

Т.Н. Манак<sup>2</sup>, Т.В. Чернышева<sup>2</sup>,

А.В. Сушкевич<sup>1</sup>, М.И. Кузьменков<sup>1</sup>, Н. М. Шалухо<sup>1</sup>

## РАЗРАБОТКА СТОМАТОЛОГИЧЕСКОГО ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

УО «Белорусский государственный технологический университет»<sup>1</sup>,

УО «Белорусский государственный медицинский университет»<sup>2</sup>

---

*Представлены свойства и показания к применению стоматологического портландцемента Mineral Trioxide Aggregate (MTA). Изложены результаты экспериментальных исследований по разработке состава и способа получения отечественного стоматологического цемента аналогичного предназначения «Рутсил». Исследованы его рентгеноконтрастность, физико-химические и технологические свойства.*

**Ключевые слова:** минерал триоксид агрегат, портландцемент, рентгеноконтрастность, granulometric composition.

**T.N. Manak, T.V. Chernysheva, A.V. Sushkevich, M.I. Kuzmenkov, N.M. Shalukho**

### **THE DEVELOPMENT OF DENTAL PORTLAND CEMENT**

*Main properties and indications for use of dental Portland cement mineral trioxide aggregate are presented. Experimental results on the improvement of physical and mechanical properties of belarusian dental Portland cement for therapeutic restorations are shown. It is established that the desired radiopacity is achieved by having the total amount of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at around 13% as part of the cement clinker (3%), and at its milling (10%). Shown that the mechanical properties of the cement significantly dependent not only on the fineness, but also to a greater extent on its particle size distribution, reaching the compressive strength of over 60 MPa.*

**Key words:** mineral trioxide aggregate, dental Portland cement, radiopacity, grain-size composition.

---

**В** настоящее время в стоматологической практике все чаще используется биоактивный материал Mineral Trioxide Aggregate (MTA), впервые разработанный и представлен-

ный компанией «Dentsply» (США) под торговой маркой «ProRoot MTA» в 1993 г., который изначально был предложен для ретроградного пломбирования корневых каналов [11]. Постепенно

## В помощь практикующему врачу

показания для его применения расширились и стали включать покрытие пульпы, obturацию корневых каналов, закрытие перфораций и апексификацию [15].

МТА по своему минералогическому составу представляет собой модификацию портландцемента [14]. В состав МТА входят трехкальциевый силикат ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), двухкальциевый силикат ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), трехкальциевый алюминат ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), а также оксид висмута для придания рентгеноконтрастности [10]. Он является скорее силикатным цементом, нежели смесью оксидов, и его высокая биосовместимость объясняется образующимися продуктами происходящих реакций [9]. Первичным продуктом реакции МТА с водой является гидроксид кальция, который и обеспечивает антимикробное действие и высокую биосовместимость МТА с тканями зуба [8].

Широкое признание в стоматологической практике Республики Беларусь МТА получил благодаря сочетанию в нем таких важнейших свойств как способность твердеть и набирать прочность во влажной среде, обеспечивая более надежную герметизацию корневого канала по сравнению с другими материалами, предназначенными для этих целей. Кроме того, при использовании МТА отсутствует мутагенная активность, а также наблюдается низкая цитотоксичность. Высокое значение pH (до 12,5) обуславливает его антимикробные свойства и способность регенерации костной ткани [3]. Материал обладает одонтотропным действием путем высвобождения биоактивных молекул, что делает высокоэффективным его применение с целью сохранения жизнеспособности пульпы и стимуляции репаративного дентиногенеза [16].

Однако высокая стоимость (примерно 50 евро за 1 г) данного материала не позволяет использовать его для оказания стоматологических услуг широким слоям населения. Появившиеся в последние годы на рынке СНГ материалы подобного типа «Триоксидент» (Россия) и «Restarex» (Украина) существенно уступают по своим техническим характеристикам американскому материалу и поэтому не пользуются большой востребованностью в Республике Беларусь.

**Цель** – разработка отечественного стоматологического портландцемента и его выпуск в Республике Беларусь.

В рамках Государственной научно-технической программы «Химические технологии и производства» в соавторстве кафедр химической технологии вяжущих материалов БГТУ и общей стоматологии БГМУ, под руководством доктора технических наук, профессора Кузьменкова М. И. был разработан состав и технологический процесс получения зубного цемента для реставрации твердых тканей зубов. Данный цемент по свойствам не уступает аналогам «ProRoot MTA», но гораздо более привлекателен в стоимостном отношении, а также улучшен по своей технологичности (пластические свойства и удобство использования). Его предварительное название – «Рутсил». Подано 2 заявки на изобретения: № а 20101303 от 29.11.2011 «Материал для пломбирования корневых каналов зубов» и № а 20111221 от 22.09.2010 «Стоматологический материал и способ его получения», получено положительное решение.

В результате разработан цемент «Рутсил» на базе оксидной системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Исходными материалами для получения стоматологического цемента служили: кальций углекислый, кремний оксид аморфный; алюминия гидроксид; магний фосфорнокислый однозамещенный, оксид висмута (III) квалификации, кальций фтористый. Разработка тех-

нологии получения цементного клинкера (состава, мас. %:  $\text{CaO}$  75–85,  $\text{SiO}_2$  15–25,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5–25 с добавками  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgO}$  в пределах 5–7 сырьевых компонентов) включала следующие этапы:

1. Технологию получения шихты и цементного клинкера
2. Выбор наполнителей для достижения оптимальной рентгеноконтрастности
3. Выбор гранулометрического состава, и определение физико-механических свойств

### 1. Технология получения шихты и цементного клинкера

Из полученной шихты методом полусухого прессования готовили таблетки (диаметр 50 мм, высота 5 мм) на прессе «МинПрибор – М0500» под давлением  $30 \pm 5$  МПа. Образцы обжигали в электрической печи «SNOL-431» по режиму: подъем температуры до  $1340 \pm 5$  °C со скоростью 400 °C/ч; выдержка при ней в течение 4 ч; охлаждение на воздухе до комнатной температуры. Охлажденные образцы клинкера измельчали в фарфоровой ступке, а затем размалывали в планетарной шаровой мельнице «Retsch-PM 200» до тонкости, обеспечивающей прохождение цемента через сито № 0045 без остатка. Полученный цемент затворяли дистиллированной водой с добавлением пластификатора на основе поликарбоксилатного эфира до водоцементного отношения 0,2. Прочность на сжатие затвердевшего материала в соответствии с ISO 9917 измерялась через 3 и 28 суток.

### 2. Определение оптимальной рентгеноконтрастности

Рентгеноконтрастность определяли согласно стандарту ISO 4049. Суть метода заключается в экспонировании на стандартной рентгеновской пленке образца затворенного цемента толщиной 1 мм и стандартного образца изготовленного алюминия (чистота не менее 99,5%) толщиной от 1 до 10 мм и сравнения снимков стоматологического цемента и алюминиевого образца указанной толщины. По СТБ ГОСТ Р 51744–2001 рентгеноконтрастность стоматологического цемента для пломбирования корневых каналов зубов должна соответствовать стандартному образцу толщиной не менее 3 мм, чтобы цемент отличался от твердых тканей зуба на рентгеновском снимке.

В результате проведенного сравнения рентгеноконтрастность полученного цемента оказалась недостаточной по сравнению с указанным аналогом и поэтому для ее повышения вводили в сырьевую смесь следующие оксиды:  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [12,13,4].

Наиболее эффективным оказался оксид висмута, так как он кроме рентгеноконтрастности выполняет роль плавня в процессе образования цементного клинкера. Введение  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  до 3% увеличивает рентгеноконтрастность, однако при большем его количестве образующийся продукт обжига после охлаждения в значительной степени оказался остеклованным, вследствие чего физико-механические свойства цемента полученного из него резко снижаются. Поэтому, для придания необходимого значения по рентгеноконтрастности на следующем этапе работы вводили  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в количестве 2,5% на стадии помола цемента. Из рисунка 1 видно, что с увеличением содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в цемента, как и следовало ожидать, увеличивается его рентгеноконтрастность. Была достигнута оптимальная рентгеноконтрастность «Рутсила», которая составила **3,0 мм алюминия** (в 3 раза выше, чем у дентина), что удовлетворяет требованиям стандарта ISO 4049 и ГОСТа 51744–2001. Для сравнения, рентгеноконтрастность ProRoot MTA составляет 3,5 мм, а

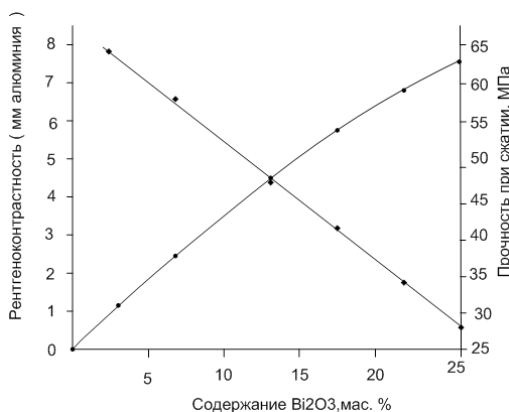


Рис. 1. Изменение свойств стоматологического цемента от содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

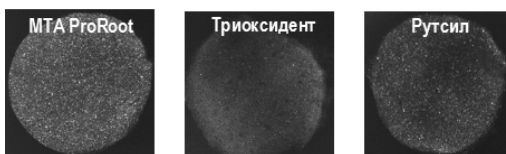


Рис.2. Рентгеноконтрастность стоматологических портландцементов: MTA ProRoot, Триоксидент и Рутсил.



Рис. 3. Рентгеноконтрастность Рутсила по сравнению с гуттаперчей.

Триоксида 2 мм алюминиевой пластины (Рис.2). На рентген снимке «Рутсил» отличим как от тканей зуба, так и от гуттаперчи (Рис.3).

При повышении содержания рентгеноконтрастного наполнителя  $Bi_2O_3$  прочность затворенного материала снижается пропорционально количеству введенной добавки с 63 до 47 МПа (рисунок 1). Это свидетельствует о том, что  $Bi_2O_3$ , добавленный при помоле, выполняет роль лишь наполнителя, это подтверждает отсутствие на рентгенограммах и ИК спектрах продуктов твердения цемента с участием оксида висмута.

### 3. Выбор гранулометрического состава и определение физико-механических свойств

С целью предотвращения указанного падения прочности было выполнено исследование, направленное на изучение влияния тонкости помола, гранулометрического состава и химических добавок на свойства цемента.

**Тонкость помола** является важным параметром стоматологического цемента, влияющим, на скорость взаимодействия минералов цемента с водой, а так же на качество пломбирования, так как наличие крупных частиц затрудняет проникновение цементной пасты в узкие корневые каналы, из-за чего не обеспечивается необходимая герметичность.

Не менее важное значение для прочностных свойств цемента имеет его **гранулометрия**, что подтверждено многими исследованиями, выполненными в последние годы на промышленных портландцементах. Установлено, что гранулометрический состав, включающий мелкую фракцию (0–5 мкм), среднюю (5–30 мкм), крупную (больше 30 мкм) обеспечивает наибольшую прочность, как в ранние сроки, так и в марочном возрасте. Так авторами показано [2], что гранулометрия цементов, полученных из одного и того же клинкера может обеспечить увеличение прочности до 23%. По другим данным [6] цементы с удельной поверхностью 260 м<sup>2</sup>/кг и оптимальной гранулометрией обеспечивают получение бетонов одного класса по прочности с бетонами для изготовления которых использовался цемент с удельной поверхностью 460 м<sup>2</sup>/кг, но не оптимального гранулометрического состава.

Исходя из вышеизложенного, логично было предположить, что и в данном случае оптимизация гранулометрического состава позволит обеспечить необходимые свойства стоматологическому цементу.

В качестве объекта исследования использовали цемент следующего состава, мас. %: клинкер – 87; CaSO<sub>4</sub> – 3; Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 10.

Таблица – Гранулометрический состав и прочность цемента в зависимости от вида интенсификатора помола

Наименование химических добавок	содержание фракций после помола, %			Прочность при сжатии (МПа), в возрасте, сут	
	0–10, мкм	10–20, мкм	20–50, мкм	3	28
полигликоль	60	35	5	26,4	59,6
дигликоль	55	25	20	27,4	60,0
триэтилгликоль	60	20	20	28,8	61,3
на основе поликарбоксилатного эфира	70	20	10	35,5	63,5

Клинкер подвергался дроблению в фарфоровой ступке до размера не более 1 мм, смешиванию с рентгеноконтрастным наполнителем и помолу в планетарной мельнице «Retsch-PM 200». Частота вращения варьировалась от 200 до 400 об/мин, время помола изменяли от 10 до 100 мин. Гранулометрический состав цемента определяли с помощью лазерного микроанализатора размеров частиц «Analysette 22».

Необходимая степень дисперсности цемента и его гранулометрический состав даже при длительном времени помола не достигался из-за агрегирования тонкодисперсных частиц. Поэтому для предотвращения этого негативного влияния и устранения недопустимых по размеру частиц (более 50 мкм) вводили интенсификаторы помола. В качестве добавок использовали как хорошо известные: полигликоль, дигликоль, триэтилгликоль, так и недавно появившиеся высокоэффективные эфиры на основе поликарбоксилатного эфира, который так же используется как пластификатор [5]. Все они соответствуют санитарным нормам для использования в качестве компонента стоматологического цемента.

Клинкер помоли в течение 60 минут при частоте вращения 250 об/мин, интенсификаторы вводились непосредственно в мельницу в виде растворов, в количестве одной капли на 40 г клинкера. Пластифицирующую добавку в данные цементы вводили при затворении в количестве 0,5% от массы цемента. При исследовании добавки на основе поликарбоксилатного эфира в качестве

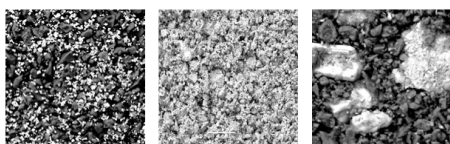


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки стоматологических цементов:

а – «Pro Root MTA», б – «Рутсил», в – «Триоксидент»

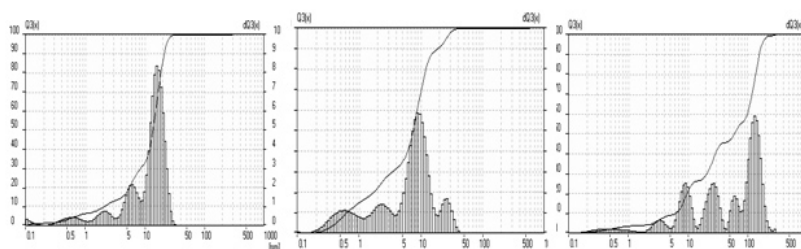


Рис. 5. Гранулометрический анализ стоматологических цементов: а – Pro Root MTA, б – «Рутсил», в – «Триоксидент»

интенсификатора помола ее вводили в мельницу в количестве 0,5% от массы цемента (таблица).

Из таблицы видно, что наилучший эффект обеспечила добавка на основе поликарбоксилатного эфира, так как при ее введении была достигнута наибольшая прочность не только в марочном (28 суток), но и 3-х суточном возрасте за счет значительно большего содержания мелкой фракции (0–10 мкм) в цементе.

Для установления природы крупных частиц (20–50 мкм) проводили анализ методом электронной микроскопии с химическим анализом на микроскопе JEOLJSM-5610LV, в результате чего было установлено, что рентгеноконтрастный наполнитель  $Bi_2O_3$ , вводимый на стадии помола распределен равномерно как в полученном цементе «Рутсил», так и в американском «Pro Root MTA» (рисунок 4 а, б), в то время как в российском цементе «Триоксидент» рентгеноконтрастные частицы ZrO<sub>2</sub> превосходят по размеру частицы цемента в несколько раз, что и является одной из причин его неудовлетворительных свойств.

Это согласуется с данными анализа гранулометрического состава, выполненного на лазерном микроанализаторе размеров частиц «Analysette 22» (рисунок 5), из которого

## В помощь практикующему врачу

видно, что гранулометрический состав цемента «Рутсил» близок с «Pro Root МТА», а «Триоксидент» существенно отличается от них.

Таким образом было установлено, что по основным контролируемым параметрам разработанный состав стоматологического цемента находится на уровне материала «ProRoot МТА». Более того, рабочее время увеличилось с 4-5 до 5-7 мин и улучшилась его пластичность, что делает его более удобным при использовании по сравнению с американским прототипом [1].

Таким образом, полученные экспериментальные результаты позволяют утверждать, что разработанный отечественный материал по своим физико-механическим свойствам находится на уровне лучшего зарубежного аналога «Pro Root МТА», что дает основания для проведения доклинических и клинических испытаний и последующего производства в ОАО «ГИАП» под торговой маркой «Рутсил». Таким образом, будет расширена линейка отечественных стоматологических материалов.

### Литература

1. Кузьменков, М.И., Сушкевич А.В. // Весці НАН Беларусі, Сер. хім. навук. 2012. № 2. С. 117–120.
2. Маколяй, С. // Цемент и его применение. 2011. №2. С. 115–119.
3. Николишин, А. К. // Материалы в стоматологии. 2010. №1. С. 60–61.
4. Патент 2197940 RU, МПК7 С1 А 61 К6/06. Материал для пломбирования корневых каналов зуба.
5. Шраббак, Й. // Цемент и его применение. 2010. №2. С. 60–63.

6. Энтин, З. Б. // Цемент и его применение. 2011. №1. С. 71–75.
7. Camilleri, J, Montesin FE, Brady K, Sweeney R, Curtis RV, Ford TRP. The constitution of mineral trioxide aggregate. Dental Materials. 2005;21(4):297–303.
8. Camilleri, J, Montesin FE, Di Silvio L, Pitt Ford TR. The chemical constitution and biocompatibility of accelerated Portland cement for endodontic use. International Endodontics Journal. 2005;38:834–842.
9. Camilleri, J, Pitt Ford T. Mineral trioxide aggregate: A review of the constituents and biological properties of the material. International Endodontics Journal. 2006;39:747–754.
10. Camilleri, J. Characterization of hydration products of mineral trioxide aggregate. International Endodontics Journal. 2008;41:408–417.
11. Lee S-J, Monsef M, Torabinejad M. Sealing ability of a mineral trioxide aggregate for repair of lateral root perforations. Journal of Endodontics. 1993;19(11):541–544.
12. Patent 034938 A1 WO, Int. A 61 K 6/06. Dental material .2002.
13. Patent 056838 A1 WO, Int. A 61 K 6/06. Composition de ciment dentaire a base de cement de portland. 2010.
14. Sarkar, NK, Caicedo R, Ritwik P, Moiseyeva R, Kawashima I. Physicochemical basis of the biologic properties of mineral trioxide aggregate. Journal of Endodontics. 2005;31(2):97–100.
15. Torabinejad, M, Chivian N. Clinical applications of mineral trioxide aggregate. Journal of Endodontics. 1999;25(3):197–205.
16. Torabinejad, M, Hong C, McDonald F, Pitt Ford T. Physical and chemical properties of a new root-end filling material. Journal of Endodontics. 1995;21(7):349–353.

Поступила 21.01.2013 г.