

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Белгород – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»

Научный руководитель **Чуев Владимир Петрович**
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты **Яценко Елена Альфредовна**
доктор технических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Южно-Российский
государственный политехнический
университет (НПИ) имени М.И. Платова»,
заведующая кафедрой «Общая химия и
технология силикатов»

Казьмина Ольга Викторовна
доктор технических наук, профессор
ФГАОУ ВО «Национальный
исследовательский Томский
политехнический университет», профессор
научно-образовательного центра им. Н.М.
Кижнера «Инженерная школа новых
производственных технологий»

Ведущая организация АО «НПО Государственный оптический
институт им. С. И. Вавилова»

Защита состоится «19» декабря 2024 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета 24.2.276.01 при ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова». Адрес: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46, ауд. ГК 214.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БГТУ им. В.Г. Шухова и на сайте: http://gos_att.bstu.ru/dis/Romanenko

Автореферат разослан «18» октября 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



В.А. Полуэктова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Стеклополиалкенадные 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 стеклоиномерного 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 $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$.

Для достижения поставленной в работе цели необходимо решить следующие задачи:

- разработка технологии стекла системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$ с необходимыми свойствами;
- исследование процесса измельчения стекла системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$ в присутствии интенсификаторов различного химического состава;
- разработка технологии стеклополиалкенадного цемента на основе стекла системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$;
- 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 $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$, 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 $\text{pK}_{\text{ах}}=12,8$ 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).

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 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 $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$, 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.%, 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 стеклополиалкенатного 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) стеклополиалкенатного 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 $\sim 1,50$.

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 стеклополиалкнатного 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель, задачи работы, отражена научная новизна, раскрыты теоретическая и практическая значимость исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе обобщены и проанализированы имеющиеся в научной литературе сведения о составе СЦ, а также его значимых для клинического применения характеристиках. Особое внимание уделено теоретическим сведениям о составе и технологии алюмосиликатного стекла, как основного компонента СЦ.

Во второй главе описаны объекты исследований, сырьевые компоненты и методы исследований свойств стекла и СЦ.

В третьей главе представлены результаты разработки стекла системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2-\text{F}$. Шихту готовили путем смешивания расчетного количества тонко измельченных сырьевых материалов: аморфного SiO_2 , $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, SrCO_3 , AlF_3 , SrF_2 , LaF_3 и Ga_2O_3 . При варке стекла загрузку шихты в печь проводили при температуре 850 °С, после чего поднимали температуру до 1500 °С и выдерживали в течение 1 часа.

Разработаны составы стекла (таблица 1). На первом этапе получали стекла из шихты составов СИЦ1 – СИЦ4 с замещенными частями оксида алюминия на оксид фосфора. Свойства полученных стекол представлены в таблице 2.

Таблица 1 – Расчетный состав стекол

Наименование	Содержание, мол. %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SrO	AlF ₃	SrF ₂	Ga ₂ O ₃	LaF ₃		
СИЦ 1	40,23	20,25	6,88	19,70	12,94	–	–	–		
СИЦ 2		19,00	8,13							
СИЦ 3		17,75	9,38							
СИЦ 4		15,25	11,88							
СИЦ5F		19,00	8,13	14,70		5,00				
СИЦ10F				9,70		10,00				
СИЦ14F				5,70		14,00				
СИЦ1,5G		16,00	8,13	9,70		10,00			1,50	
СИЦ3G						3,00				
СИЦ6G						6,00				
СИЦ1L						9,00			–	1,00
СИЦ3G1L						9,00			–	1,00
СИЦ3G2L						8,00			3,00	2,00
СИЦ3G3L						7,00			–	3,00

По результатам РФА стекла полностью аморфны (рисунок 1), прозрачны, однородны, не содержат непропара.

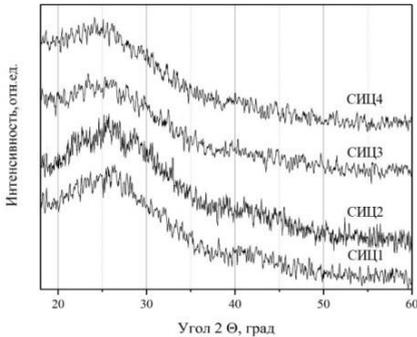


Рисунок 1 – Порошковые рентгенограммы стекол СИЦ1–СИЦ4

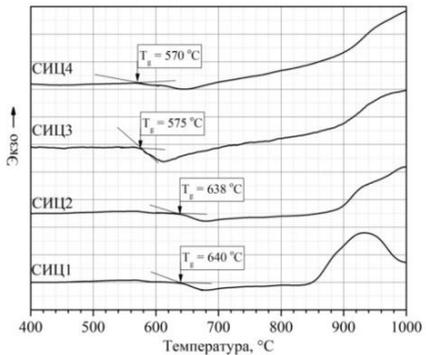


Рисунок 2 – Кривые ДСК стекол СИЦ1–СИЦ 4

В состав шихты стекла СИЦ 2 для повышения содержания фтора вводился SrF₂. Получены стекла составов СИЦ5F – СИЦ14F, которые характеризуются высокой прозрачностью и рентгеноаморфностью (рисунок 3). Стекло состава СИЦ10F с пониженным значением показателя преломления, повышенным содержанием фтора и высоким светопропусканием выбрано для дальнейших исследований.

Таблица 2 – Свойства стекол

Наименование	Содержание F, масс. %	nD (589 нм)	Плотность, кг/м ³	Tg, °C	Светопропускание, %
СИЦ 1	6,12±0,8	1,535	2900	640	85
СИЦ 2	5,69±0,7	1,53	2850	638	85
СИЦ 3	5,97±0,8	1,521	2830	575	85
СИЦ 4	5,97±0,8	1,514	2790	570	85
СИЦ5F	9,07±1,4	1,5128	2839	581	85
СИЦ10F	12,00±1,6	1,5043	2826	573	86
СИЦ14F	11,11±1,2	1,5027	2829	579	74
СИЦ1,5G	12,43±1,7	1,5115	2927	564	82
СИЦ3G	12,07±1,6	1,5257	3003	603	83
СИЦ6G	11,90±1,5	1,5356	3101	613	85
СИЦ1L	11,92±1,5	1,5259	2948	600	82
СИЦ3G1L	11,31±1,2	1,5412	3052	610	83
СИЦ3G2L	11,21±1,2	1,5486	3095	614	83
СИЦ3G3L	10,55±1,1	1,5534	3134	621	83

В состав шихты СИЦ10F дополнительно был введен Ga₂O₃ за счет замещения Al₂O₃. Получены стекла без признаков кристаллизации по результатам РФА (рисунок 4). Результаты ДСК демонстрируют эффективность его введения в состав стекла для снижения кристаллизационной способности.

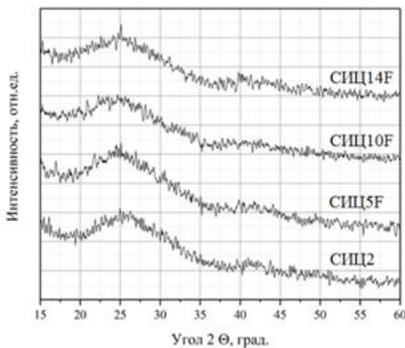
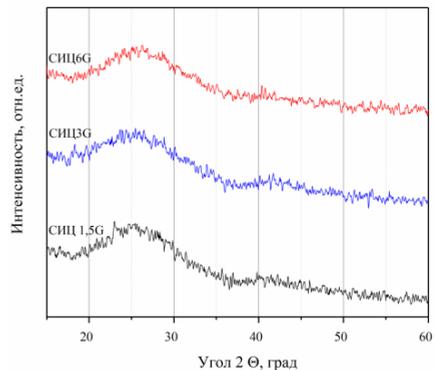


Рисунок 3 – Порошковые рентгенограммы стекол СИЦ5F–СИЦ 14F

Рисунок 4 – Порошковые рентгенограммы стекол с содержанием Ga₂O₃

Исследовано влияние таблетирования шихты на содержание фтора в стекле. Величина улетучивания фторсодержащих компонентов из

таблетированной и сыпучей шихты при варке в электрической печи значительно не отличается, а при варке в горшковой газопламенной печи – значительно меньше для таблетированной шихты, чем для сыпучей (таблица 3).

С целью оптимизации технологических параметров варки стекол длительность выдержки в газовой печи при температуре 1500 °С была снижена с 60 до 15 мин. Получен рентгеноаморфный материал с незначительными различиями по показателю преломления, светопропусканию и плотности, что свидетельствуют о хорошей воспроизводимости результатов при сокращении времени варки (таблица).

Таблица 3 – Свойства стекол из сыпучей и таблетированной шихты

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

Также с целью оптимизации технологических параметров варки стекол была снижена температура выдержки до 1450 °С и 1400 °С при выдержке 1 ч. Получены прозрачные стекла без пороков и признаков кристаллизации. Свойства синтезированных стекол представлены в таблице 4. Понижение температуры варки до 1400 °С привело к снижению показателя преломления вследствие повышения содержания фтора.

Таблица 4 – Свойства стекол при разных температуре и времени выдержки

Свойства	60 мин при 1500 °С	15 мин при 1500 °С	60 мин при 1450 °С	60 мин при 1400 °С
n _D (589 нм)	1,5174	1,5140	1,5093	1,5034
Плотность, кг/м ³	2876	2834	2859	2827
T _g , °С	573	568	568	540
Светопр-пускание, %	87	88	88	88

Исследовано влияние на свойства стекла совместно таблетирования и снижения температуры выдержки до 1350, 1400, 1450°С, с продолжительностью выдержки 1 ч (таблица 5). Полученные стекла характеризуются высокой прозрачностью, рентгеноаморфностью, отсутствием признаков кристаллизации или непровара, за исключением стекол, сваренных при 1350 °С. При этой температуре длительность выдержки 1 ч недостаточна для полного протекания всех стадий стеклообразования. Вязкость расплава при этой температуре высока, выработать стекломассу не удастся.

Наиболее эффективным способом получения стекол с высоким содержанием фтора и низким показателем преломления является снижение температуры варки стекла до 1400–1450 °С в комбинации с таблетированием шихты.

Таблица 5 – Свойства стекол с разной температурой выдержки из таблетированной шихты

Свойства	Температура выдержки		
	1500 °С	1450 °С	1400 °С
n_D (589 нм)	1,5199	1,5037	1,4993
Плотность, кг/м ³	2906	2887	2849
T_g °С	595	582	534
Светопропускание, %	88	80	75
Содержание F, масс. %	10,14 ±0,8	11,9±2,35	17,3±1,85

Представлены результаты исследования влияния интенсификаторов на основе полипропиленгликоля и глицерина (№1), этаноламина и этиленгликоля (№2) и изопропаноламина (№3) на кинетику измельчения стекла и распределение активных центров.

При помоле без интенсификатора формируется порошок, для которого можно выделить три моды: в области 2–4 мкм, 15–20 мкм и 200–300 мкм (рисунок 5 а)). Продукты измельчения стекла с интенсификаторами характеризуются бимодальным зерновым распределением с максимумами моды в диапазоне 1 – 3 мкм и 10–20 мкм (рисунок 5 б) в) г)). Введение интенсификаторов помола позволяет получать порошок с большей удельной поверхностью (таблица 6). Наиболее эффективно измельчение протекает в присутствии интенсификатора на основе этаноламина и этиленгликоля (№2).

Таблица 6 – Текстульные характеристики и кислотно-основные параметры продуктов измельчения стекла в присутствии интенсификаторов

Интенсификатор	Гранулометрический состав, мкм			S уд, см ² /г	Суммарное содержание активных центров, ммоль/см ²	Функция кислотности Гаммета
	D ₂₀	D ₅₀	D ₉₀			
Без интенсификатора	1,91	7,1	35,74	5076	1,69	6,66
№1	1,76	5,9	23,28	5244	2,29	5,89
№2	1,78	5,9	23,42	5469	1,08	4,64
№3	2,07	7,5	27,41	5578	2,88	5,97

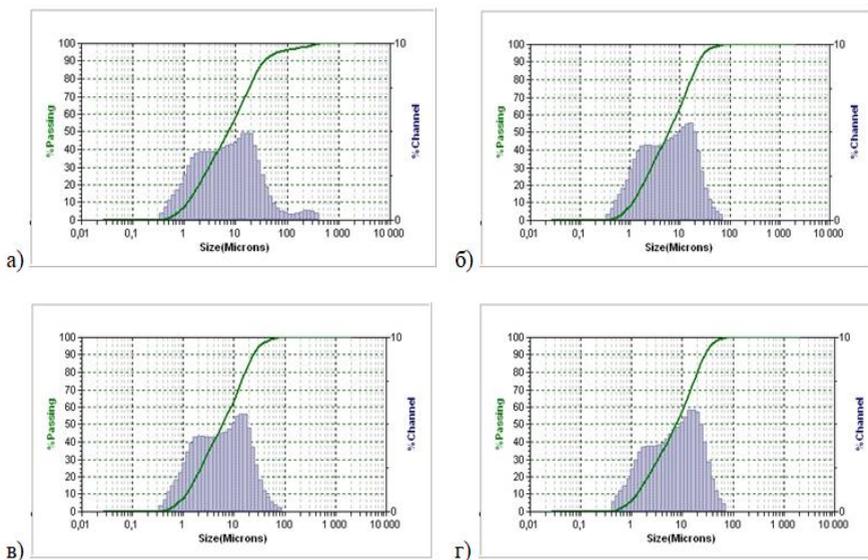


Рисунок 5 – Гранулометрический состав продуктов измельчения стекла: а) контрольный опыт; б) с интенсификатором №1, в) с интенсификатором №2, г) с интенсификатором №3

Для всех образцов, полученных в присутствии интенсификаторов, фиксируется снижение содержания активных центров с $pK_{ак} = 12,8$ и рост количества центров со значениями $pK_{ак} = -0,3, 1,2$, а также $4,1$ и $8,0$ для образцов, полученных при помоле с интенсификаторами №1 и №3. Интенсификатор на основе этаноламина и этиленгликоля (№2) способствует блокированию большей части Бренстедовских кислотных ($pK_{ак} = 4,1$) и основных ($pK_{ак} = 8$ и $8,8$) центров, по сравнению с другими интенсификаторами и снижает общее содержание активных центров в 1,6 раза по сравнению с контрольным опытом.

Исследовано влияние концентрации интенсификатора на основе этаноламина и этиленгликоля на кинетику измельчения стекла и распределение активных центров. С повышением концентрации интенсификатора происходит снижение размеров частиц (таблица 7).

Суммарное содержание активных центров по сравнению с контрольным опытом снижено для образцов с концентрацией $0,05$ и $0,1$ масс.% и повышено для образца с концентрацией $0,2$ масс.% интенсификатора. Образец, содержащий $0,05\%$ добавки обладает слабой кислотностью, а кислотность остальных образцов близка к нейтральной.

Таблица 7 – Текстурные характеристики и кислотно-основные параметры продуктов измельчения стекла в присутствии интенсификатора №2 с различной концентрацией

Концентрация интенсификатора, масс.%	Гранулометрический состав, мкм			S уд, см ² /г	Суммарное содержание активных центров, ммоль/см ²	Функция кислотности Гаммета
	D ₂₀	D ₅₀	D ₉₀			
Без интенсификатора	1,83	6,22	24,96	4922	1,74	6,68
0,05	1,85	5,95	21,07	5466	1,16	4,63
0,1	1,77	5,75	20,87	5794	1,70	6,28
0,2	1,72	5,68	19,26	5822	1,82	6,79

Наблюдается возрастание величины удельной поверхности с увеличением продолжительности измельчения при концентрации интенсификатора 0,05 и 0,1 масс.%, повышение концентрации до 0,2 масс.% не приводит к принципиальному улучшению текстурных характеристик продукта (рисунок 6). Таким образом, оптимальной концентрацией является 0,1 масс.%.

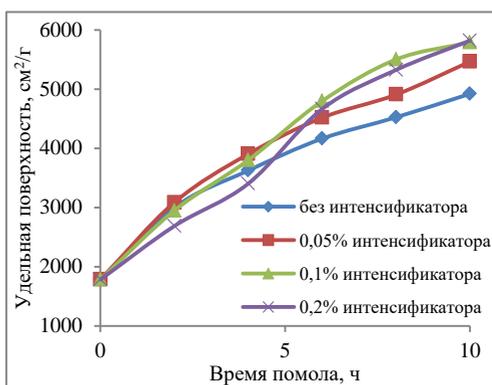


Рисунок 6 – Кинетические кривые изменения величины удельной поверхности порошков стекла

В четвертой главе представлены результаты исследований по разработке СЦ. Разработана технология СЦ, включающая получение порошка путем измельчения стекла и введения пигментов, а также получение жидкости затворения путем введения в ПАК регулятора сроков схватывания.

Разработаны технологические параметры измельчения стекла в шаровой мельнице объемом 200 л при частоте вращения мельницы 1810 об/час с загрузкой 40 кг стекла, 40 г интенсификатора на основе этаноламина и этиленгликоля, 160 кг мелющих тел в течение 18 часов. Микроструктура стеклонеполнителя представлена на рисунке 7, а гранулометрический состав – в таблице 8.

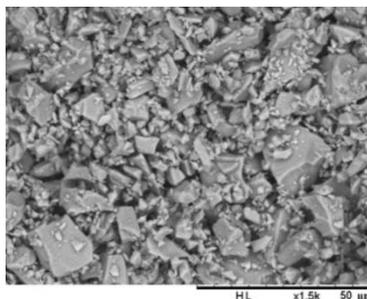


Рисунок 7 – Микроструктура стеклонеполнителя

Таблица 8 – Гранулометрический состав стеклонаполнителя

	Гранулометрический состав, мкм				
	D ₁₀	D ₂₅	D ₅₀	D ₇₅	D ₉₀
Разработанный стеклонаполнитель	0,48	2,17	5,77	14,11	23,87

Исследовано влияние концентрации регулятора сроков схватывания – винной кислоты в растворе ПАК на рабочее время и время твердения СЦ (таблица 9). Определена его концентрация, обеспечивающая оптимальные сроки схватывания – 10 масс.%. Разработаны технологические режимы получения жидкости затворения.

Таблица 9 – Зависимость сроков схватывания СЦ от содержания винной кислоты

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

Определено влияние соотношения твердой и жидкой фазы на основные функциональные характеристики СЦ – рабочее время, время твердения и прочность при сжатии (таблица 10). С возрастанием соотношения твердой и жидкой фазы от 1,3/1 до 2,9/1 наблюдается снижение рабочего времени от 6 до 1 мин и времени твердения от 8 до 3,5 мин. Прочность при сжатии в диапазоне соотношения твердой и жидкой фазы от 1,3/1 до 2,3/1 стабильно повышается от 81 до 136, а в дальнейшем значительно не меняется, что связано, с резким нарастанием дефектности образцов из-за быстрого набора вязкости цементного теста и началом процесса схватывания при замешивании. 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.

Таблица 10 – Зависимость характеристик СЦ от соотношения твердой и жидкой фазы

Соотношение твердой и жидкой фазы	Рабочее время, мин:сек	Время твердения, мин	Прочность, МПа
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

Разработаны составы и технологические параметры введения пигментов для получения СЦ самых востребованных цветов А2, В2, С2 по стоматологической шкале VITA. Результаты представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Цветовые характеристики СЦ в координатах CIE L*a*b*

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

Представлены результаты сравнительного исследования разработанного СЦ с аналогами. Показано, что разработанный СЦ при применении для пломбирования (таблица 12, рисунок 8а) и фиксации (таблица 13, рисунок 8б) не уступает аналогам и соответствует требованиям ГОСТ 31578-2012.

Таблица 12 – Функциональные характеристики СЦ для пломбирования

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	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»	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
«Стомафил»	1:00	3,5	120±4	1
«Vitremer»	3:00	5,5	139±7	2

Таблица 13 – Функциональные характеристики СЦ для фиксации

СЦ	Рабочее время, мин:сек	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	4:30	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
«Meron»	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
«AHlute»	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

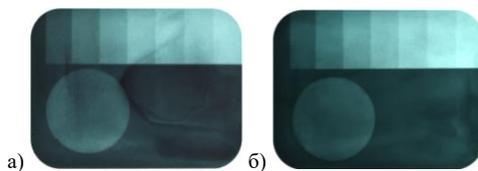


Рисунок 8 – Рентгеновские снимки разработанного СЦ: а) для пломбирования; б) для фиксации

В пятой главе представлены результаты разработки метода определения адгезии стоматологических материалов к конструкционным материалам зубных протезов и твердым тканям зуба (Патент РФ № 2740252), 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 нагружающее устройство (Патент РФ № 199739) и основание нагружающего устройства (Патент РФ № 199620), обеспечивающих равномерное распределение испытываемого материала.

Определена адгезия разработанного СЦ к наиболее востребованным материалам зубных протезов – диоксиду циркония и КХС, а также дентину зуба. По данному показателю он не уступает аналогам (таблица 14).

Таблица 14 – 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

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 помолке 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 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.

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 НАУЧНЫХ ТРУДОВ, В КОТОРЫХ ИЗЛОЖЕНЫ ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ РАБОТЫ В журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ

1. Романенко, А.А. Композиционные материалы на основе алюмофторсиликатного стекла / А.А. Романенко, А.А. Бузов, В.П. Чуев, В.А. Дороганов, Е.С. Лукин // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2022. – №9. – С. 77 – 87.

2. **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.

В изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования, рекомендованных ВАК РФ

3. **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, No. 11–12. – P. 443–447. (*CA(pt)*, *Web of Science (SCIE)*, *Scopus Q3*)

4. **Romanenko, A.A.** Glassy Functional Fillers of Glass-Ionomer Cements in the System SrO–Al₂O₃–P₂O₅–SiO₂–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, No. 11–12. – P. 485–490. (*CA(pt)*, *Web of Science (SCIE)*, *Scopus Q3*)

5. **Romanenko A. A.** Technological Methods for Increasing the Fluorine Content in SrO–Al₂O₃–P₂O₅–SiO₂–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, No. 11–12. – P. 503–507. (*CA(pt)*, *Web of Science (SCIE)*, *Scopus Q3*)

В других рецензируемых изданиях

6. **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.

7. 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.

В сборниках трудов конференций и иных изданиях

8. 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.

9. **Романенко, А.А.** Адгезия стеклоиономерных фиксирующих цементов 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.

10. **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.

11. **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.

12. Иванова, Е.Д. Наполнители стеклоиономерных цемента 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.

13. 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.

14. Иванова, Е.Д. Стеклообразный наполнитель с повышенным содержанием фтора для стеклоиономерных цемента / 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.

15. **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.

16. **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.

Объекты интеллектуальной собственности

17. 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.

18. 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.

19. 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.

20. Фторсодержащее стронцийалюмосиликатное стекло для стоматологических стеклономерных цемента. 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.

РОМАНЕНКО АНАСТАСИЯ АНДРЕЕВНА

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

2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано в печать 15.10.2024. Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 1,28.
Тираж 100 экз. Заказ № 139

Отпечатано в Белгородском государственном
технологическом университете им. В.Г. Шухова
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46