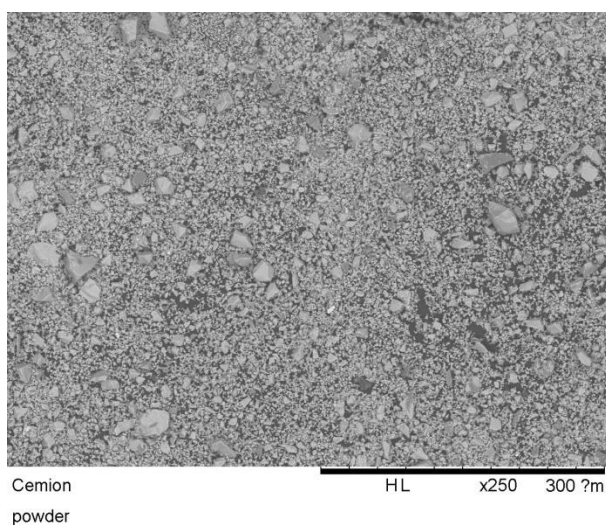


Рисунок 4.17 – Микроструктура «Цемион универсальный»

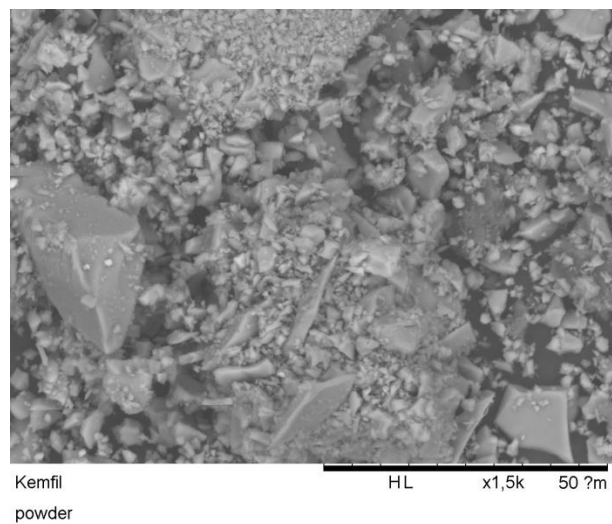
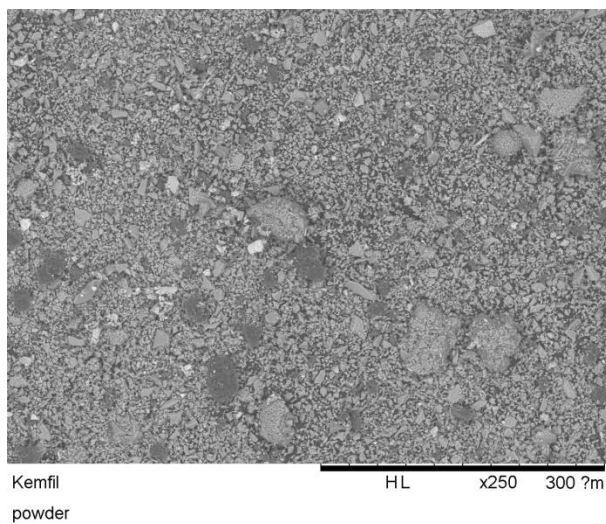


Рисунок 4.18 – Микроструктура «Кемфил»

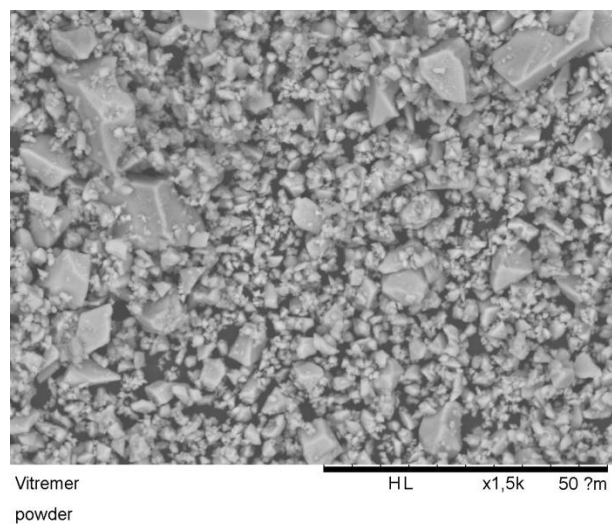
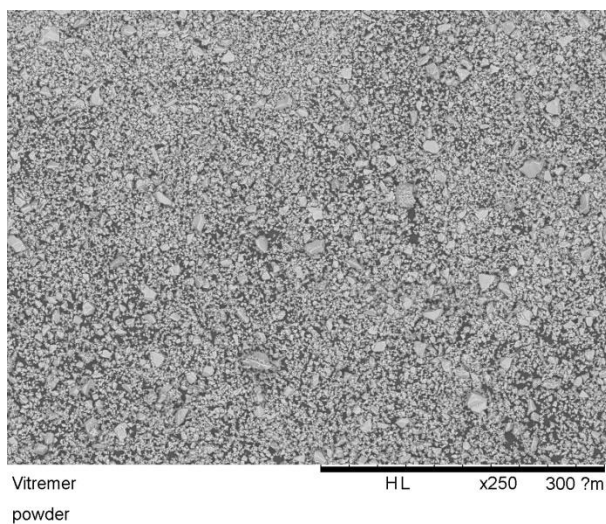


Рисунок 4.19 – Микроструктура «Vitremer»

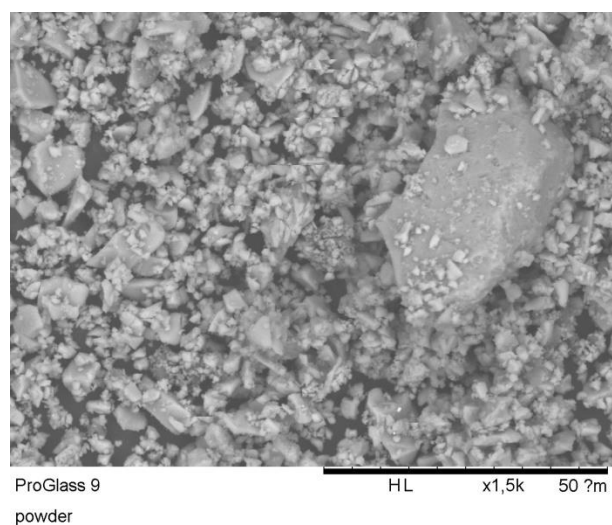
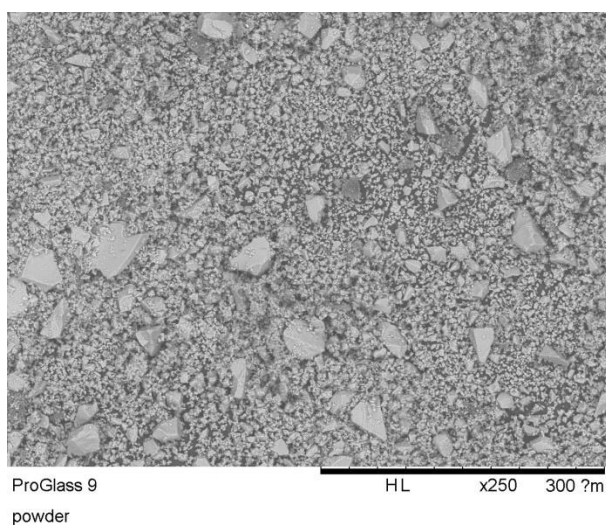


Рисунок 4.20 – Микроструктура «ProGlass Nine»

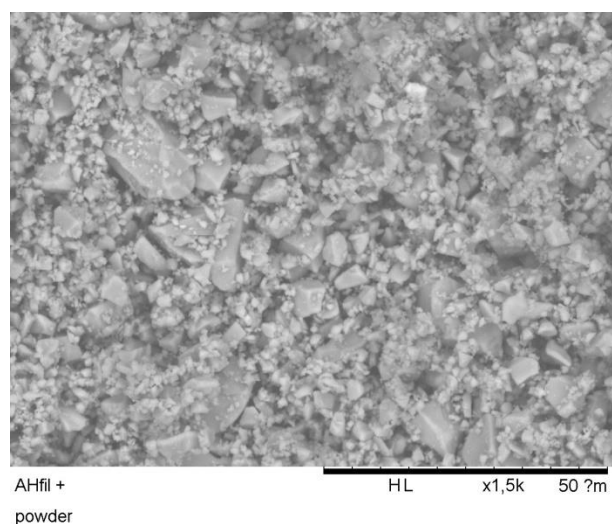
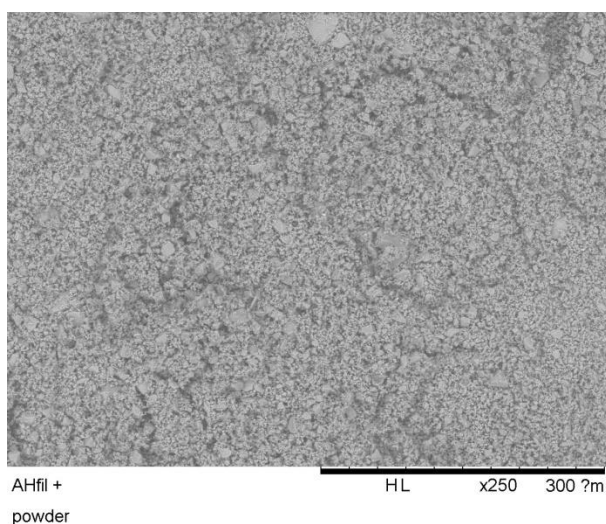


Рисунок 4.21 – Микроструктура «AHfil+»

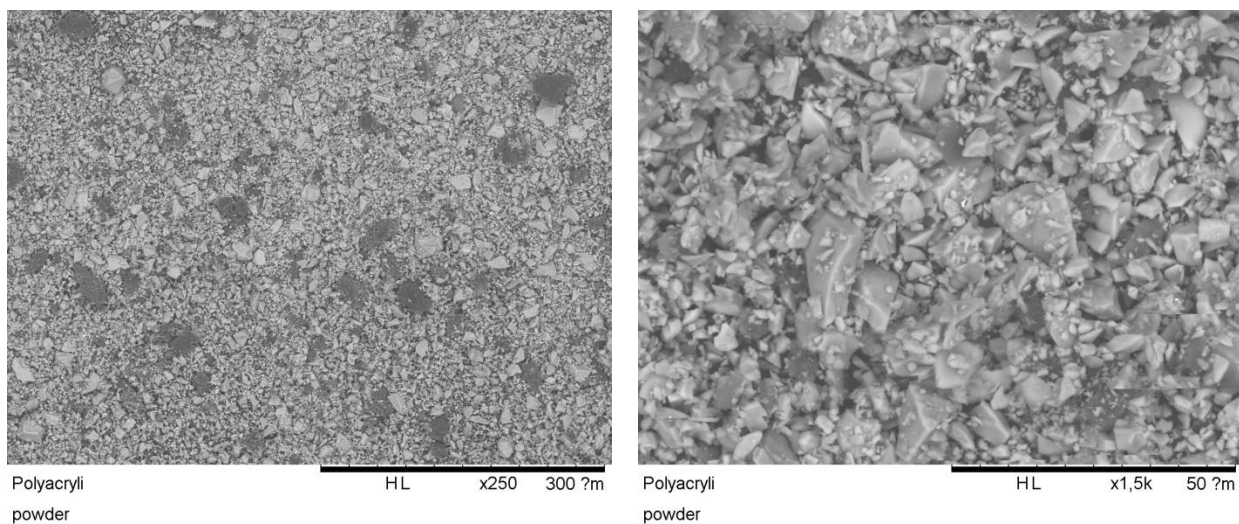


Рисунок 4.22 – Микроструктура «Полиакрилин»

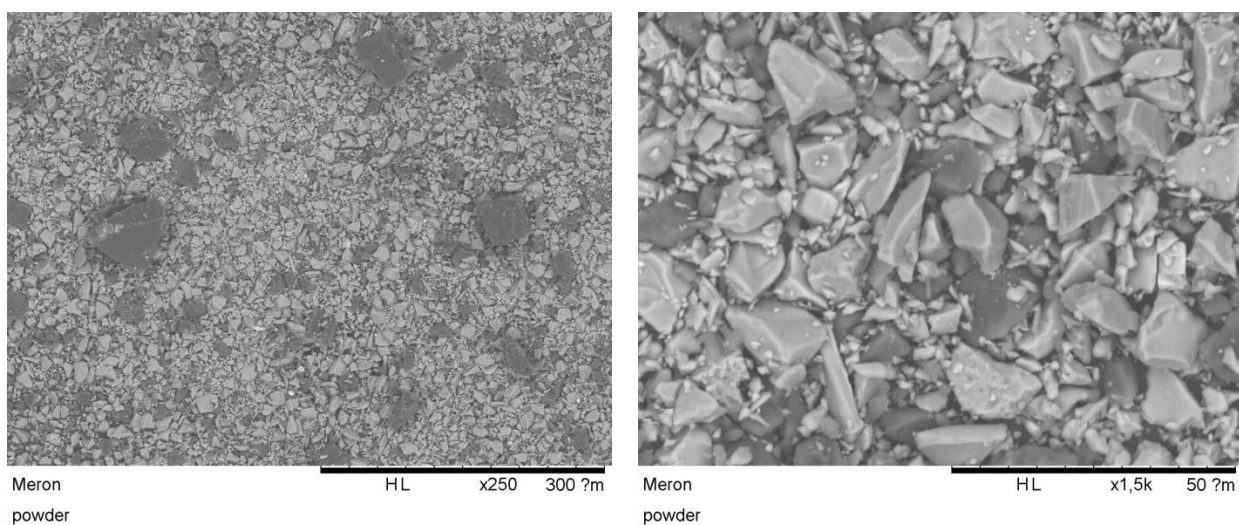


Рисунок 4.23 – Микроструктура «Мерон»

Результаты СЭМ хорошо согласуются с данными, полученными методом лазерной дифракции света, которые представлены в таблицах 4.9 и 4.10.

Средний медианный размер частиц СЦ для фиксации составляет от 3,28 до 9,73 мкм. Средний медианный размер СЦ для реставрации зубов составляет от 3,44 до 9,20 мкм. То есть значительных отличий в среднем медианном размере в зависимости от назначения СЦ не обнаружено. Значения по показателю D_{10} лежат в диапазоне от 1,55 до 3,42 мкм, за исключением «Ketac Molar Easymix», «Ketac Cem Easymix» и «Цемион» со значением 0,37–0,38 мкм, а также «АНlute» и «Цемион-Ф» со значениями 0,66 и 0,59 мкм соответственно. Разработанный стеклонаполнитель по гранулометрическому составу не имеет значительных отличий от аналогов. СЦ «Fuji I» и «Fuji IX GP», выпускаемые одним производителем и имеющие близкий химический состав, имеют различный гранулометрический состав.

Таблица 4.9 – Гранулометрический состав коммерческих СЦ для реставрации и
разработанного СЦ

Критерий оценки частиц, мкм	«Кемфил»	«Полиакрилин»	«Ketac Molar Easymix»	«ProGlass Nine»	«Fuji IX GP»	«Цемион»	«АНfl+»	«Глассин Рест»	Разработанный СЦ
D ₁₀	1,55	2,67	0,37	2,27	1,59	0,38	1,55	2,90	0,54
D ₂₅	2,60	3,90	1,46	3,83	2,85	1,27	2,64	4,34	2,23
D ₅₀	4,76	6,73	3,39	9,20	6,20	3,44	5,04	7,94	5,72
D ₇₅	10,15	11,66	6,10	21,90	14,42	8,68	12,24	14,43	13,57
D ₉₀	16,61	17,56	10,54	36,42	23,71	17,66	22,50	21,30	22,56

Анализ дифференциальных кривых распределения частиц, представленных на рисунках 4.24 и 4.25, показал, что частиц размером более 100 мкм не содержится ни в одном из исследованных СЦ. Частицы размером менее 1 мкм не содержатся в двух случаях среди СЦ для реставрации («Полиакрилин» и «Глассин Рест») и в четырех случаях среди СЦ для фиксации («Meron», «Relyx Luting», «Стомакрон» и «Глассин Фикс»). Только «Meron» характеризуется одномодальным распределением частиц по размеру с пиком в диапазоне 10-20 мкм, в остальных случаях наблюдается две или три моды с различной степенью выраженности максимумов. Максимумы мод находятся в диапазонах 2–6 мкм (характерна для всех стеклонаполнителей, кроме «Meron»), 10–20 мкм, 40–60 мкм и в случае «Fuji IX GP» – 60–100 мкм, что свидетельствует, видимо, об агломерации частиц [170].

Таблица 4.10 – Гранулометрический состав коммерческих СЦ для фиксации

Критерий оценки частиц, мкм	«Meron»	«Ketac Cem Easymix»	«AHlute»	«Fuji I»	«Fuji PLUS»	«Relyx Luting»	«ProGlass One»	«Глассин Фикс»	«Стомакрон»	«Цемион-Ф»
D ₁₀	3,42	0,38	0,66	1,91	1,94	2,77	1,48	2,88	2,77	0,59
D ₂₅	5,70	1,64	1,71	2,81	3,26	3,70	2,73	4,03	3,88	2,11
D ₅₀	9,73	3,28	3,34	4,49	6,05	5,89	5,85	6,56	6,31	5,36
D ₇₅	14,16	5,19	6,10	7,52	12,98	10,46	15,14	10,81	10,45	14,47
D ₉₀	18,05	7,38	10,23	11,05	31,49	16,84	27,12	15,94	15,05	27,72

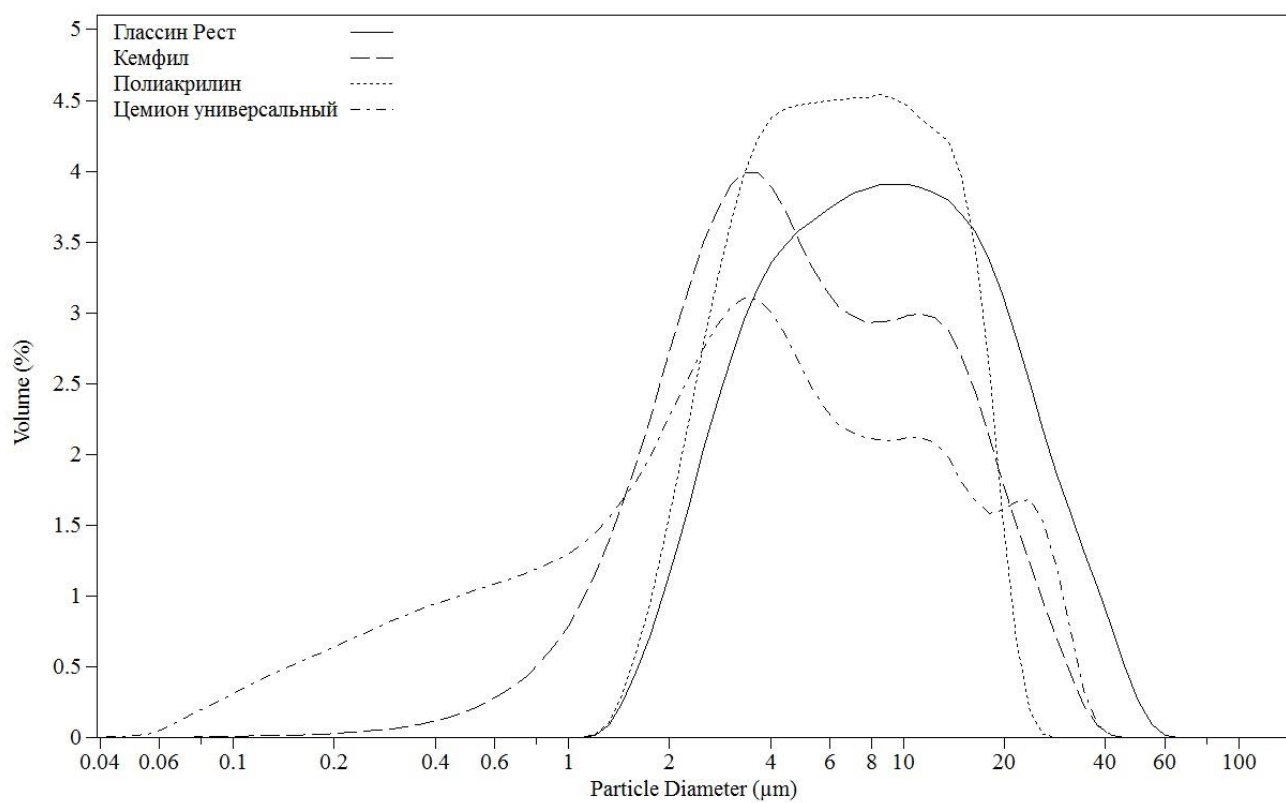
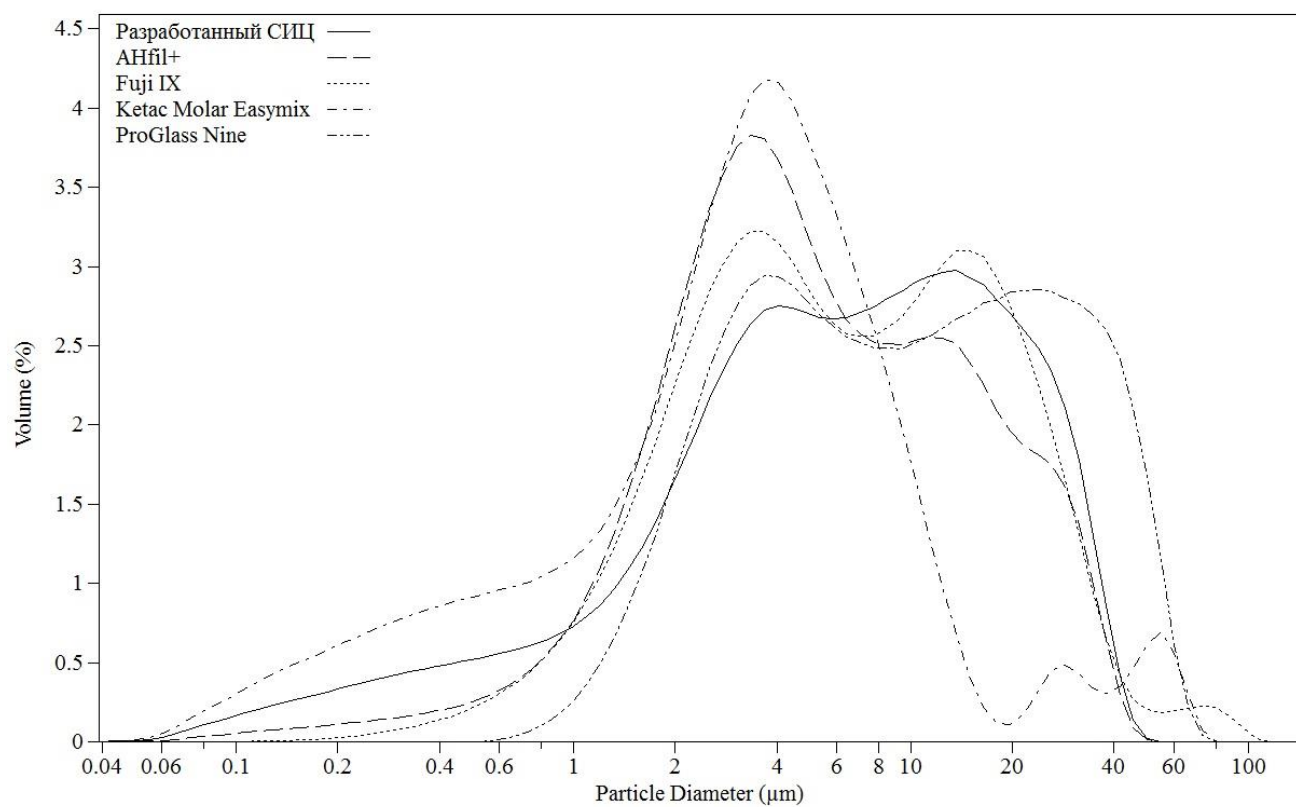


Рисунок 4.24 – Дифференциальные кривые распределения частиц коммерческих СЦ для реставрации по размерам

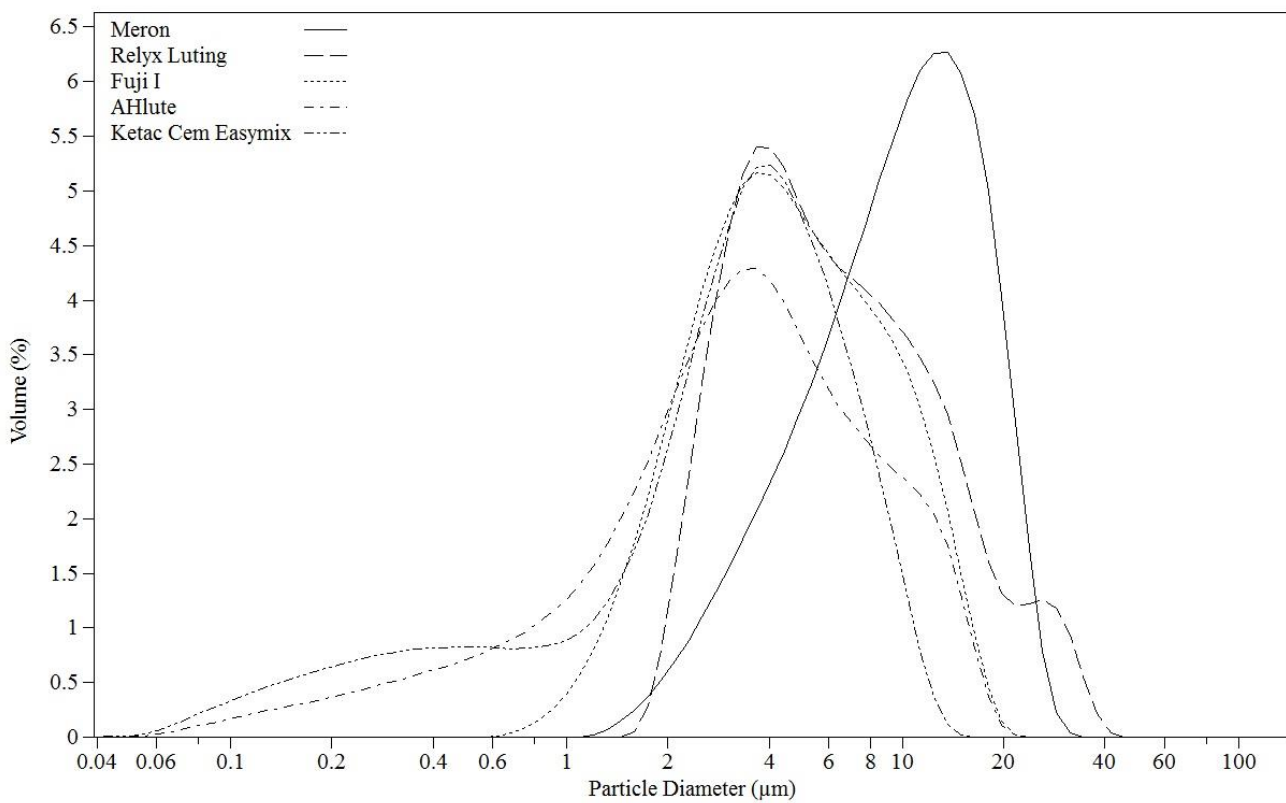
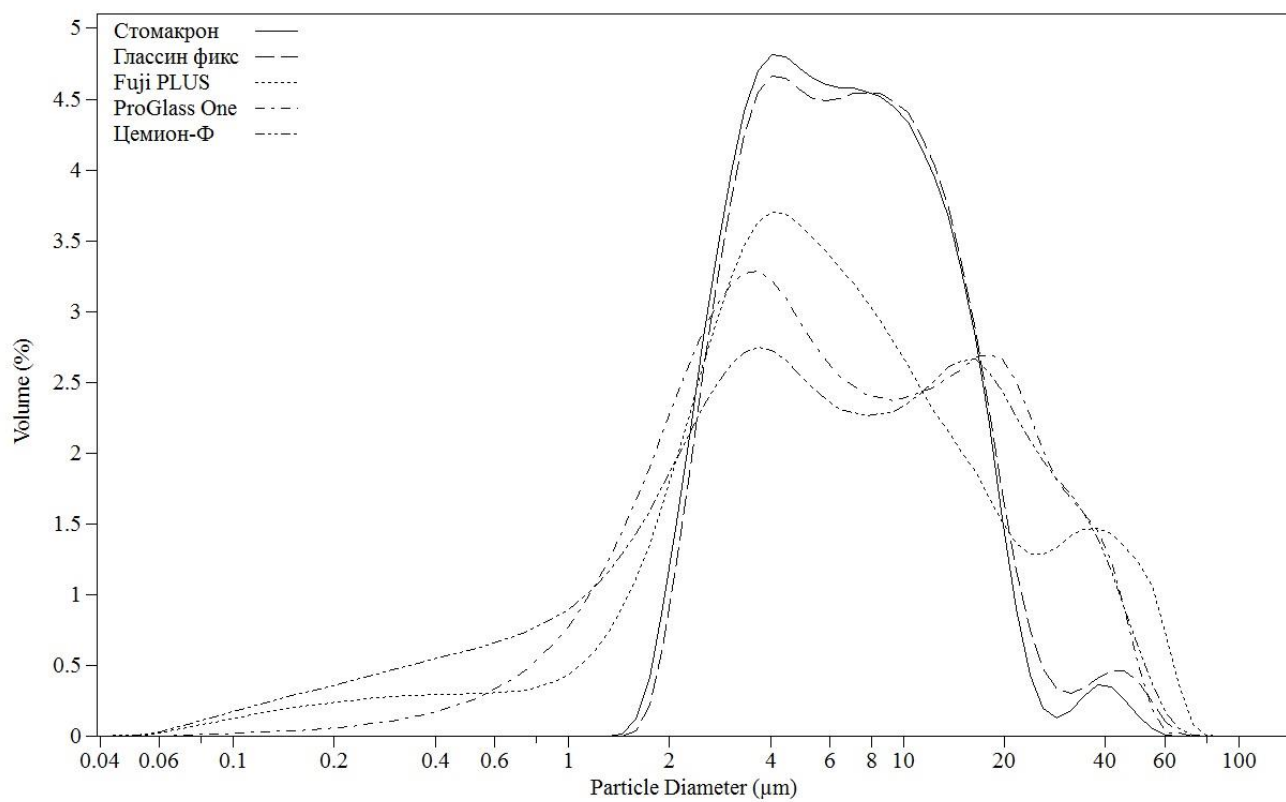


Рисунок 4.25 – Дифференциальные кривые распределения частиц коммерческих СЦ для фиксации по размерам

По результатам химического анализа методом энергодисперсионной спектроскопии, результаты которого представлены в таблицах 4.11 и 4.12, для всех образцов выявлены пики наибольшей интенсивности, соответствующие следующим химическим элементам: Si, Al и O, а также менее интенсивные пики обнаружены для элементов F и P, что свидетельствует о том, что они содержат алюмофторсиликатное фосфорсодержащее стекло. На основании того, что для «Vitremer», «АНfil +», «Цемион», «Relyx Luting», «Fuji I», «Fuji Plus» и «Fuji IX GP» выявлен пик Sr, можно сделать вывод о том, эти стекла относятся к системе $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-F-SiO}_2$. К стеклу системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-F-SiO}_2$ относятся «Кемфил» и «Meron», имеющие пик, соответствующий Ca. Для «ProGlass Nine» и «Полиакрилин» выявлены пики, соответствующие Sr и Ca. Для «Ketac Molar Easymix» и «Ketac Cem Easymix» выявлены пики, соответствующие Ca и La, для «Глассин Фикс» и «Глассин Рест» – Ca и Ba. Содержание фтора в них составляет 6,25 – 28,67 %, при этом наименьшим характеризуется «Цемион», а наибольшим – «Глассин Фикс». Содержание фосфора составляет от 0,52% у «Fuji Plus» до 4,56% у «АНfil+». Образцы «Fuji I», «Fuji Plus» и «Fuji IX GP», а также «Ketac Molar Easymix» и «Ketac Cem Easymix», имеющие разные области применения и изготавливаемые одним производителем, имеют идентичный качественный состав и близкий количественный состав [170]. Фрагменты энергодисперсионных спектров образцов представлены на рисунках 4.26–4.42.

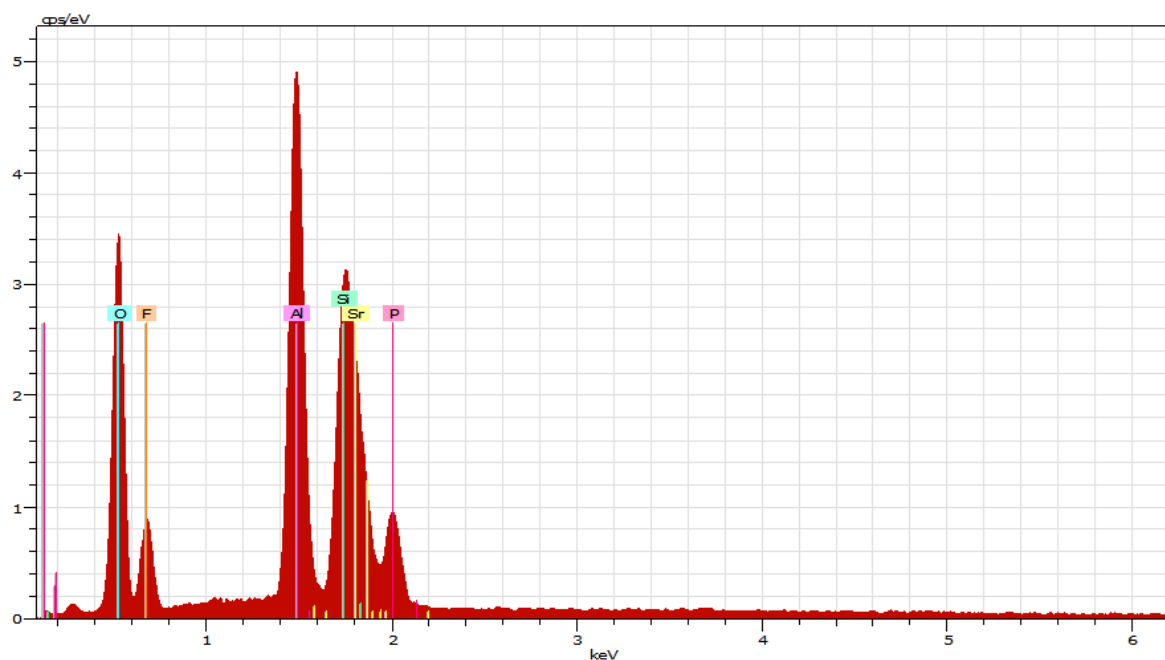


Рисунок 4.26 – Фрагмент энергодисперсионного спектра разработанного СЦ

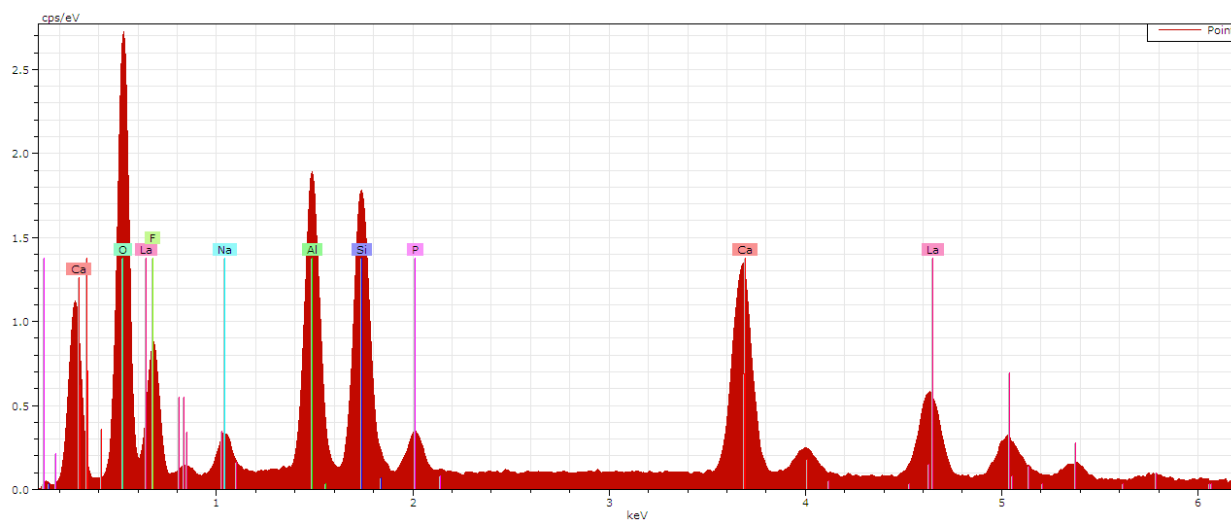


Рисунок 4.27 – Фрагмент энергодисперсионного спектра «Ketac Cem Easymix»

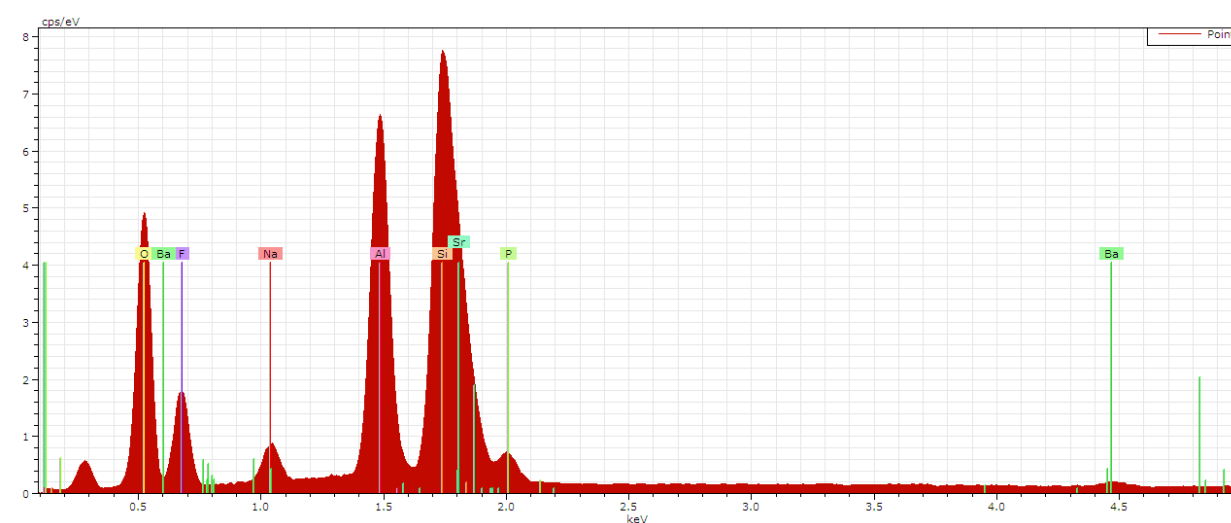


Рисунок 4.28 – Фрагмент энергодисперсионного спектра «Relyx Luting»

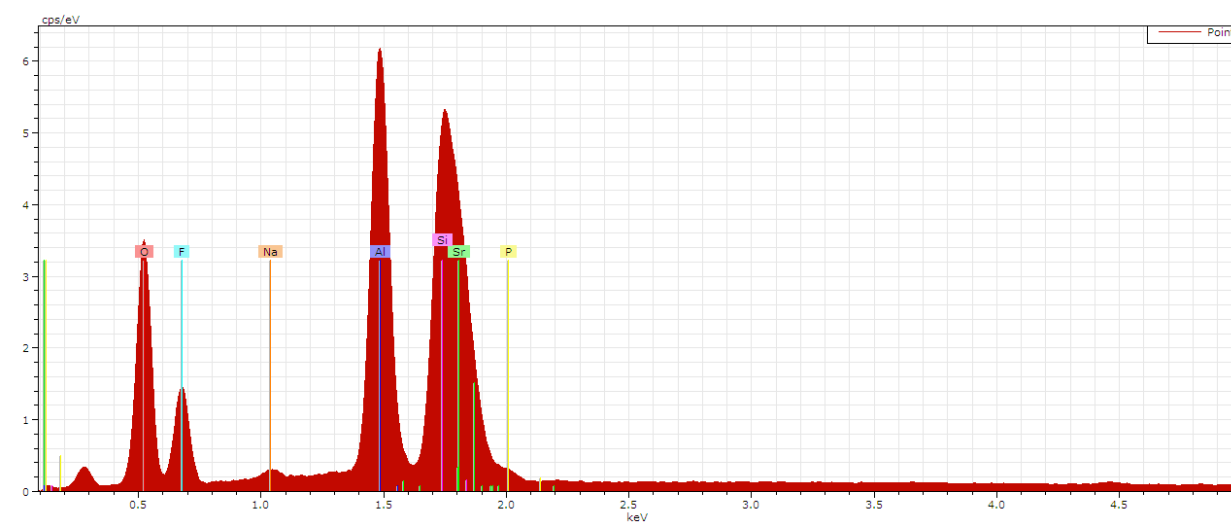


Рисунок 4.29 – Фрагмент энергодисперсионного спектра «Fuji I»

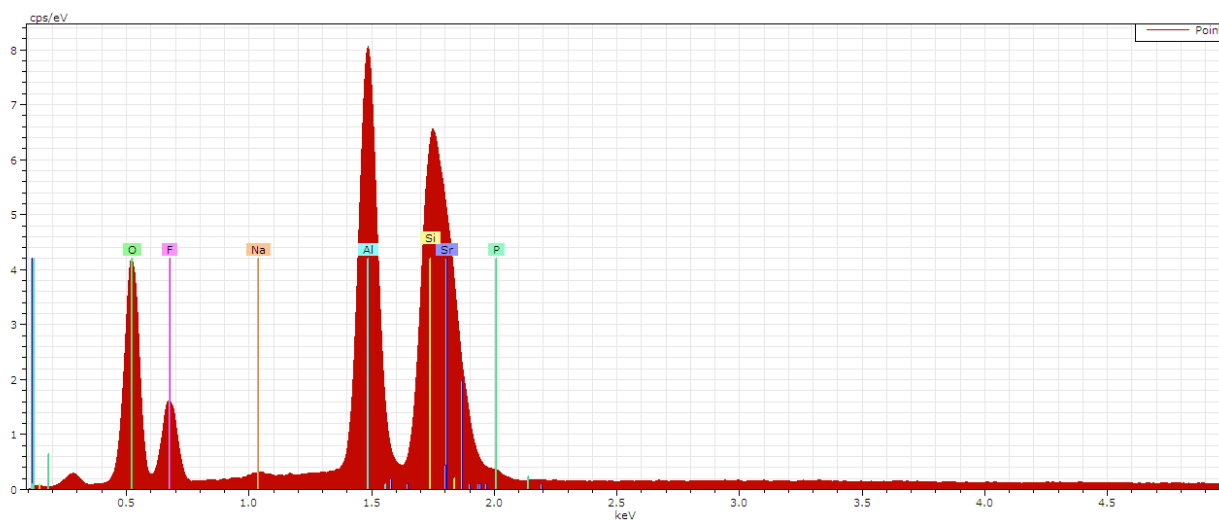


Рисунок 4.30 – Фрагмент энергодисперсионного спектра «Fuji Plus»

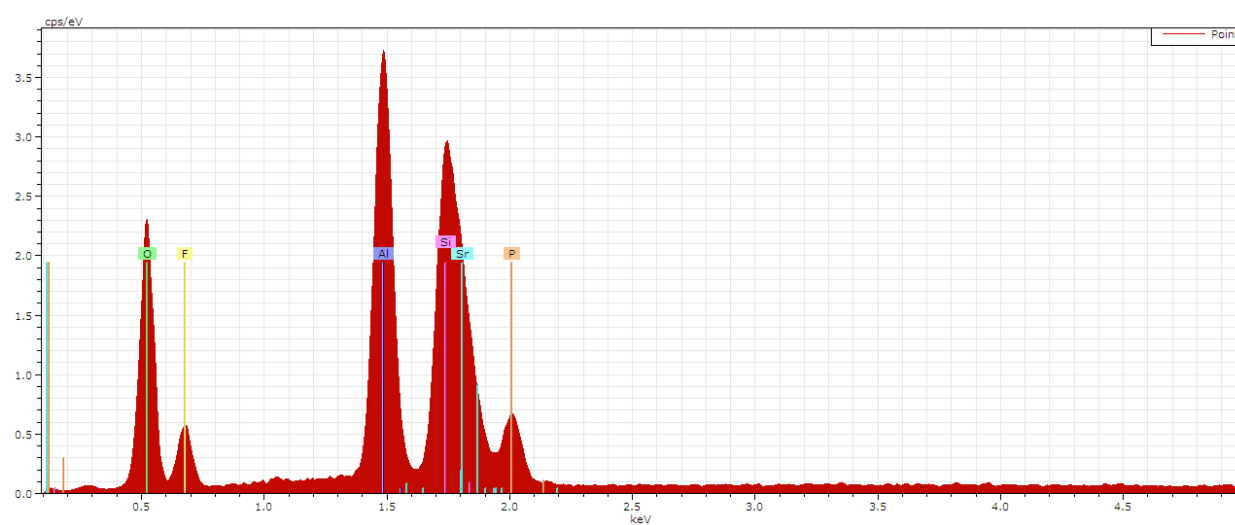


Рисунок 4.31 – Фрагмент энергодисперсионного спектра «ANfil +»

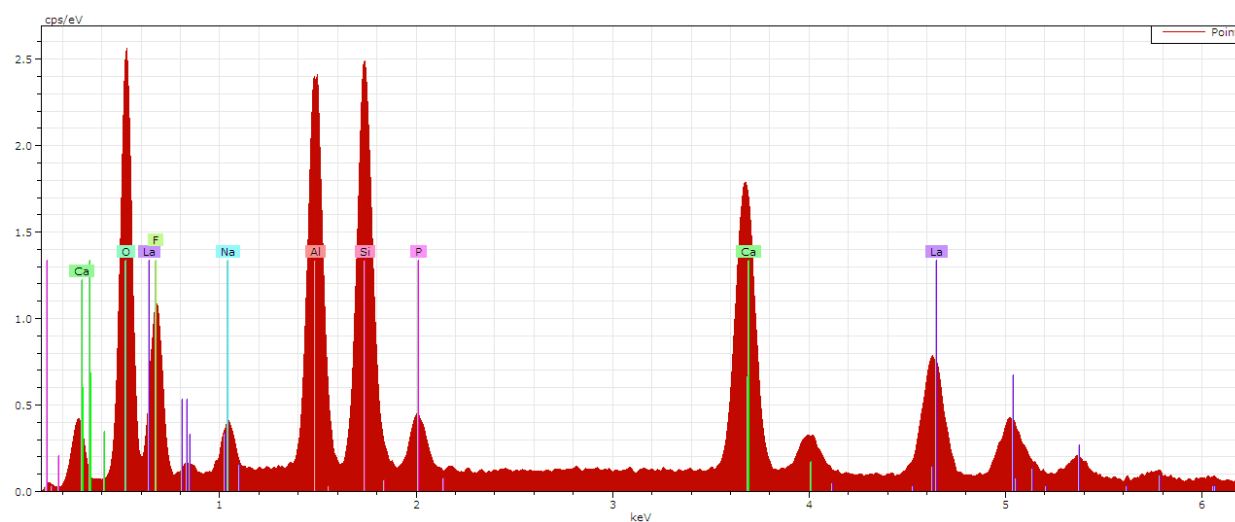


Рисунок 4.32 – Фрагмент энергодисперсионного спектра «Ketac Molar Easymix»

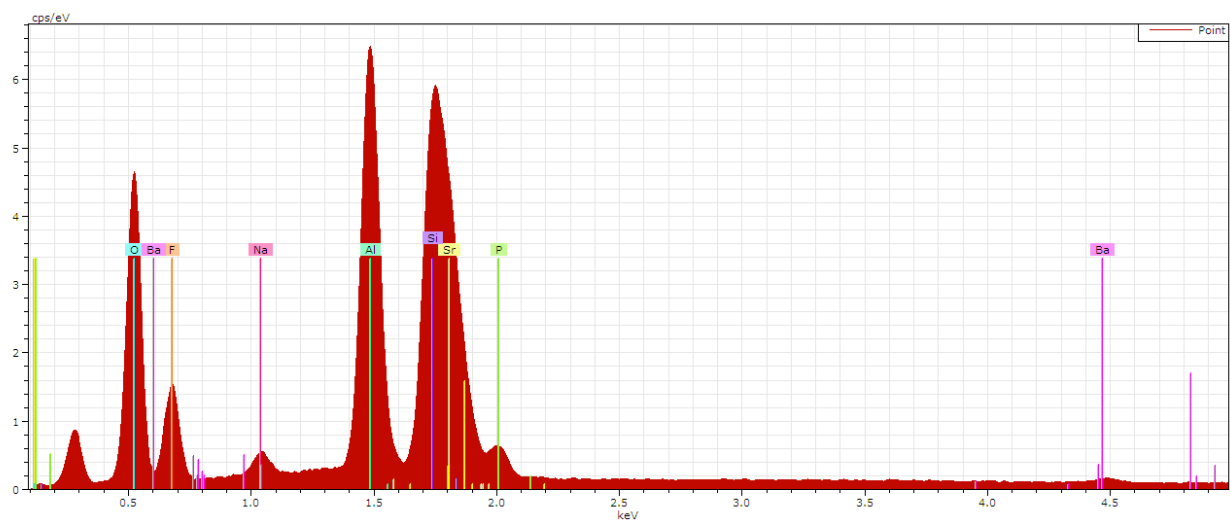


Рисунок 4.33 – Фрагмент энергодисперсионного спектра «Fuji IX GP»

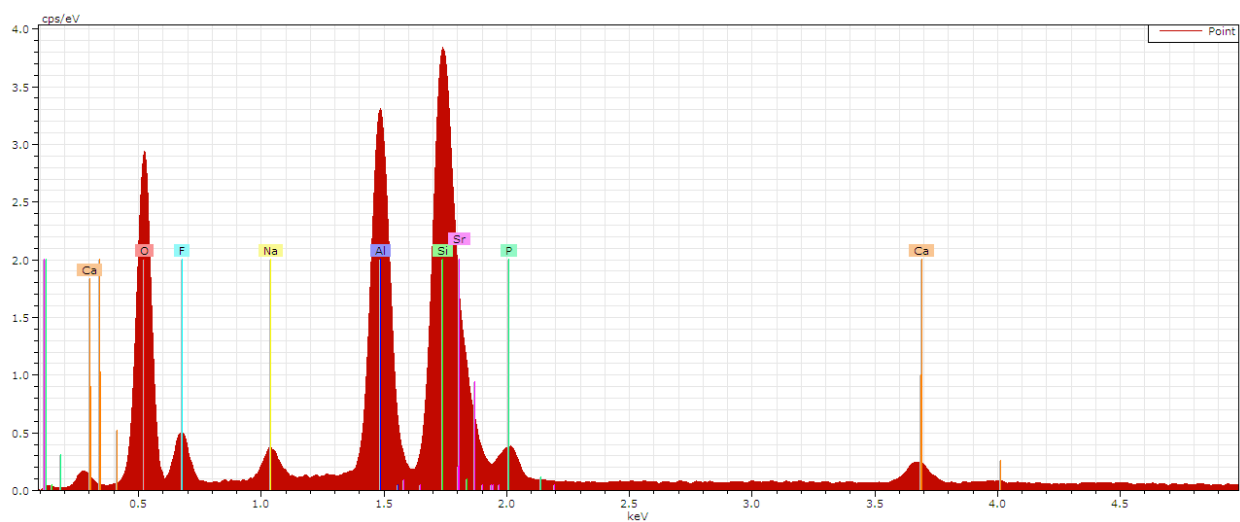


Рисунок 4.34 – Фрагмент энергодисперсионного спектра «ProGlass Nine»

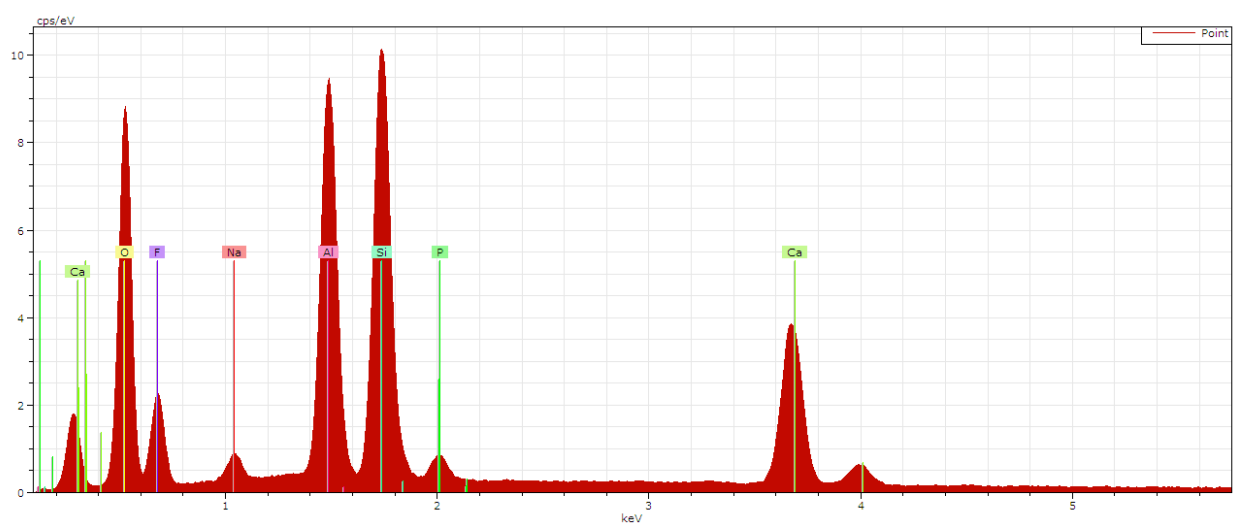


Рисунок 4.35 – Фрагмент энергодисперсионного «ProGlass One»

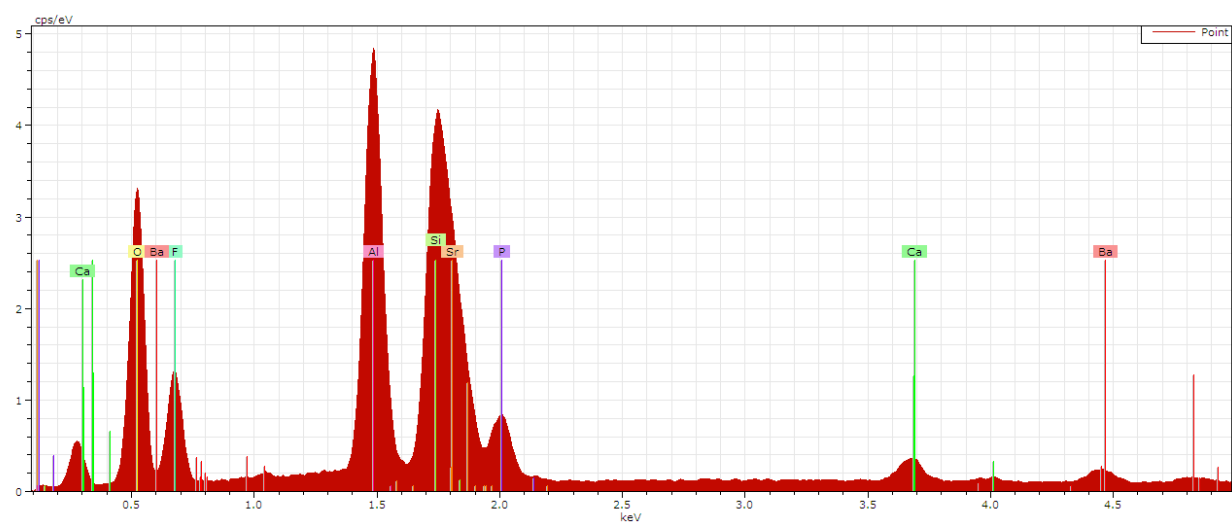


Рисунок 4.36 – Фрагмент энергодисперсионного спектра «Полиакрилин»

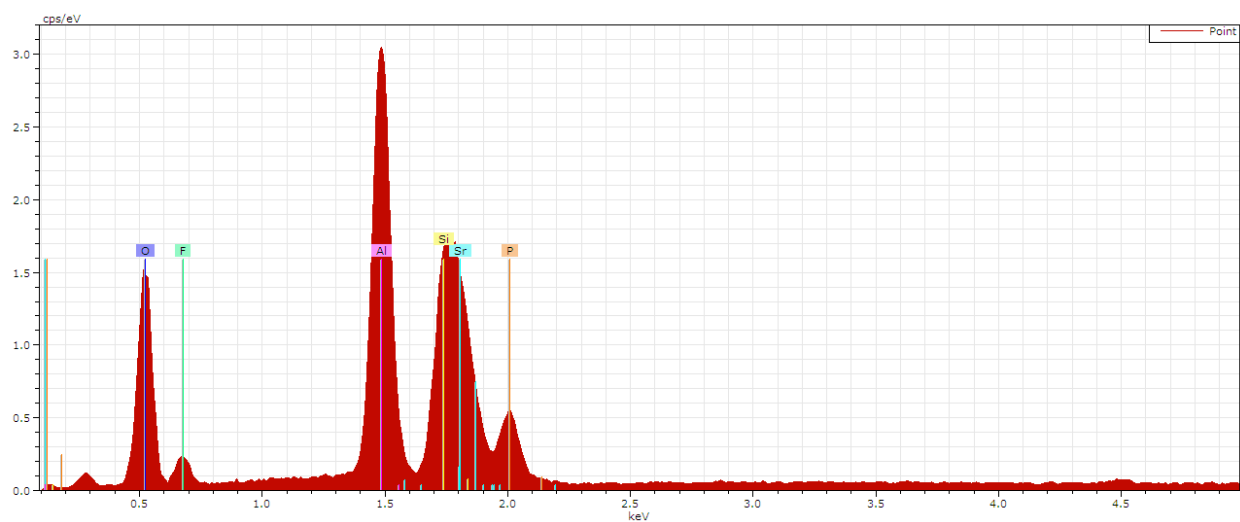


Рисунок 4.37 – Фрагмент энергодисперсионного спектра «Цемион»

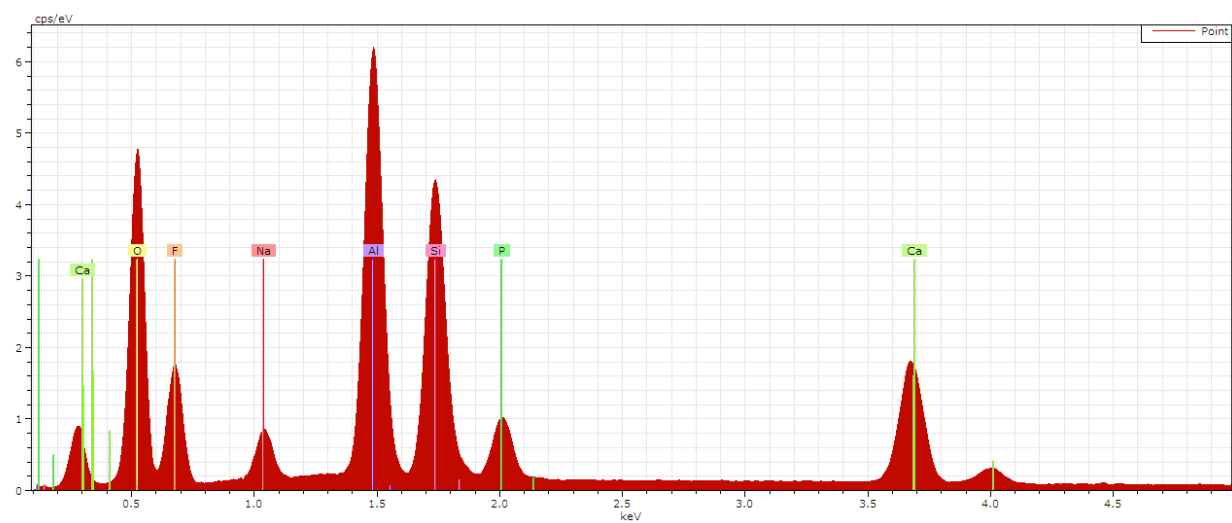


Рисунок 4.38 – Фрагмент энергодисперсионного спектра «Кемфил»

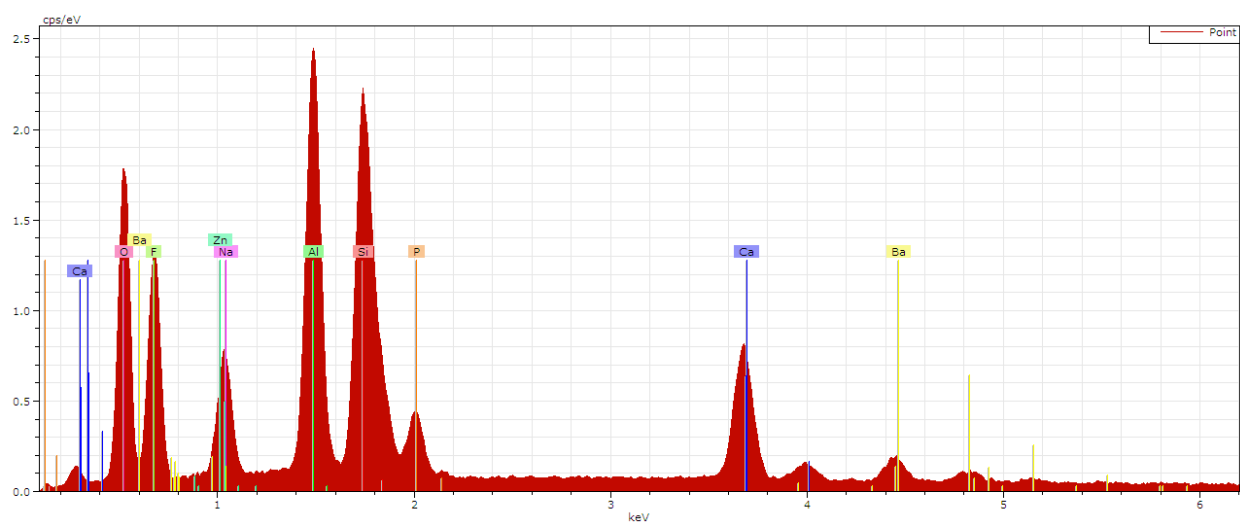


Рисунок 4.39 – Фрагмент энергодисперсионного спектра «Глассин Рест»

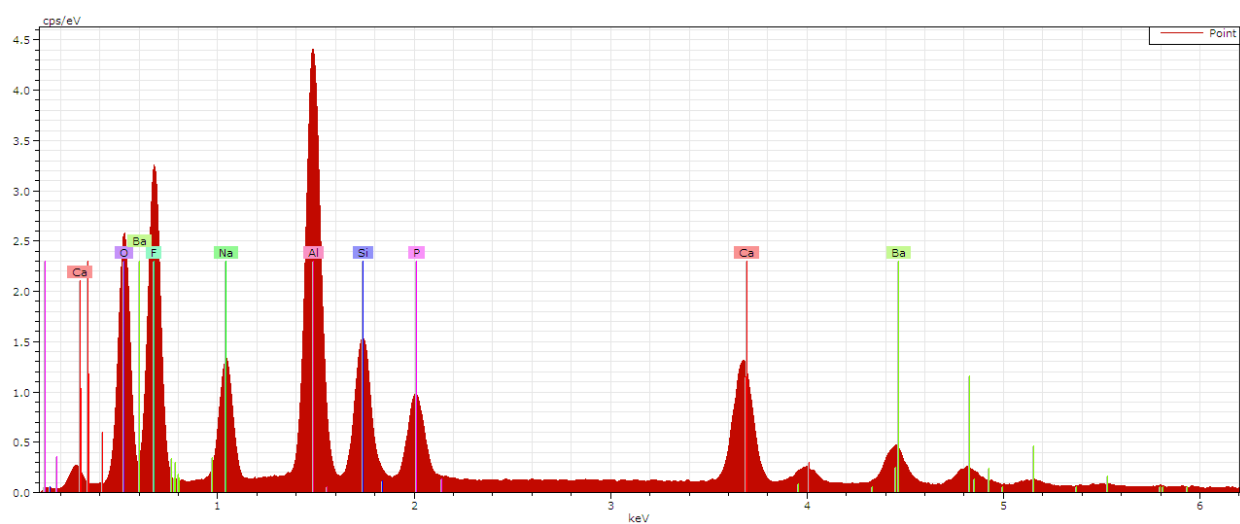


Рисунок 4.40 – Фрагмент энергодисперсионного спектра «Глассин Фикс»

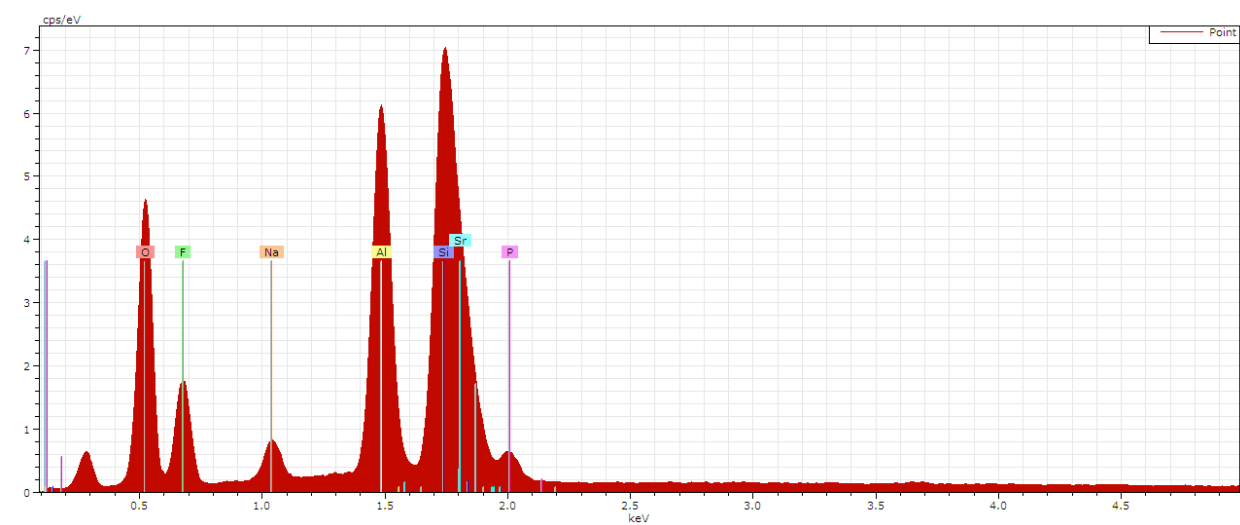


Рисунок 4.41 – Фрагмент энергодисперсионного спектра «Vitremet»

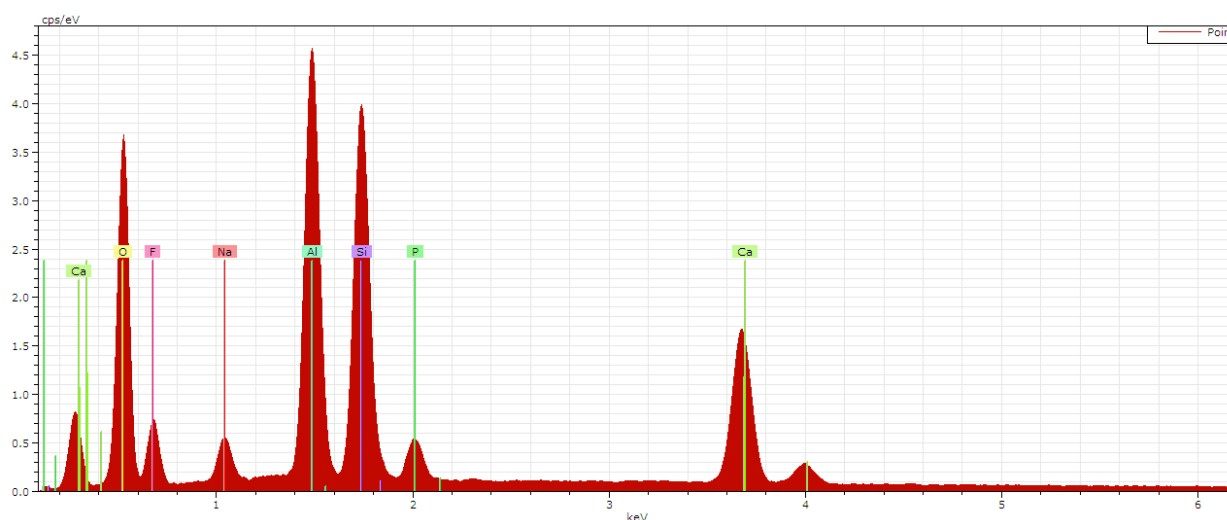


Рисунок 4.42 – Фрагмент энергодисперсионного спектра «Мерон»

Проведена оценка экономической целесообразности применения разработанного материала. В таблице 4.13 представлена стоимость разработанного материала и аналогов в пересчете на 1 г порошка и соответствующее ему количество жидкости затворения. Разработанный материал характеризуется самой низкой стоимостью среди аналогов. Таким образом, показана экономическая целесообразность применения разработанного материала.

Таблица 4.13 – Стоимость разработанного СЦ и его аналогов

Материал	Стоимость 1 грамма порошка, руб.
Разработанный СЦ	40
«АНfil+»	173
«АНlute»	173
«Ketac Molar Easymix»	568
«Ketac Cem Easymix»	313
«Fuji IX GP»	327
«Fuji I»	191
«Fuji PLUS»	680
«Мерон»	120
«Глассин Фикс»	105
«Глассин Рест»	105
«Стомакрон»	69
«Стомафил»	106
«Кемфил»	96

Таблица 4.11 – Элементный анализ коммерческих СЦ для фиксации

Элемент	Содержание, масс. %								
	«Relyx Luting»	«Fuji I»	«Fuji Plus»	«Ketac Cem Easymix»	«Meron»	«Глассин Фикс»	«ProGlass One»	«Стомакрон»	«Цемион-Ф»
O	32,96±3,5	31,95±3,3	32,12±3,3	33,68±3,0	42,13±3,9	21,62±2,2	41,67±4,0	22,50±3,1	38,70±5,6
Al	13,82±1,6	16,50±0,7	17,39±0,8	10,62±0,4	15,58±0,6	16,52±0,7	13,48±0,6	17,09±0,8	17,60±0,8
Si	17,56±0,7	15,25±0,6	15,42±0,6	10,50±0,4	15,59±0,6	6,13±0,3	16,38±0,6	7,03±0,3	11,09±0,49
Ca	–	–	–	11,54±0,3	11,04±0,3	7,67±0,2	11,29±0,3	7,66±0,2	–
Sr	16,13±0,6	19,66±0,8	19,85±0,8	–	–	–	–	–	20,47±0,9
F	14,59±1,6	15,36±1,7	14,30±1,5	12,48±1,2	11,17±1,2	28,67±2,9	14,55±1,5	27,64±3,6	7,19±1,5
P	1,74±0,9	0,67±0,1	0,52±0,0	1,57±0,1	2,03±0,1	3,91±0,2	1,13±0,1	4,23±0,2	4,95±0,2
Na	2,19±0,2	0,61±0,1	0,39±0,0	2,22±0,1	2,47±0,2	6,99±0,4	1,50±0,1	6,60±0,4	–
Ba	1,01±0,1	–	–	–	–	8,49±0,3	–	7,25±0,2	–
La	–	–	–	17,40±0,4	–	–	–	–	–

Таблица 4.12 – Элементный анализ коммерческих СЦ для реставрации и разработанного СЦ

Элемент	Содержание, масс. %									
	«АНfil+»	«Fuji IX GP»	«Vitremer»	«Цемион»	«Кемфил»	«Ketac Molar Easymix»	«Глассин Рест»	«Полиакри лин»	«ProGlass Nine»	Разработан ный СЦ
O	35,71±3,7	34,62±3,8	33,27±3,4	36,91±4,1	37,57±3,6	27,58±2,8	26,59±2,6	32,41±3,6	40,63±4,4	35,75±4,3
Al	17,41±0,7	14,55±0,7	13,67±0,6	18,72±0,8	15,96±0,7	12,22±0,5	14,63±0,6	14,79±0,7	14,75±0,7	18,50±0,8
Si	15,64±0,6	13,89±0,6	16,98±0,7	11,58±0,5	12,85±0,5	12,87±0,5	15,67±0,6	13,60±0,6	19,57±0,8	11,69±0,4
Ca	–	–	–	–	8,77±0,3	12,06±0,3	7,14±0,2	1,37±0,1	1,56±0,1	–
Sr	15,67±0,6	19,22±0,8	16,11±0,6	20,73±0,8	–	–	–	16,79±0,7	9,44±0,4	17,45±0,6
F	11,01±1,3	13,87±1,6	15,97±1,7	6,44±0,9	18,73±1,9	12,14±1,3	21,60±2,2	15,05±1,8	9,84±1,0	11,82±1,7
P	4,56±0,18	1,71±0,1	1,68±0,1	5,62±0,2	3,08±0,1	2,07±0,1	2,98±0,1	3,56±0,2	2,18±0,1	4,79±0,2
Na	–	1,33±0,1	2,21±0,2	–	3,03±0,2	2,30±0,2	4,71±0,3	–	2,02±0,2	–
Ba	–	0,81±0,0	–	–	–	–	4,10±0,1	2,43±0,1	–	–
La	–	–	–	–	–	18,76±0,5	–	–	–	–
Zn	–	–	–	–	–	–	2,58±0,1	–	–	–

4.6 Выводы

1. Разработана технология стеклополиалкенадного цемента трех цветов по стоматологической шкале VITA на основе стекла системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$.
2. Проведено сравнительное исследование разработанного СЦ с 20 аналогами по микроструктуре, гранулометрическому и химическому составу, а также функциональным характеристикам. Значительных отличий между ними не выявлено.
3. Разработанный СЦ обладает высокой рентгеноконтрастностью (эквивалентна 2 мм алюминия), прочностью 136 МПа и временем твердения 4,5 мин при применении для пломбирования, с прочностью 111 МПа, толщиной пленки 24 мкм и временем твердения 5,5 мин при применении для фиксации протезов, что удовлетворяет требованиям ГОСТ 31578-2012 и не уступает аналогам.
4. Показана экономическая целесообразность применения разработанного материала.

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ АДГЕЗИИ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Благодаря адгезии стоматологического материала обеспечивается фиксация пломбы в полости зуба и герметичность линии контакта пломбировочного материала с твёрдыми тканями зуба, что предотвращает развитие вторичного кариеса. В ортопедической стоматологии адгезия материала обеспечивает фиксацию протеза на зуб и герметичность их контакта, что предотвращает разрушение зуба под протезом. Таким образом, адгезия является важной характеристикой стоматологических материалов, которая коррелирует с клинической эффективностью их применения.

5.1 Разработка метода определения адгезии стоматологических материалов

Метод определения адгезии по ГОСТ Р 59423–2021 «Стоматология. Материалы реставрационные. Методы испытаний на сдвиг для определения прочности адгезионных соединений» и ISO 29022:2013 «Dentistry – Adhesion – Notched-edge shear bond strength test», а также по патенту РФ №2489112 позволяет определить адгезию только материалов для прямых реставраций (пломбирования) и подходит только для испытания адгезивных систем и композитов. Способы определения прочности сцепления (адгезии) по патенту РФ № 2690410 и по патенту РФ № 2714295 моделируют фиксацию коронок только из металлов. Общим недостатком описанных методов является то, что в них реализуется определение прочности только на разрыв. Метод по ISO 11405–2015 «Dentistry – Testing of adhesion to tooth structure» подходит для оценки адгезии стоматологических фиксирующих материалов к зубу, но не позволяет оценить адгезию к конструкционным материалам фиксируемых протезов. Кроме того, данный метод применим для испытаний материалов на полимерной основе, но не подходит для цемента на водной основе.

Известен также метод по Пункту 6.3 ГОСТ 31574–2012 «Материалы стоматологические полимерные восстановительные. Технические требования. Методы испытаний». Недостатком данного метода является то, что при его осуществлении моделируется процесс пломбирования т.к. стоматологический материал наносится в большом количестве на поверхность зуба, что не соответствует процессу фиксации протезов, при котором малое количество материала после приложения нагрузки распределяется между зубом и конструкцией в виде тонкой пленки. Еще один недостаток данного способа – он предназначен только для испытаний стоматологических материалов на полимерной основе и не позволяет испытывать цементы на водной основе. Также данный метод применим только для испытания адгезии к зубным протезам из металла, но не описывает проведение испытания в случае протеза из керамики, в том числе диоксида

циркония, и композита. Одним из главных недостатков является высокое значение относительного стандартного отклонения, которое составляет до 50%.

В предложенном методе элементы образца из конструкционных материалов несъемных зубных протезов из металла или керамики готовят по традиционной технологии литья каркасов зубных протезов в виде диска диаметром 8 мм и толщиной 5 мм, при необходимости проводят пескоструйную обработку. Элементы образца из композитного материала готовят в виде диска диаметром 4 мм и толщиной 5 мм путем послойного внесения в форму пакуемого композитного материала, предназначенного для изготовления непрямых композитных реставраций, с последующей полимеризацией [176].

Для испытания используются удаленные постоянные премоляры и моляры человека без пломб, хранившиеся в дистиллированной воде не более 6 месяцев после удаления в соответствии с ISO 11405–2015 «Dentistry – Testing of adhesion to tooth structure».

Элементы образца из твердых тканей зуба готовят путем его распиливания при помощи алмазного диска при скорости 3000 об/мин в горизонтальном направлении в области цервикальной трети коронковой части, не допуская образования перфораций в пульпарную камеру, сохраняя влажность. Цилиндрическую форму (рисунок 5.1) с внутренним диаметром 15 мм и высотой 30 мм, снабженную выталкивателем, находящимся в нижнем положении, заполняют монтировочной пластмассой и монтируют в нее фрагмент зуба так, чтобы рабочая поверхность зуба несколько выступала над поверхностью монтировочной массы, но не более чем на 2–3 мм и была параллельна основанию формы. После фотополимеризации пластмассы, переводят выталкиватель в верхнее положение, извлекают образец подложки из твердых тканей зуба из формы и помещают в раствор искусственной слюны комнатной температуры (23 ± 1)°C». Обработывают твердые ткани зуба бором стоматологическим [176].

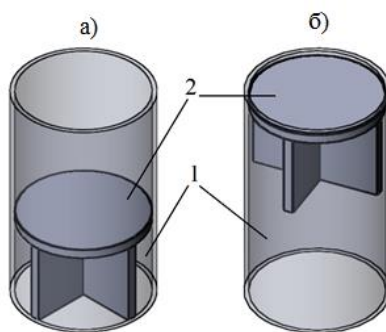


Рисунок 5.1 – а) форма с выталкивателем в нижнем положении, б) форма с выталкивателем в верхнем положении, где 1 – корпус цилиндрической формы, 2 – выталкиватель

При изготовлении образца адгезионного соединения «стоматологический материал – конструкционный материал протеза» или «твердые ткани зуба – стоматологический материал

– конструкционный материал протеза» в центр подготовленного, как указано выше, элемента образца наносят достаточное количество замешанного стоматологического материала. Образец с цементом помещают на основание нагрузочного устройства, накрывают вторым элементом образца и перпендикулярно к его центру не позднее, чем за 10 с до окончания рабочего времени цемента, указанного в инструкции изготовителя, прикладывают нагрузку 150 ± 2 Н при помощи разработанных и запатентованных нагружающего устройства [184] и основания для него [185]. Цемент должен полностью заполнить пространство между элементами образца. Излишки цемента необходимо удалить марлевым тампоном.

Особенностью нагружающего устройства является то, что оно содержит подвижную прижимную часть в виде усеченного цилиндра (рисунок 5.2) и подвижное основание (рисунок 5.3), в конструкцию которого входит самоцентрирующийся шариковый подшипник, предназначенные для компенсации перекосов из-за непараллельности элементов образца, что обеспечивает равномерное распределение стоматологического цемента между ними и образование пленки одинаковой толщины по всей площади [176].

Через 15 минут после начала приложения нагрузки образец удаляют из нагружающего устройства и опускают его в сосуд с дистиллированной водой и помещают в термостат при температуре $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ на $23 \pm 0,5$ ч. Готовят по 10 экземпляров каждого образца адгезионного соединения [176].

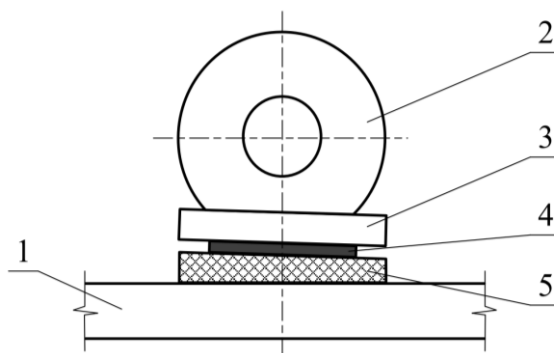


Рисунок 5.2 – Компенсация перекоса из-за непараллельности элементов образца, где 1) основание устройства нагружающего; 2) подвижная прижимная часть нагружающего устройства; 3) верхний элемент образца; 4) испытуемый стоматологический материал; 5) нижний элемент образца

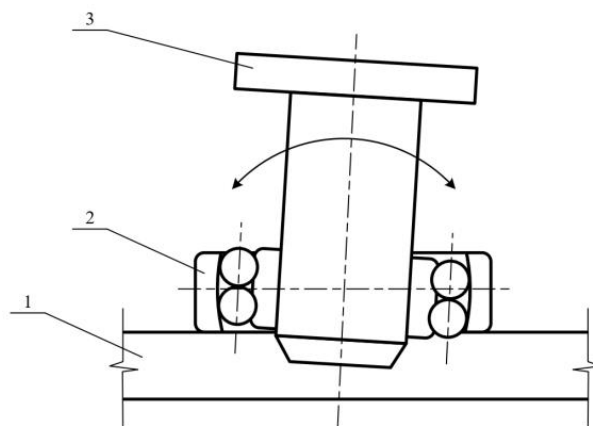


Рисунок 5.3 – Подвижное основание устройства нагружающего, где 1) корпус; 2) самоцентрирующийся (самоустанавливающийся) шариковый подшипник; 3) столик-вставка

Перед определением адгезии образцы необходимо извлечь из воды и удалить с них остатки влаги. После этого образец необходимо зафиксировать двумя винтовыми зажимами в отверстиях верхней части приспособления, закрепленном в верхнем зажиме испытательной машины. Параллельно ему в нижнем зажиме машины необходимо закрепить нижнюю часть приспособления, а ее конец округлой формы необходимо подвести к образцу, после чего требуется приложить нагрузку до полного разрушения адгезионного соединения при скорости движения траверсы 5 мм/мин.

Фиксируют значение нагрузки, при которой произошло разрушение образца, затем определяют адгезионную прочность соединения по формуле:

$$A_{сд} = \frac{F_{сд}}{S}, \quad (5.1)$$

где $F_{сд}$ – предельная нагрузка, при которой происходит разрушение соединения образца, Н;
 S – площадь поверхности, по которой происходит разрушение, мм [200].

Проводят статистическую обработку полученных результатов.

5.2 Применение метода определения адгезии стоматологических материалов

По вышеописанному способу проведено сравнительное исследование адгезии разработанного СЦ с четырьмя аналогами. Результаты представлены в таблице 5.1. Адгезия исследованных СЦ к диоксиду циркония составляет от 6,09 до 6,72 МПа, к КХС – от 7,81 до 11,78 МПа. Все исследованные СЦ обладают более высокой адгезией к конструкционным материалам, чем к дентину зуба (0,83 – 2,45 МПа). Разработанный СЦ по адгезии к диоксиду циркония, КХС и дентину зуба не уступает аналогам. Результаты исследований, проведенных при помощи разработанного метода, опубликованы в работах [201–202].

Таблица 5.1 – Адгезия СЦ

СЦ	Адгезия, МПа, к		
	КХС	диоксиду циркония	дентину зуба
Разработанный СЦ	11,70±0,55	6,67±0,68	2,19±0,26
«Цемион-Ф»	11,67±0,31	6,66±0,61	1,29±0,20
«Fuji I»	10,53±0,79	6,38±0,96	2,45±0,32
«Ketac Cem Easymix»	7,81±0,65	6,09±0,49	0,83±0,08

5.3 Выводы

1. Разработан и запатентован метод определения адгезии стоматологических материалов к конструкционным материалам зубных протезов и твердым тканям зуба [172], воспроизводящий процесс фиксации протеза на зуб, при котором малое количество материала после приложения нагрузки распределяется между зубом и протезом в виде тонкой пленки (не более 50 мкм). Разработанный метод характеризуется более низким коэффициентом вариации (до 20%) по сравнению с известными методами (до 50%).

2. Также разработаны и запатентованы устройства, обеспечивающие равномерное распределение испытуемого материала при пробоподготовке – нагружающее устройство, содержащее подвижную прижимную часть [184], и подвижное основание устройства нагружающего [185].

3. Определена адгезия разработанного СЦ к диоксиду циркония (6,67 МПа), кобальтохромовому сплаву (11,70 МПа) и дентину зуба (2,19 МПа). По данному показателю он не уступает аналогам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования:

1. Установлен характер влияния интенсификаторов на кинетику измельчения стекла системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$, заключающийся в повышении удельной поверхности с 5076 до 5244, 5669 и 5578 $\text{см}^2/\text{г}$ в присутствии 0,05 масс.% интенсификаторов на основе полипропиленгликоля и глицерина, на основе изопропаноламина, на основе этаноламина и этиленгликоля соответственно.

Установлены закономерности влияния интенсификаторов на распределение активных центров и их суммарное содержание при измельчении стекла системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$, заключающийся в повышении суммарного содержания активных центров с 1,69 до 2,29 и 2,88 $\text{ммоль}/\text{см}^2$ в присутствии интенсификаторов на основе полипропиленгликоля и глицерина и на основе изопропаноламина, его снижении до 1,08 $\text{ммоль}/\text{см}^2$ в присутствии интенсификатора на основе этаноламина и этиленгликоля. В присутствии интенсификаторов наблюдается снижение содержания активных центров с $\text{pK}_{\text{ах}}=12,8$ и рост количества центров с $\text{pK}_{\text{ах}} = - 0,3, 1,2$, а также 4,1 и 8,0 для образцов, полученных при помоле с интенсификаторами на основе полипропиленгликоля и глицерина и на основе изопропаноламина. Интенсификатор на основе этаноламина и этиленгликоля способствует блокированию большей части Бренстедовских кислотных ($\text{pK}_{\text{а}}=4,1$) и основных ($\text{pK}_{\text{а}}=8$ и 8,8).

2. Установлен характер влияния концентрации интенсификатора на основе этаноламина и этиленгликоля на кинетику измельчения стекла системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$, заключающийся в возрастании величины удельной поверхности в присутствии 0,05 и 0,1 масс.% интенсификатора и отсутствии дальнейшего возрастания удельной поверхности при повышении концентрации до 0,2 масс.%.

Установлен характер влияния концентрации интенсификатора на основе этаноламина и этиленгликоля на распределение активных центров и их суммарное содержание при измельчении стекла системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$, заключающийся в снижении суммарного содержания активных центров с 1,74 до 1,16 и 1,70 $\text{ммоль}/\text{см}^2$ в присутствии 0,05 и 0,1 масс.% интенсификатора соответственно и его повышении до 1,82 $\text{ммоль}/\text{см}^2$ при концентрации интенсификатора 0,2 масс.%.

3. Установлен характер влияния соотношения твердой и жидкой фазы на функциональные характеристики стеклополиалкенадного цемента, заключающийся в снижении рабочего времени от 6 до 1 минуты и времени твердения от 8 до 3,5 минут в диапазоне соотношения твердой и жидкой фазы от 1,3/1 до 2,9/1, а также повышении прочности при

сжатии от 81 до 136 МПа в диапазоне соотношения твердой и жидкой фазы от 1,3/1 до 2,3/1 и отсутствии дальнейшего ее повышения до соотношения 2,9/1.

4. Разработана технология рентгеноконтрастного (эквивалентно 2 мм алюминия) стеклополиалкенадного цемента трех цветов по стоматологической шкале VITA с прочностью 136 МПа и временем твердения 4,5 мин при применении для пломбирования, с прочностью 111 МПа, толщиной пленки 24 мкм и временем твердения 5,5 мин при применении для фиксации, что удовлетворяет требованиям ГОСТ 31578-2012.

5. Разработан и запатентован метод определения адгезии стоматологических материалов к конструкционным материалам зубных протезов и твердым тканям зуба, воспроизводящий процесс фиксации протеза на зуб, при котором малое количество материала после приложения нагрузки распределяется между зубом и протезом в виде тонкой пленки (не более 50 мкм).

Разработано и запатентовано два устройства, обеспечивающих равномерное распределение испытуемого стоматологического материала при пробоподготовке при определении адгезии – нагружающее устройство, и основание нагружающего устройства.

6. Разработаны и запатентованы технологические решения подготовки шихты и составы стекла системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$ с массовым содержанием фтора до 17 %, светопропусканием выше 85% и коэффициентом преломления $\sim 1,50$.

Технология стекла внедрена в производство ООО «Кристалл» (г. Санкт-Петербург). Технология СЦ внедрена в производство АО «ОЭЗ «ВладМиВа» (г. Белгород). Разработаны технологические регламенты. Метод определения адгезии стоматологических материалов внедрен в ФГБУ НМИЦ «ЦНИИСиЧЛХ» Минздрава России (г. Москва). СЦ получил высокую оценку врачей-стоматологов.

Теоретические и практические результаты диссертационной работы могут быть **рекомендованы** для внедрения на предприятиях РФ по производству стоматологических материалов.

Перспективы дальнейших исследований целесообразно рассматривать в направлении расширения номенклатуры импортозамещающих стоматологических материалов на основе алюмосиликатного стекла.

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

КХС – кобальт-хромовый сплав

ПАК – полиакриловая кислота

СЦ – стеклополиалкенатный (стеклоиономерный) цемент

ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

FTIR – инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Craig's Restorative Dental Materials. 14th Edition / R.L. Sakaguchi, J. Ferracane, J.M. Powers. – Elsevier, 2018. – 340 p.
2. Materials used in Dentistry. Second Edition / S. Mahalaxmi. – Wolters Kluwer, 2018. – 944 p.
3. Hill, R.G. Some structural aspects of glasses used in ionomer cements / R.G. Hill, A.D. Wilson // Glass Technol. – 1988. – Vol. 29. – P. 150–188.
4. Основы стоматологического материаловедения / Р. Нурт. – 2-е изд. – Edinburgh: Mosby. М.: КМК-Инвест, 2002. – 304 с.
5. Springer Handbook of Glass / J.D. Musgraves, J. Hu, L. Calvez. – Springer, 2019. – 1877 p.
6. Каримова, К.Х. Особенности синтеза стекол, используемых в качестве наполнителей в стеклоиономерных цементах для стоматологии / К.Х. Каримова, В.И. Савинков, В.Н. Сигаев // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33. – № 4 (214). – С. 89–91.
7. Wood, D. Glass ceramic approach to controlling the properties of a glass-ionomer bone cement / D. Wood, R. Hill // Biomaterials. – 1991. – Vol.12. – P. 164–70.
8. Яценко, Е.А. Научные основы ресурсосберегающей технологии однослойных стеклокомпозиционных функциональных покрытий для металлов: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.11 / Яценко Елена Альфредовна. – Санкт-Петербург, 2012. – 352 с.
9. Казьмина, О.В. Химическая технология стекла и ситаллов: учебное пособие / О.В. Казьмина, Э.Н. Беломестнова, А.А. Дитц; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 170 с.
10. Clifford, A. The crystallisation of glasses from the ternary $\text{CaF}_2\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-P}_2\text{O}_5$ system 8 / A. Clifford, R. G. Hill, M. R. Towler, D. J. Wood // J. Mater. Sci. – 2001. – Vol. 36. – P. 3955–3961.
11. Орлова, М. П. Ускорители варки – мощное средство повышения производительности стекловаренных печей / М. П. Орлова, В. В. Поляк, И. Д. Тыкачинский // Стекло и керамика. – 1957. – № 9. – С. 1–4.
12. Спиридонов, А. С. Применение кремнефтористого натрия для ускорения варки стекла / А. С. Спиридонов, В. В. Вельмина // Стекло и керамика. – 1957. – № 9. – С. 4–5.
13. Hirayama, C. The effect of fluorine and chlorine substitution on the viscosity and fining of soda-lime and a potassium-barium silicate glasses / C. Hirayama, F. E. Camp // Glass Technol. – 1969. – Vol. 10. – P. 123–127.
14. Гольцман, Б. М. Анализ влияния боратных и фторидных плавней на спекание силикатного сырья / Б. М. Гольцман, Е. А. Яценко, Ю. А. Бостанов [и др.] // Стекло и керамика. – 2024. – Т. 97, № 3. – С. 37–43.
15. Химия стекла / А. А. Аппен. – Л.: Химия, 1970. – 351 с.

16. Охотин, М. В. К вопросу о влиянии добавок окиси натрия и фтора на вязкость высокоглиноземистых малощелочных и бесщелочных стекол / М. В. Охотин, Т. Д. Андрюхина // Тр. ВНИИС. – 1957. – Вып. 32. – С. 42–46.
17. Солинов, Ф. Г. Влияние добавок фтора и эквимолекулярной замены окиси натрия окисью калия на вязкость стекла алюмомагнезимального состава / Ф. Г. Солинов, В. М. Будов, Ю. Д. Кручинин // Тр. инст. стекла. – 1968. – № 1. – С. 119–124.
18. Павлушкин, Н. М. Влияние фтора на вязкость ряда шлаковых стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / Н.М. Павлушкин, П.Д. Саркисов, Б.М. Гуревич // Тр. МХТИ им. Менделеева. – 1969. – Вып. 63. Силикаты. – С. 62–66.
19. Griffin, S.G. Influence of glass composition on the properties of glass polyalkenoate cements. Part IV: influence of fluorine content / S.G. Griffin, R.G. Hill // Biomaterials. – 2000. – Vol. 21. – P. 693–698.
20. Применение дифференциального термического анализа в химии цементов / В.С. Рамачандран. – М.: Стройиздат, 1977. – 408 с.
21. Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла / Г.М. Бартенев. – М.: Стройиздат, 1974. – 240 с.
22. Бессмертный, В.С. Научные основы формирования потребительских свойств изделий из керамики и стекла, обработанных факелом низкотемпературной плазмы: дис. ... д-ра техн. наук: 05.19.08 / Бессмертный Василий Степанович. – Белгород, 2004. – 381 с.
23. Немилов, С.В. Научные основы материаловедения стекол: Учебное пособие. – СПб.: Издательство «Лань», 2018. – 360 с.
24. Киприанов, А. А. Оксигалогенидные силикатные стекла / А.А. Киприанов, Н.Г. Карпухина // Физ. и хим. стекла. – 2006. – Т. 32. № 1. – С. 3–40.
25. Menning, M. Influence of fluorine on structure and physical properties of $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ glasses / M. Menning, M. Riedling, H. Schmidt, D. Hoebbel // Glastech. Ber. Glass Sci. Technol. – 1995. – Vol. 68. – P. 116–121.
26. Бужинский, И. М. Исследование изменения оптических постоянных в системе $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{F}$ // Оптико-механ. пром. – 1963. – № 1. – С. 2–5.
27. Электрическая варка стекла: монография / Н.И. Минько, В.С. Бессмертный, В.В. Калатози. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2016. – 316 с.
28. Button, D. P. Insights into structure of alkali borate glasses / D. P. Button, R. P. Tandon, C. King [et al.] // J. Non-Crystalline Solids. – 1982. – Vol. 49. – P. 129–142.
29. Müller, W. Enhancement of lithium conduction in borate glasses by chloride: an effect of network dilation or bonding strength variation? / W. Müller, D. Kruschke, M. Torge [et al.] // Solid State Ionics. – 1987. – Vol. 23. – P. 227–237.

30. Киприанов, А. А. Исследования свойств оксогалогенидных электродных стекол / А. А. Киприанов, Н. Г. Карпухина // Межвуз. сб. «Ионный обмен и ионометрия». СПб: Издательство СПбГУ. – 1999. – С. 178–196.
31. Киприанов, А. А. Роль галогенов в формировании катионной селективности щелочно-силикатных стекол / А. А. Киприанов, П. В. Черепанов // Труды III научной сессии УНЦХ СПбГУ. СПб. – 2004. – С. 102–103.
32. Fleming, J. W. Refractive index dispersion and related properties in fluorine doped silica / J. W. Fleming, D. L. Wood // Appl. Opt. – 1983. – Vol. 22. – P. 3102–3105.
33. Ogai, M. Development and performance of fully fluorine-doped single-mode fibers / M. Ogai, A. Iino, K. Matsubara // J. Light. Technol. – 1988. – Vol. 6. – P. 1455–1461.
34. Lucas, J. Fluorine in optics / J. Lucas, F. Smektala, J. L. Adam // J. Fluor. Chem. – 2002. – Vol. 114. – P. 113–118.
35. Zeng, Q. Fluoride sites in aluminosilicate glasses: High-resolution ^{19}F NMR results / Q. Zeng, J.F. Stebbins // Amer. Mineral. – 2000. – Vol. 85. – P. 863–867.
36. Glass-Ionomers in Dentistry / S.K. Sidhu – UK: Springer, 2016. – 162 p.
37. Glass ionomers: the next generation / P.R. Hunt. – Philadelphia: International Symposia in Dentistry, 1994. – P. 241–248.
38. Billington, R.W. Kinetics of fluoride release from zinc oxide-based cements / R.W. Billington, P.C. Hadley, P.C. Williams, G.J. Pearson [et al.] // Biomaterials. – 2001. – Vol. 22. – P. 2507–13.
39. Shahid, S. Glass ionomer cements: Effect of strontium substitution on esthetics, radiopacity and fluoride release / S. Shahid, U. Hassan, R.W. Billington // Dent. Mater. – 2014. – Vol. 30. – P. 308–313.
40. Kim, D.A. Biological and mechanical properties of an experimental glass-ionomer cement modified by partial replacement of CaO with MgO or ZnO / D.A. Kim, H. Abo-Mosallam, H.Y. Lee [et al.] // Journal of applied oral science : revista FOB. – 2015. – Vol. 23. – P. 369–375.
41. The Chemistry of Medical and Dental Materials. Edition 2 / J.W. Nicholson – UK: Royal Society of Chemistry, 2020. – 272 p.
42. Basic Dental Materials. II Edition / J.J. Manappallil – India: Jaypee Brothers Medical Publishers (P) Ltd, 2003. – 446 p.
43. **Романенко, А.А.** Композиционные материалы на основе алюмофторсиликатного стекла / **А.А. Романенко**, А.А. Бузов, В.П. Чуев [и др.] // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2022. – Т. 7. – № 9. – С. 77–87.
44. An Atlas of Glass-Ionomer Cements: A Clinician's Guide / Mount G.J. – London: Martin Dunitz, 2003. – 224 p.

45. Hill, R. Trimethylsilylation analysis of the silicate structure of fluoro-alumino-silicate glasses and the structural role of fluorine / R. Hill, D. Wood, M. Thomas // J. Mater. Sci. – 1999. – V. 34. – P. 1767–1774.
46. Kohn, S. C. NMR evidence for five- and six-coordinated aluminum fluoride complexes in F-bearing aluminosilicate glasses / S. C. Kohn, R. Dupree, M. G. Mortuza, C. M. B. Henderson // Amer. Mineral. – 1991. – V. 76. – P. 309–312.
47. Xie, D. Mechanical properties and microstructures of glass-ionomer cements / D. Xie, W.A. Brantley, B.M. Culbertson, G. Wang // Dental Materials. – 2000. – Vol. 6. – P. 129–138.
48. Материаловедение в стоматологии / А.И. Рыбаков. – М.: Медицина, 1984. – С. 311–313.
49. Кобзева, К.А. Стеклоиономерные цементы в работе врача стоматолога / К.А. Кобзева, Д.А. Легусова, М.Е. Панченко [и др.] // Глобальные вызовы развития естественных и технических наук: сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции. Белгород: ООО Агентство перспективных научных исследований (АПНИ). – 2018. – С. 92–94.
50. Болдырев В.В., Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – № 3. – С. 203–216.
51. Активация минералов при измельчении / В.И. Молчанов, О.Г. Селезнева, Е.Н. Жирнов – М.: Недра, 1988. – 208 с.
52. Шелаева, Т. Б. Механохимическая активация стекольной шихты: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / Шелаева Татьяна Борисовна. – Москва, 2015. – 133 с.
53. Механические методы активации химических процессов – 2-е изд. перераб. и доп. / Е.Г. Аввакумов – Новосибирск: Наука, 1986. – 305 с.
54. Физика измельчения / Г.С. Ходаков – М.: Наука, 1972. – 307 с.
55. Пигменты. Введение в физическую химию пигментов / Д. Паттерсон. – Л.: Химия, 1971. – 172 с.
56. Керамические пигменты. 2-е изд. Перераб. и доп. / Г.Н. Масленникова, И.В. Пищ – М.: ООО РИФ «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ», 2009. – 224 с.
57. Palmer, G. Chlorhexidine release from an experimental glass ionomer cement / G. Palmer, F. Jones, R. Billington, G. Pearson // Biomaterials. – 2004. – Vol. 25 – P. 5423–31.
58. Gu, Y.W. Effects of incorporation of HA/ZrO₂ into glass ionomer cement (GIC) / Y.W. Gu, A.U. Yap, P. Cheang, K.A. Khor // Biomaterials. – 2005. – Vol. 26. – P. 713–720.
59. Gu, Y.W. Zirconia-glass ionomer cement – A potential substitute for miracle mix / Y.W. Gu, A.U. Yap, P. Cheang, K.A. Khor // Scr Mater. – 2005. – Vol. 52. – P. 113–116.

60. Zoergiebel, J. Evaluation of a conventional glass ionomer cement with new zinc formulation: effect of coating, aging and storage agents / J. Zoergiebel, N. Ilie // Clin Oral Investig. – 2013. – Vol. 17. – P. 619–626
61. Boyd, D. The processing, mechanical properties and bioactivity of zinc based glass ionomer cements / D. Boyd, M.R. Towler // J Mater Sci Mater Med. – 2005. – Vol. 16. – P. 843–850.
62. Deb, S. The effect of strontium oxide in glass-ionomer cements / S. Deb, J.W. Nicholson // J Mater Sci Mater Med. – 1999. – Vol. 10. – P. 471–474.
63. Lohbauer, U. Reactive fibre reinforced glass ionomer cements / U. Lohbauer, J. Walker, S. Nikolaenko [et al.] // Biomaterials. – 2003. – Vol. 24. – P. 2901–2907.
64. Kerby, R.E. Physical properties of stainless-steel and silver-reinforced glass-ionomer cements / R.E. Kerby, R.F. Bleiholder // J Dent Res. – 1991. – Vol. 70. – P. 1358–1361.
65. Tjandrawinata, R. Effect of adding spherical silica filler on physico-mechanical properties of resin modified glass-ionomer cement / R. Tjandrawinata, M. Irie, Y. Yoshida, K. Suzuki // Dent Mater J. – 2004. – Vol. 23. – P. 146–154.
66. Патент № 2438645 Российская Федерация, МПК А61К 6/02 (2006.01), В82У 5/00 (2011.01). Стеклоиономерный цемент с добавлением наночастиц кремния : № 2010108567/15 : заявл. 09.03.2010 : опубл. : 10.01.2012 / Каливраджиян Э.С., Кашкаров В.М., Гаврилова Ж.В., Чиркова Н.В., Манеляк П.И., Крючков М.А., Леньшин А.С., Голощапов Д.Л. – 6 с.
67. Crisp, S. Glass ionomer cement formulations. II. The synthesis of novel polycarboxylic acids / S. Crisp, B.E. Kent, B.G. Lewis, A.J. Ferner, A.D. Wilson // J. Dent. Res. – 1980. – Vol. 59. – P. 1055–1063.
68. Патент № 4016124 США. C08K 3/40. Cements comprising acrylic and itaconic acid copolymers and fluoroaluminosilicate glass powder / S. Crisp, A.D. Wilson. опубл. 04.05.1977.
69. Crisp, S. Gelation of polyacrylic acid aqueous solutions and the measurement of viscosity / S. Crisp, B.G. Lewis, A.D. Wilson // Journal of Dental Research. – 1975. – Vol. 54. – P. 1173–1175.
70. Nicholson, J.W. Chemistry of glass-ionomer cements: A review / J.W. Nicholson // Biomaterials. – 1998. – Vol. 19. – P. 485–494.
71. Стеклоиономерные цементы в стоматологии / Н.В. Биденко – Киев: Книга плюс, 1999. – 120 с.
72. Ellis, J. Polyphosphonate cements: A new class of dental materials / J. Ellis, A.D. Wilson // J. Mater. Sci. Lett. – 1990. – Vol. 9. – P. 1058–1060.
73. Nicholson, J.W. Glass-ionomer cements for clinical dentistry / J.W. Nicholson // Mater. Technol. – 2010. – Vol. 25. – P. 8–13.

74. Wilson, A.D. Characterisation of glass-ionomer cements 4; effects of molecular weight on physical properties / A.D. Wilson, S. Crisp, G. Abel // *Journal of Dentistry*. – 1977. – Vol. 5. – P. 117–120.
75. Hill, R.G. The influence of poly(acrylic acid) molecular weight on the fracture toughness of glass-ionomer cements / R.G. Hill, A.D. Wilson, C.P. Warrens // *Journal of Materials Science*. – 1989. – Vol. 24. – P. 363–371.
76. Wilson, A.D. The influence of poly(acrylic acid) molecular weight on some properties of glass-ionomer cement / A.D. Wilson, R.G. Hill, C.P. Warrens, B.G. Lewis // *Journal of Dental Research*. – 1989. – Vol. 68. – P. 89–94.
77. McLean, J.W. Development and use of water-hardening glass-ionomer luting cements / J.W. McLean, A.D. Wilson, H.J. Prosser // *Journal of Prosthetic Dentistry*. – 1984. – Vol. 52. – P. 175–181.
78. Khoroushi, M. The effect of pre-warming and delayed irradiation on marginal integrity of a resin-modified glass-ionomer / M. Khoroushi, T. Mansoori-Karvandi, S. Hadi // *Gen Dent*. – 2012. – Vol. 60. – № 6. P. e383–388.
79. Wilson, A.D. Reaction in glass ionomer cements: IV. Effects of chelating comonomers on setting behaviors / A.D. Wilson, S. Crisp, A.J. Ferner // *Journal of Dental Research*. – 1976. – Vol. 55. – № 3. – P. 489–495.
80. Crisp, S. Properties of improved glass-ionomer cement formulations / S. Crisp, A.J. Ferner, B.G. Lewis, A.D. Wilson // *Journal of Dentistry*. – 1975. – Vol. 3. – P. 125–130.
81. Crisp, S. Characterization of glass-ionomer cements. 5. The effect of the tartaric acid concentration in the liquid component / S. Crisp, B.G. Lewis, A.D. Wilson // *J. Dent*. – 1979. – Vol. 7. – P. 304–312.
82. Nicholson, J.W. Fourier transform infrared spectroscopic study of the role of tartaric acid in glass-ionomer dental cements / J.W. Nicholson, P.J. Brookman, O.M. Lacy, A.D. Wilson // *J. Dent. Res.* – 1988. – Vol. 67. – № 12. – P. 1451–1454.
83. *Polymeric Dental Materials* / M. Braden, R. L. Clarke, J. Nicholson [et al.] – Germany: Springer, 2012. – 124 p.
84. Патент № 2788989 Российская Федерация, МПК A61K 6/35 (2020.01), A61K 6/70 (2020.01), A61K 6/816 (2020.01), A61K 6/889 (2020.01), B82Y 30/00 (2011.01). Стеклоиономерный цемент для фиксации несъемных зубных протезов: № 2021137205 : заявл. 15.12.2021 : опубл. : 26.01.2023 / Воробьева Ю.Б., Ермолович А.Л., Ковалевский А.М. – 11 с.
85. Mitra, S.B. Adhesion to dentin and physical properties of a light-cured glass-ionomer liner/base / S.B. Mitra // *J. Dent. Res.* – 1991. – Vol. 70. – P. 72–74.
86. Nagaraja, U.P. Glass ionomer cement: The different generations / U.P. Nagaraja, G. Kishore // *Trends Biomater Artif Organs*. – 2005. – Vol. 18. – P. 158–165.

87. Aboush, Y.E.Y. The effect of poly(acrylic acid) cleanser on the adhesion of a glass polyalkenoate cement to enamel and dentine / Y.E.Y. Aboush, C.B.G. Jenkins // *J Dent.* – 1987. – Vol. 15. – P. 147–152.
88. Crisp, S. Reactions in glass-ionomer cements: II. An infrared spectroscopic study / S. Crisp, M.A. Pringuer, D. Wardleworth, A.D. Wilson // *J. Dent. Res.* – 1974. – Vol. 53. – № 6. – P. 1414–1419.
89. Oelkers, E.H. The effect of aluminum, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions / E.H. Oelkers, J. Schott, J-L. Devidal // *Geochim Cosmochim Acta.* – 1994. – Vol. 58. – P. 2011–2024.
90. Matsuya, S. IR and NMR analyses of hardening and maturation of glass-ionomer cement / S. Matsuya, T. Maeda, M. Ohta // *J Dental Res.* – 1996. – Vol. 75. – P. 1920–1927.
91. Pires, R. Stray-field imaging and multinuclear magnetic resonance spectroscopy studies on the setting of a commercial glass-ionomer cement / R. Pires, T.G. Nunes, I. Abrahams [et al.] // *J Mater Sci-Mater Med.* – 2004. – Vol. 15. – P. 201–208.
92. Criscenti, L.J. Theoretical and ²⁷Al CPMAS NMR investigation of aluminum coordination changes during aluminosilicate dissolution / L.J. Criscenti, S.L. Brantley, K.T. Mueller [et al.] // *Geochim Cosmochim Acta.* – 2005. – Vol. 69. – P. 2205–2220.
93. Stamboulis, A. MAS-NMR spectroscopy studies in the setting reaction of glass ionomer cements / A. Stamboulis, S. Matsuya, R.G. Hill [et al.] // *J Dent.* – 2006. – Vol. 34 – P. 574–581.
94. Zainuddin, N. A long-term study on the setting reaction of glass ionomer cements by ²⁷Al MAS-NMR spectroscopy / N. Zainuddin, N. Karpukhina, R.G. Hill, R.V. Law // *Dental Materials.* – 2009. – Vol. 25. – P. 290–295.
95. Stebbins, J.F. Quantification of five- and six-coordinated aluminum ions in aluminosilicate and fluoride-containing glasses by high-field, high-resolution Al-27 NMR / J.F. Stebbins, S. Kroeker, S.K. Lee, T.J. Kiczinski // *J Non-Cryst Solids.* – 2000. – Vol. 275. – P. 1–6.
96. Yelamanchili, A. Network competition in a resin-modified glass-ionomer cement / A. Yelamanchili, B.W. Darvell // *Dent. Mater.* – 2008. – Vol. 24. – P. 1065–1069.
97. *Polymeric Materials Encyclopedia, Twelve Volume Set* / J.C. Salamone – USA: CRC Press, 1996. – 9600 p.
98. Berzins, D.W. Resin-modified glass-ionomer setting reaction competition / D.W. Berzins, S. Abey, M.C. Costache // *J. Dent. Res.* – 2010. – Vol. 89. – P. 82–86.
99. ГОСТ 31578–2012. Цементы стоматологические на водной основе. Технические требования. Методы испытаний. – Москва: Стандартинформ, 2013. – 40 с.

100. Higgs, W.J. Evaluating acrylic and glass-ionomer cement strength using the biaxial flexure test / W.J. Higgs, P. Lucksanasombool, R.J.E.D. Higgs, M.V. Swain // *Biomaterials* . – 2001. – Vol. 22. – P. 1583–1590.
101. Aboush, Y.E.Y. An evaluation of the bonding of glass-ionomer restoratives to dentine and enamel / Y.E.Y. Aboush, C.B.G. Jenkins // *Br Dent J*. – 1986. – Vol. 161. – P. 179–184.
102. Lin, A. Studies on the adhesion of glass-ionomer cements to dentine / A. Lin, N.S. McIntyre, R.D. Davidson // *J. Dent. Res.* – 1992. – Vol. 71. – P. 1836–1841.
103. Akinmade, A. Adhesion of glasspolyalkenoate cement to collagen / A. Akinmade // *J. Dent. Res. Special Issue* – 1994. – P. 181.
104. Mount, G.J. Adhesion of glass ionomer cement in the clinical environment / G.J. Mount // *Oper Dent*. – 1991. – Vol. 16. – P. 141–148.
105. Гуринова, Е. С. Полимерные материалы в стоматологии : методическое пособие по биоорганической химии для студентов 1 курса стоматологического факультета / Е. С. Гуринова, Т. Н. Соколова. Витебск: ВГМУ, 2002. – С.40–44.
106. Wilson, A.D. Alumino-silicate polyacrylic acid cement / A.D. Wilson // *Brit. Polym. J.* – 1974. – Vol. 6. – P. 165–179.
107. Yoshida, Y. Evidence of chemical bonding at biomaterial-hard tissue interfaces / Y. Yoshida, B. Van Meerbeek, Y. Nakayama [et al.] // *J. Dent. Res.* – 2000. – 79. – P. 709–714.
108. Fukada, R. Bonding efficacy of polyakenoic acids to hydroxyapatite, enamel and dentin / R. Fukada, Y. Yoshida, Y. Nakayama [et al.] // *Biomaterials*. – 2003. – Vol. 24. – P. 1861–1867.
109. Hien-Chi, N. Chemical exchange between glass-ionomer restorations and residual carious dentine in permanent molars: An in vivo study / N. Hien-Chi, G. Mount, J. McIntyre [et al.] // *J. Dent.* – 2006. – Vol. 34. – P. 608–613.
110. Ferrari, M. Interdiffusion of a traditional glass-ionomer cement into conditioned dentin / M. Ferrari, C.L. Davidson // *Am J. Dent.* – 1998. – Vol. 10. – P. 295–297.
111. Geiger, S.B. Fluoridated carbonatoapatite in the intermediate layer between glass-ionomer and dentine / S.B. Geiger, S. Weiner // *Dent Mater.* – 1993. – Vol. 9. – P. 33–6.
112. Ngo, H. A study of glass-ionomer cement and its interface with the enamel and dentin using a low-temperature, high resolution scanning electron microscope technique / H. Ngo, G.J. Mount, M.C. Peters // *Quint. Int.* – 1997. – Vol. 28. – P. 63–69.
113. Beech, D.R. Improvement in the adhesion of polyacrylate cements to human dentine / D.R. Beech // *Brit. Dent. J.* – 1973. – Vol. 135. – P. 442–445.
114. Powis, D.R.; Folleras, T.; Merson, S.A.; Wilson, A.D. Improved adhesion of a glass ionomer cement to dentin and enamel / D.R. Powis, T. Folleras, S.A. Merson, A.D. Wilson // *J. Dent. Res.* – 1982. – Vol. 61. – P. 1416–1422.

115. Van Meerbeek, B. Glass-ionomer adhesion: The mechanisms at the interface / B. Van Meerbeek, Y. Yoshida, S. Inoue [et al.] // J. Dent. – 2006. – Vol. 34. – P. 615–617.
116. Sidhu, S.K. A review of glass-ionomer cements for clinical dentistry / S.K. Sidhu, J.W. Nicholson // J Funct Biomater. – 2016. – Vol. 7. – P. 16.
117. Khoroushi, M. A review of glass-ionomers: from conventional glass-ionomer to bioactive glass-ionomer / M. Khoroushi, F. Keshani // Dent Res J. – 2013. – Vol. 10. – P. 411–420.
118. M.D. Fairchild. Color Appearance Models. Second Edition. England: John Wiley and Sons. 2005. 408 p.
119. ГОСТ 31578-2012. Цементы стоматологические на водной основе. Технические требования. Методы испытаний. – М.: Стандартинформ, 2013. – 37 с.
120. Государственная фармакопея Российской Федерации XV издания. ОФС.1.2.1.0002. Инструментальные методы определения цветности жидкостей.
121. Терехова, Т.Н. Оценка цвета и прозрачности ряда стеклоиономерных цементов врачами-стоматологами / Т.Н. Терехова, А.В. Бутвиловский // Достижения фундаментальной, клинической медицины и фармации: материалы 75-ой научной сессии ВГМУ. Витебск: ВГМУ. – 2020. – С. 164–166.
122. Earl, M.S.A. Effect of varnishes and other surface treatments on water movement across the glass-ionomer cement surface. II. / M.S.A. Earl, G.J. Mount, W.R. Hume // Aust. Dent. J. – 1989. – Vol. 34. – P. 326–329.
123. Forsten, L. Fluoride release from a glass ionomer cement / L. Forsten // Scand J Dent Res. – 1977. – Vol. 85. – P. 503–504.
124. Forsten, L. Short- and long-term fluoride release from glass ionomers / L. Forsten // Scand. J. Dent. Res. – 1991. – Vol. 99. – P. 241–245.
125. De Witte, A.M. Fluoride release profiles of mature restorative glass ionomer cements after fluoride application / A.M. De Witte, E.A. De Maeyer, R.M.H. Verbeeck, L.C. Martens // Biomaterials. – 2000. – Vol. 21. – P. 475–482.
126. De Moor, R.G.J. Fluoride release profiles of restorative glass ionomer formulations / R.G.J. De Moor, R.M.H. Verbeeck, E.A.P. De Maeyer // Dent. Mater. – 1996. – Vol.12. – P. 88–95.
127. Биденко, Н. В. Стеклоиономерные материалы и их применение в стоматологии / Н. В. Биденко. Минск : Книга плюс, 2003. – 144 с.
128. Guida, A. Fluoride release from model glass ionomer cements / A. Guida, R. Hill, M. Towler, S. Eramo // Journal of materials science. Materials in medicine. – 2002. – Vol. 13. – P. 645–649.
129. Nicholson, J.W. The long term interaction of dental cements with lactic acid solutions / J.W. Nicholson, B. Czarnecka, H. Limanowska-Shaw // J. Mater. Sci. Mater. Med. – 1999. – Vol. 10. – P. 449–452.

130. Jackson, G.E. The existence of AlF_4^- in aqueous solution and its relevance to phosphorylase reaction / G.E. Jackson // *Inorg. Chem. Acta.* – 1988. – Vol. 151. – P. 273–276.
131. Handbook of Water Analysis 2nd Edition / L.M.L. Nollet, L.S. P. De Gelder – USA: CRC Press, 2007. – P. 157–200.
132. Walls, A.W.G. Glass polyalkenoate (glass-ionomer) cements: A review / A.W.G. Walls // *J. Dent.* – 1986. – Vol. 14. – P. 231–246.
133. Creanor, S.L. Fluoride uptake and release characteristics of glass ionomer cements / S.L. Creanor, L.M.C. Carruthers, W.P. Saunders [et al.] // *Caries Res.* – 1994. – Vol. 28. – P. 322–328.
134. Gao, W. Fluoride release/uptake of conventional and resin-modified glass-ionomers and compomers / W. Gao, R.J. Smales // *J. Dent.* – 2001. – Vol. 29. – P. 301–306.
135. Billington, R.W. Effects of adding sodium and fluoride ions to glass ionomer on its interactions with sodium fluoride solution / R.W. Billington, P.C. Hadley, M.R. Towler [et al.] // *Biomaterials.* – 2000. – Vol. 21. – P. 377–383.
136. Arbabzadek-Zavareh, F. Recharge pattern of contemporary glass ionomer restoratives / F. Arbabzadek-Zavareh, T. Gibbs, I.A. Meyers [et al.] // *Dent. Res. J.* – 2012. – Vol. 9. – P. 139–145.
137. Lewis, S.M. Interaction of aluminium fluoride complexes derived from glass-ionomer cements with hydroxyapatite / S.M. Lewis, N.J. Coleman, S.E. Booth, J.W. Nicholson // *Ceram. Silik.* – 2013. – Vol. 57. – P. 196–200.
138. Purton, D.G. Artificial caries around restorations in roots / D.G. Purton, J.C. Rodda // *J Dent Res.* – 1988. – Vol. 67. – P. 817–821.
139. Mickenautsch, S. Therapeutic effect of glass-ionomers: An overview of evidence / S. Mickenautsch, G. Mount, V. Yengopal // *Aust Dent J.* – 2011. – Vol. 56. – P. 10–15.
140. Ngo, H.C. Chemical exchange between glass-ionomer restorations and residual carious dentine in permanent molars: An in vivo study / H.C. Ngo, G. Mount, J. Mc Intyre [et al.] // *J Dent.* – 2006. – Vol. 34. – P. 608–613.
141. Yli-Urpo, H. Compressive strength and surface characterization of glass ionomer cements modified by particles of bioactive glass / H. Yli-Urpo, L.V. Lassila, T. Närhi, P.K. Vallittu // *Dent Mater.* – 2005. – Vol. 21. – P. 201–209.
142. Choi, J.Y. Bioactive sol-gel glass added ionomer cement for the regeneration of tooth structure / J.Y. Choi, H.H. Lee, H.W. Kim // *J Mater Sci Mater Med.* – 2008. – Vol. 19. – P. 3287–3294.
143. Boaventura, J.M.C. Tissue response to experimental dental cements prepared from a modified power glass composition / J.M.C. Boaventura, M.J. Bertolini, G.C. Padovani [et al.] // *Dental Materials Journal.* – 2012. – Vol. 31. – P. 583–592.
144. Hitij, T. Radiopacity of dental restorative materials / T. Hitij, A. Fidler // *Clin Oral Investig.* – 2013. – Vol. 17. – P. 1167–1177.

145. Каливраджийян, Э.С. Стоматологическое материаловедение: учебник / Э.С. Каливраджийян, Е.А. Брагин, И.П. Рыжова [и др.] – Москва: ГЭОТАР-Медиа, 2019. – 560 с.
146. Цимбалистов, А.В. Предпосылки разработки и история применения стеклоиономерных цемента (обзор литературы) / А.В. Цимбалистов, Н.С. Тыщенко, А.В. Ямщинский // Стоматология славянских государств: сборник трудов X Международной научно-практической конференции. Белгород: ИД «Белгород» НИУ «БелГУ». – 2017. – С. 377–381.
147. Кузьминская, О.Ю. Стеклоиономерные цементы различных типов замешивания: вопросы эргономики / О.Ю. Кузьминская, Т.С. Степанова, Е.А. Малышева // Стоматология детского возраста и профилактика. – 2013. – Т. 12. – № 2 (45). – С. 14–17.
148. Лечебные и изолирующие прокладки в стоматологии / Н.Н. Костромская, О.Н. Глотова; Под ред. Г.И. Ронь. – М.: Медицинская книга, Н. Новгород: Изд-во НГМА, 2001. – С. 52–68.
149. Пропедевтическая стоматология: учебное пособие для аудиторной работы студентов 2 курса в 3 семестре обучающихся по специальности 060105 – «стоматология» / И.В. Орешкин, Ю.В. Мишнев. – Красноярск: типография КрасГМУ, 2009. – С. 64–68.
150. Современные материалы в стоматологии: учеб. пособие / А.И. Булгакова, И.В. Валеев, Ф.Р. Хисматуллина, Л.М. Хазиева, И.Р. Шафеев – Уфа: Изд-во ГБОУ ВПО БГМУ Минздрава России, 2014. – С.38–56.
151. Гаврилина, А.О. Применение стеклоиономерных цемента в клинике ортодонтии у детей / А.О. Гаврилина, Т.Г. Царёва, М.А. Ткачёва // Электронный сборник научных трудов "Здоровье и образование в XXI веке". – 2007. – Т. 9. – № 5. – С. 177–178.
152. Пропедевтика стоматологических заболеваний. Пропедевтика терапевтической стоматологии. Кариесология: пломбирование кариозных полостей: Учеб. пособие / под ред. С.Н. Гаражи. – Ставрополь: Изд-во СтГМУ, 2017. – 247 с.
153. Gurgan, S. Clinical performance of a glass ionomer restorative system: a 6-year evaluation / S. Gurgan, Z.B. Kutuk, E. Ergin [et al.] // Clin Oral Investig. – 2017. – Vol. 21. – P. 2335–2343.
154. Berg, J.H. Glass ionomer restorative cement systems: an update / J.H. Berg, T.P. Croll // Pediatr Dent. – 2015. – Vol. 37. – P. 116–24.
155. Петрук, А. А. Лечение и профилактика болезней твердых тканей зубов стеклоиономерными цементами (клинико-лабораторное исследование): специальность 14.01.14 «Стоматология» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата медицинских наук / Петрук Алла Александровна. – Минск, 2018. – 22 с.
156. Трансо, Т. Стеклоиономеры: оптимальный выбор для педиатрической стоматологии? / Т. Трансо, К. Дельфос, К. Левер [и др.] // Стоматология детского возраста и профилактика. – 2018. – Т. 17. – № 3 (66). – С. 28–34.

157. Ортопедическая стоматология. Материалы и технологии. Учеб. – 3-е изд., перераб. и доп. / А. И. Абдурахманов, О. Р. Курбанов. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2016. – С. 256–259.
158. Weintraub, J.A. The effectiveness of pit and fissure sealants / J.A. Weintraub // J. Public Health Dent. – 1989. – Vol. 49. – P. 317–330.
159. Kervanto-Seppala, S. Comparing the caries-preventive effect of two fissure sealing modalities in public health care: A single application of glass ionomer and a routine resin-based sealant programme. A randomized split-mouth clinical trial / S. Kervanto-Seppala, E. Lavonius, I. Pietila [et al.] // Int. J. Paediatr. Dent. – 2008. – 18. – P. 56–61.
160. Yengopal, V. Caries-preventive effect of glass ionomer and resin-based fissure sealants on permanent teeth: A meta analysis / V. Yengopal, S. Mickenautsch, A.C. Bezerra, S.C. Leal // J. Oral Sci. – 2009. – Vol. 51. – P. 373–382.
161. Маслак, Е.Е. Эффективность герметизации фиссур стеклоиономерным цементом в молочных и постоянных зубах у детей / Е.Е. Маслак, Н.В. Куюмджиди, Е.В. Алаторцева, А.В. Карасева // Волгоградский научно-медицинский журнал. – 2012. – № 3 (35). – С. 34–36.
162. Степанова, Т.С. Опыт применения классических стеклоиономерных цемента для инвазивной герметизации фиссур постоянных зубов у детей / Т.С. Степанова, О.Ю. Кузьминская // Стоматология детского возраста и профилактика. – 2015. – Т. 14. – № 2 (53). – С. 15–18.
163. Alirezaei, M. Glass ionomer cements as fissure sealing materials: yes or no?: A systematic review and meta-analysis / M. Alirezaei, A. Bagherian, A. Sarraf Shirazi // J Am Dent Assoc. – 2018. – Vol. 149. – 640-649.e9.
164. Мишутина, О.Л. Применение гибридного стеклоиономерного цемента в детской стоматологии / О.Л. Мишутина // Стоматология детского возраста и профилактика. – 2014. – Т. 13. – № 2 (49). – С. 32–35.
165. Smales, R.J. Two-year clinical performance of a resin-modified glass ionomer sealant / R.J. Smales, K.C. Wong // Am. J. Dent. – 1999. – Vol. 12. – P. 62–64.
166. Pameijer, C.H. Crown retention with three resin-modified glass ionomer luting cements / C.H. Pameijer // J. Am. Dent. Assoc. – 2012. – Vol. 143. – P. 1218–1222.
167. **Романенко, А.А.** Стеклообразные функциональные наполнители стеклоиономерных цемента в системе $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-F}$ / **А.А. Романенко**, Э.М. Зинина, В.И. Савинков, Н.Н. Клименко, Е.Д. Иванова, А.Л. Брусенцева, А.А. Бузов, В.П. Чуев, В.Н. Сигаев // Стекло и керамика. – 2022. – Т. 95, № 12. – С. 03–10.
168. Перистый, В.А. Инновационная технология производства сополимера акриловой и малеиновой кислот для биосовместимых стоматологических материалов / В.А. Перистый, **А.А. Романенко**, А.А. Бузов, В.П. Чуев // «Innovations in life sciences» : сборник материалов II

международного симпозиума, Белгород, 19-20 мая 2020 г. / ИД «БелГУ» НИУ «БелГУ», Белгород, 2020. – С. 226–227.

169. **Романенко, А.А.** Стекла с повышенным содержанием оксида фосфора для наполнителей стеклоиономерных цементов / **А.А. Романенко**, Э.М. Зинина, В.И. Савинков, Н.Н. Клименко, Е.Д. Иванова, А.Л. Брусенцева, А.А. Бузов, В.П. Чуев, В.Н. Сигаев // Стекло и керамика. – 2022. – Т. 95, № 11. – С. 09–16.

170. **Романенко, А.А.** Исследование композиционных материалов на основе алюмофторсиликатного стекла / **А.А. Романенко**, А.А. Бузов, В.П. Чуев, В.А. Дороганов, В.И. Онищук, Е.А. Фанина // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2022. – № 12. – С. 94–113.

171. Нечипоренко, А. П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод : учебное пособие / Нечипоренко Алла Павловна. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 284 с.

172. Способ определения прочности соединения (адгезии) стоматологического материала с твердыми тканями зуба и материалом несъемных зубных протезов и приспособление для его реализации. пат. 2740252 Рос. Федерация / **А.А. Романенко**, А.А. Бузов, В.П. Чуев, М.А. Мульчин, А.А. Копытов; заявитель и патентообладатель АО «Опытно-экспериментальный завод «ВладМиВа». – Заявка № 2020127680; заявл. 19.08.2020; опубл. 12.01.2021, Бюл. № 2. – 17 с.

173. **Романенко, А.А.** Оригинальный способ определения адгезии стоматологического материала / **А.А. Романенко**, А.А. Бузов, В.П. Чуев // Стоматология славянских государств: сборник трудов XIV Международной научно-практической конференции, Белгород, 8-12 ноября 2021 г. / Издательский дом «Белгород» – Белгород, 2021. – С. 243–244.

174. Ozer, F. Shear bond strength of luting cements to fixed superstructure metal surfaces under various seating forces / F. Ozer, E. Pak-Tunc, N. Esen Dagli [et al.] // The journal of advanced prosthodontics. – 2018. – Vol. 10 (5). – P. 340–346.

175. Abdelaziz, K.M. Bonding quality of contemporary dental cements to sandblasted esthetic crown copings / K.M. Abdelaziz, N.M. Al-Qahtani, A.S. Al-Shehri, A.M. Abdelmoneam // Journal of investigative and clinical dentistry. – 2012. – Vol. 3. – P. 142–147.

176. **Романенко, А.А.** Адгезия стеклоиономерных фиксирующих цементов: исследование in vitro / **А.А. Романенко**, А.А. Бузов, В.П. Чуев // Клиническая стоматология. – 2021; – № 24 (3): – С. 112–118.

177. Techa-Ungkul, C. The effect of dentin age on the microshear bond strength and microleakage of glass-ionomer cements / Techa-C. Ungkul, R. Sakoolnamarka // Gerodontology. – 2021. – Vol. 38 (3). – P. 259-266.

178. Alves, M. Effect of adhesive cementation strategies on the bonding of Y-TZP to human dentin / M. Alves, F. Campos, C.D. Bergoli [et al.] // *Operative Dentistry*. – 2016. – Vol. 41 (3). – P. 276–283.
179. Quigley, N.P. Clinical efficacy of methods for bonding to zirconia: A systematic review / N.P. Quigley, D.S.S. Loo, C. Choy, W.N. Ha // *The Journal of Prosthetic Dentistry*. – 2021. – Vol. 125 (2). – P. 231–240.
180. Altintas, S.H. Effect of surface treatments to remove temporary cement remnants on the bond strength between the core composite and resin cement / S.H. Altintas, K. Hamiyet, S. Kilic [et al.] // *Nigerian journal of clinical practice*. – 2019. – Vol. 22 (10). – P. 1441–1447.
181. Saikaew, P. Ultra-morphological characteristics of dentin surfaces after different preparations and treatments / P. Saikaew, M. Matsumoto, V. Sattabanasuk [et al.] // *European journal of oral sciences*. – 2020. – Vol. 128 (3). – P. 246–254.
182. Significant shear bond strength improvements of a resin-modified glass ionomer cement with a resin coating / Stallings M.T., Stoeckel D.C., Rawson K.G., Welch D.B // *General dentistry*. – 2017. – Vol. 65(1). – P. 75–78.
183. Kong, Y.Y. Influence of thermocycling on shear bond strength of glass ionomer cement to Er:YAG laser-prepared enamel / Y.Y. Kong, Y. Chen, R. Shen, Q.Z. Jiang, M.L. Chen // *Lasers in surgery and medicine*. – 2016. – Vol. 4(10). – P. 978–984.
184. Устройство нагружающее для изготовления образцов стоматологического фиксирующего материала. пат. 199739 Рос. Федерация / **А.А. Романенко**, А.А. Бузов, В.В. Чуев, Д.А. Фадеева, В.С. Казакова; заявитель и патентообладатель ООО «Химико-фармацевтические технологии» (ООО «ХимФармТех»). – Заявка № 2020116284; заявл. 18.05.2020; опубл. 17.09.2020, Бюл. № 26. – 8 с.
185. Основание устройства нагружающего для изготовления образцов стоматологического фиксирующего материала: пат. 199620 Рос. Федерация / **А.А. Романенко**, А.А. Бузов, И.П. Рыжова, В.М. Максимова, Д.А. Фадеева, В.С. Казакова; заявитель и патентообладатель ООО «Химико фармацевтические технологии» (ООО «ХимФармТех»). – Заявка № 2020116372; заявл. 19.05.2020; опубл. 09.09.2020, Бюл. №25. – 8 с.
186. Расчеты по химии и технологии стекла. Справочное пособие / М.А. Матвеев и др. – М.: Издательство литературы по строительству, 1972. – 239 с.
187. **Romanenko, A.A.** Glass with Enhanced Phosphorus Oxide Content for Fillers of Glass Ionomer Cements / **A.A. Romanenko**, E.M. Zinina, V.I. Savinkov, N.N. Klimenko, E.D. Ivanova, A.L. Brusentseva, A.A. Buzov, V.P. Chuev, V.N. Sigaev // *Glass and Ceramics*. – 2023. – Vol. 79. – P. 443–447.
188. Зинина, Э.М. Стекла для стеклоиономерных цемента, модифицированные оксидом фосфора / Э.М. Зинина, Е.Д. Иванова, В.И. Савинков, Н.Н. Клименко, В.Н. Сигаев, **А.А.**

Романенко, А.А. Бузов, В.П. Чуев // «Функциональные стекла и стеклообразные материалы: Синтез. Структура. Свойства» GlasSPSchool: сборник тезисов конференции с международным участием для молодых учёных, Санкт – Петербург, 3 – 7 октября 2022 г. / ООО Издательство «ЛЕМА» – Санкт-Петербург, 2022. – С.130–131.

189. Иванова, Е.Д. Наполнители стеклоиономерных цементов на основе фторалюмосиликатного стекла с улучшенными эстетическими характеристиками / Е.Д. Иванова, Э.М. Зинина, В.И. Савинков, Н.Н. Клименко, В.Н. Сигаев, **А.А. Романенко**, А.А. Бузов, В.П. Чуев // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. XXXVI, № 3. – С. 67–69.

190. **Romanenko, A.A.** Glassy Functional Fillers of Glass-Ionomer Cements in the System $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2-\text{F}$ / **A.A. Romanenko**, E.M. Zinina, V.I. Savinkov, N.N. Klimenko, E.D. Ivanova, A.L. Brusentseva, A.A. Buzov, V.P. Chuev, V.N. Sigaev // Glass and Ceramics. – 2023. – Vol.79, № 11–12. – P. 485–490.

191. Иванова, Е.Д. Стеклообразный наполнитель с повышенным содержанием фтора для стеклоиономерных цементов / Е.Д. Иванова, Э.М. Зинина, В.И. Савинков, Н.Н. Клименко, А.А. Бузов, В.П. Чуев, **А.А. Романенко**, В.Н. Сигаев // Инновационные материалы и технологии: сборник заочных докладов Международной научно-технической конференции молодых ученых, Минск, 21–23 марта 2023 г. / Белорусский государственный технологический университет – Минск, 2023. – С. 39–40.

192. Уплотнение как способ улучшения технологических свойств стекольных шихт. Вопросы теории и практики / Н.С. Крашенинникова, О.В. Казьмина – Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2011. – 168 с.

193. **Романенко, А.А.** Технологические способы повышения содержания фтора в стеклах системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2-\text{F}$ для стеклоиономерных цементов / **А.А. Романенко**, В.И. Савинков, Э.М. Зинина, А.А. Бузов, В.П. Чуев, В.Н. Сигаев // Стекло и керамика. – 2023. – Т. 96, № 12. – С. 03–09.

194. **Romanenko A.A.** Technological Methods for Increasing the Fluorine Content in $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2-\text{F}$ Glass for Glass-Ionomer Cement / **A.A. Romanenko**, V.I. Savinkov, E.M. Zinina, A.A. Buzov, V.P. Chuev, V.N. Sigaev. // Glass and Ceramics. – 2024. – Vol. 80, № 11–12. – P. 503–507.

195. Фторсодержащее стронцийалюмосиликатное стекло для стоматологических стеклоиономерных цементов. пат. 2801216 Рос. Федерация / В.И. Савинков, Э.М. Зинина, Н.Н. Клименко, В.Н. Сигаев, **А.А. Романенко**, В.Ф. Посохова, В.П. Чуев, А.А. Бузов, В.С. Казакова; заявители и патентообладатели ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева), АО «Опытно-экспериментальный завод «ВладМиВа». - Заявка № 2022113708; заявл. 23.05.2022; опубл. 03.08.2023, Бюл. № 22. – 9 с.

196. **Романенко, А.А.** Исследование химического состава стеклоиономерных цемента / **А.А. Романенко**, Э.М. Зинина, А.А. Бузов, В.П. Чуев // Стоматология славянских государств: сборник трудов XV Международной научно-практической конференции, посвященной 30-летию компании «ВладМиВа», 9-11 ноября 2022 г. / ИД «БелГУ» НИУ «БелГУ» – Белгород, 2022. – С.235–239.
197. **Романенко, А.А.** Исследование зависимости рентгеноконтрастности стеклоиономерных цемента от химического состава стекла / **А.А. Романенко**, Э.М. Зинина, А.А.Бузов, В.П.Чуев // Стоматология славянских государств: сборник трудов XVI Международной научно-практической конференции, Белгород, 8-10 ноября 2023 г. / ИД «БелГУ» НИУ «БелГУ» – Белгород, 2023. – С. 314–316.
198. **Романенко, А.А.** Исследование микроструктуры и гранулометрического состава порошков стеклоиономерных цемента / **А.А. Романенко**, Э.М. Зинина, А.А. Бузов, В.П. Чуев // Стоматология славянских государств: сборник трудов XVI Международной научно-практической конференции, Белгород, 8-10 ноября 2023 г. / ИД «БелГУ» НИУ «БелГУ» – Белгород, 2023. – С. 316–319.
199. URL: <https://multimedia.3m.com/mws/media/355181O/ketac-cem-easymix-sell-sheet-europe.pdf> (дата обращения 16.10.2023)
200. ГОСТ 31574-2012. Материалы стоматологические полимерные восстановительные. Технические требования. Методы испытаний. – М.: Стандартинформ, 2013. – 43 с.
201. Аскельрод, И.Б. Влияние химических методов подготовки поверхности образцов из отечественного диоксида циркония на показатели адгезионной прочности / И.Б. Аскельрод, Ф.Ф. Лосев, **А.А. Романенко**, В.П. Чуев // Стоматология. – 2024. – Т. 103. – № 3. – С. 44–46.
202. **Романенко, А.А.** Адгезия стеклоиономерных фиксирующих цемента к конструкционным материалам зубных протезов / **А.А. Романенко**, А.А. Бузов, В.П. Чуев // Стоматология славянских государств: сборник трудов XIV Международной научно-практической конференции, Белгород, 8-12 ноября 2021 г. / ИД «БелГУ» НИУ «БелГУ» – Белгород, 2021. – С. 244–246.

ПРИЛОЖЕНИЯ

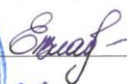
Титульный лист технологического регламента на производство стекла

Общество с ограниченной ответственностью «КРИСТАЛЛ»

УТВЕРЖДАЮ



Генеральный директор ООО «КРИСТАЛЛ»

 Н.В. Елюкова

26 » декабря 2023 г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

на производство стронциевого алюмофторсиликатного стекла
для стоматологических материалов

Дата введения « 01 » января 2024 г.

РАЗРАБОТАНО

БГТУ им. В.Г. Шухова

д-р техн. наук, профессор

 В.П. Чув

аспирант

 А.А. Романенко

Санкт-Петербург

2023

Акт внедрения технологии стекла

ООО «КРИСТАЛЛ»

ИНН 7816653529, КПП 781601001
Российская Федерация 199106, г.Санкт-Петербург, Г9-линия В.О., д.6, пом. I-Н, офис I
Тел.(812) 4263777, e-mail: 4263777@mail.ru

Реквизиты: БИК 044030786 кор/сч 30101810600000000786
р/сч 40702810232230003431 банк ФИЛИАЛ «САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ» АО «АЛЬФА-БАНК» г.Санкт-Петербург

Утверждаю:
Генеральный директор ООО
КРИСТАЛЛ
Елюкова Наталья Владимировна
«17» февраля 2024

АКТ

о внедрении материалов диссертационного исследования Романенко Анастасии Андреевны «Стеклоиономерный цемент на основе стекла системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$ »

Результаты диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук на базе ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им.Шухова» внедрены в технологический процесс получения стоматологических цемента и постоянно используются в практической деятельности предприятия ООО «Кристалл». Рекомендации позволили оптимизировать синтез стеклоцементов, в частности изменение химического состава стекол и температурно-временных режимов их получения привело к увеличению продукции годной для дальнейшего использования на 15%.

Генеральный директор
ООО «Кристалл», к.т.н. Н.В.Елюкова



Елюкова

Акт внедрения метода определения адгезии стоматологических материалов

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



ФГБУ НМИЦ «ЦНИИСиЧЛХ»

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«ЦЕНТРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
СТОМАТОЛОГИИ И ЧЕЛЮСТНО-ЛИЦЕВОЙ ХИРУРГИИ»

119021, г. Москва, ул. Тимура Фрунзе, д. 16
Тел.: 8 (499) 245-64-94 Факс: 8 (499) 246-55-77
Телеграф: 119021, Москва, Г-21, ул. Тимура Фрунзе, д. 16
E-mail: cniis@cniis.ru www.cniis.ru

04 ИЮН 2024

№

8/1704

на №

от

АКТ

о внедрении материалов диссертационного исследования
Романенко Анастасии Андреевны
«СТЕКЛОИОНОМЕРНЫЙ ЦЕМЕНТ НА ОСНОВЕ СТЕКЛА
СИСТЕМЫ $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$ »

Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе: Начальник управления научных и лабораторных исследований, д.м.н. Васильев А.В.; ст.н.сотр. лаборатории материаловедения, к.м.н. Русанов Ф.С.; вед. инженер лаборатории материаловедения Поюровская И.Я, составила настоящий акт о том, что предложенный Романенко А.А. в диссертационной работе метод определения адгезии стоматологических материалов к твердым тканям зуба и материалам несъемных зубных протезов внедрен в лаборатории материаловедения ФГБУ НМИЦ «ЦНИИСиЧЛХ» Минздрава России и применяется в научно-исследовательской деятельности.

Первый заместитель директора
ФГБУ НМИЦ «ЦНИИСиЧЛХ»
Минздрава России



Н.А.Троицкая

Члены комиссии:

Начальник управления

научных и лабораторных исследований, д.м.н.

Васильев А.В.

Ст.научный сотр., к.м.н.

Русанов Ф.С.

Вед. инженер

Поюровская И.Я.

Акт внедрения технологии СЦ



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ОПЫТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ЗАВОД «ВЛАДМИВА»

(АО «ОЭЗ «ВладМиВа»)

Утверждаю:
Технический директор АО «ОЭЗ «ВладМиВа»
Бузов А.А.
_____ 2024 г.



АКТ

**о внедрении материалов диссертационного исследования
Романенко Анастасии Андреевны
в АО «Опытно-экспериментальный завод «ВладМиВа»»**

Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе председателя комиссии – Завалищева Н.Н., членов комиссии: Половневой Л.В., Рындиной Т.В., Рудакова М.А составили настоящий акт о том, что предложенная Романенко Анастасией Андреевной в диссертационной работе «Стеклоиономерный цемент на основе стекла системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$ » технология стоматологического стеклоиономерного цемента внедрена в АО «Опытно-экспериментальный завод «ВладМиВа»». В соответствии с разработанным технологическим регламентом получено 3 опытно-промышленные партии по 1080 упаковок (35 г порошка и 20 мл жидкости затворения) цветов А2, В2, С2 по стоматологической шкале VITA. Полученный продукт соответствует требованиям ГОСТ 31578-2012.

Председатель комиссии:

Главный инженер

Завалищев Н.Н.

Члены комиссии:

Начальник отдела технического контроля

Половнева Л.В.

Начальник технического отдела

Рындина Т.В.

Начальник технологического участка №2

Рудаков М.А.

Титульный лист технологического регламента на производство СЦ


ВЛАДМИВА

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ОПЫТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ЗАВОД «ВЛАДМИВА»

(АО «ОЭЗ «ВладМиВа»)

УТВЕРЖДАЮ

Технический директор АО «ОЭЗ «ВладМиВа»

А.А. Бузов



«25» марта 2024 г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

на производство

СТОМАТОЛОГИЧЕСКОГО СТЕКЛОИОНОМЕРНОГО ЦЕМЕНТА

Дата введения «25» 03 2024

РАЗРАБОТАНО

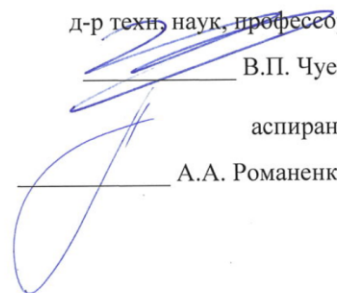
БГТУ им. В.Г. Шухова

д-р техн. наук, профессор

В.П. Чуев

аспирант

А.А. Романенко



Белгород

2024

Акт о внедрении материалов диссертационной работы в учебный процесс

«УТВЕРЖДАЮ»
 Первый проректор БГТУ им. ВТ. Шухова
 д.т.н., профессор

 _____ Е.И. Евтушенко
 «___» _____ 2024 г.

Акт

**о внедрении в учебный процесс материалов диссертационной работы
 Романенко А.А.**

Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе заведующего кафедрой технологии стекла и керамики, к.т.н. Дороганова В.А., к.т.н., доцента Перетокиной Н.А. составила настоящий акт в том, что результаты исследований диссертационной работы «Стеклополиалкенатный цемент на основе стекла системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$ » на соискание ученой степени кандидата технических наук внедрены в учебный процесс при подготовке студентов специальностей 18.03.01 - Химическая технология, 18.04.01 - Химическая технология (уровень магистратура) в лекционных занятиях, проведении научно-исследовательских, практических и лабораторных работ.

Заведующий кафедрой технологии
 стекла и керамики, к.т.н.



В.А. Дороганов

Доцент кафедры технологии
 стекла и керамики, к.т.н.



Н.А. Перетокина