

## ЗАДАЧИ ХИМИЧЕСКОЙ НАУКИ В ОБЛАСТИ СОЗДАНИЯ БИОСОВМЕСТИМЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ СТОМАТОЛОГИИ

**Л.Ф. Перистая**  
**В.А. Перистый**  
**Н.В. Бурягина**

*Белгородский  
государственный  
университет*

*e-mail: peristaya@bsu.edu.ru*

Дефицит йода и фтора в водопроводной воде централизованного водоснабжения, столь характерный для многих регионов России, является одной из причин эндемического зоба и кариеса зубов. Это актуально и для Белгородской области. Поэтому задачей химической науки является разработка отечественной технологии производства современных и перспективных биосовместимых полимерных материалов и композитов на их основе для удовлетворения потребности в стоматологических материалах. В первую очередь это касается стеклоиономерных, металлосодержащих, гибридных и компомерных композитов, а также лаков и паст. Особое место среди них занимает полиакриловая кислота, так как на её основе можно готовить десятки различных стоматологических материалов.

Ключевые слова: стоматология, пломбировочные материалы, биосовместимость, полимеры, композиты.

---

**Введение.** Эндемические заболевания, характерные для определённой географической зоны, конкретного региона, обусловлены особенностями его экологии, природными и техногенными геохимическими аномалиями. Так, например, в Белгородской области, по мнению учёных, природная магнитная аномалия приводит к увеличению числа сердечно-сосудистых заболеваний; повышенная жесткость воды, обусловленная наличием мощных месторождений мела, является причиной мочекаменной болезни; последствия техногенной Чернобыльской катастрофы являются одной из причин увеличения числа онкологических заболеваний на радиационно-загрязнённых территориях; дефицит йода в воде вызывает заболевание щитовидной железы (эндемический зоб), а недостаток фтора – кариес, снижает стойкость эмали зубов по отношению к действию кислот [1 – 7]. Ухудшение экологической обстановки, неправильное питание также являются причиной разрушения зубов. Рост числа таких больных, естественно, приводит к увеличению потребности в стоматологических материалах.

Материаловедение в настоящее время органически связано со стоматологической наукой и практикой и рассматривается как её важный раздел. Разработкой стоматологических материалов, обеспечивающих повышение эффективности и качества работы врача-стоматолога, занимаются химики. В этой связи возрастает роль в медицинской технике теории химического материаловедения, биосовместимых полимерных материалов и композитов на их основе. Будущее стоматологии в большей мере будет определяться внедрением химических методов исследования, разработкой новых химико-технологических методов и приёмов получения материалов с заданными свойствами. С полным основанием можно сказать, что на стыке, с одной стороны, теоретической химии и химической технологии, а с другой стороны, клинической медицины будет успешно развиваться современная медицинская техника будущего.

В последние годы в стоматологической практике в качестве основного конструкционного материала всё шире применяются полимеры и сополимеры. Особую группу представляют собой поликарбоксилатные полимеры, которые в стоматологии получили название цементы. Поликарбоксилатные цементы обладают высокой адгезией к дентину зубов, низкой растворимостью в полости рта, не раздражают пульпу, не вызывают болевых ощущений при фиксации коронок. Это так называемые биосовместимые композиты. Область применения данных композитов очень широкая: пломбирование каналов зубов, фиксация несъёмных протезов, защита пульпы, прокладки под амальгамы и силикатные цементы, пломбирование молочных зубов и временное пломбирование, фиксация ортодонтических аппаратов и вкладок и т.д. Наиболее широко применяемым в мировой стоматологии полимером (группа поликарбоксилатных цементов) является полиакриловая кислота (ПАК). Особую ценность при приготовлении препаратов на основе полиакриловой кислоты представляет не её водный раствор, а порошкообразный полимер, который в России не вырабатывается. Порошкообразная полиакриловая кислота более стабильна при хранении, легко дозируется и на её основе можно получать либо растворы заданной концентрации, либо в случае необходимости применять как таковую, то есть в виде порошка. Поэтому обеспечение стоматологических служб такой полиакриловой кислотой весьма актуально.

Преподаватели кафедры общей химии и студенты БелГУ участвуют в выполнении работы по получению ПАК около 5 лет и сотрудничают с ЗАО «Опытный экспериментальный завод ВладМиВа» (г. Белгород). Работа выполнялась с целью практической реализации её результатов на базе «ОЭЗ ВладМиВа», который обеспечивает стоматологическими препаратами и материалами как Белгородскую область, так и Российскую Федерацию и даже страны СНГ [8].

#### **Развитие стоматологической службы в Белгородской области и увеличение потребности в пломбировочных материалах**

Основным методом лечения кариеса зубов и предупреждения его осложнений является удаление патологически изменённых твёрдых тканей зуба, заполнение образовавшегося дефекта соответствующим пломбировочным материалом. Заключительным этапом лечения воспаления пульпы и верхушечного периодонтита зуба является также пломбирование, оно позволяет восстановить не только форму зуба, но и его функцию. От продолжительности сохранения пломб, их полноценности, по сути, зависит успех всего предшествующего трудоёмкого лечения заболеваний. Если учесть, что в нашей стране в течение года накладывается примерно 150 млн. пломб, то длительность сохранности пломб приобретает важнейшее значение для оценки качества стоматологической помощи вообще. Увеличение срока службы пломбы на 50% повышает коэффициент полезного труда в 2 раза, что равносильно увеличению количества врачей на 1000 специалистов [9].

В Белгородской области имеется широкая сеть стоматологической службы: 138 стоматологических кабинетов, 25 зубопротезных кабинетов и 7 ортодонтических кабинетов. В г. Белгороде – 95 стоматологических кабинетов, 3 стоматологических поликлиники, из них две взрослых (ул. Преображенская; ул. Щорса) и одна детская (пр. Славы).

Проведенный нами анализ основных показателей работы стоматологической службы, предоставленных областным медицинским информационно-аналитическим центром, позволяет сказать, что многие показатели стоматологической помощи в Белгородской области выше, чем по Российской Федерации в целом [10]. Например, в 2004 году в Белгородской области было проведено плановых профилактических осмотров для всех возрастных групп в 1,5 – 2 раза больше, чем в РФ (табл. 1).

Нуждаемость в санации взрослого населения и подростков (из числа лиц, осмотренных стоматологами) в Белгородской области в 2001 – 2003 гг. была на 1 – 3% выше, чем в среднем по России. В 2005 году она увеличилась на 1,0% и составила 63,2% (в 2004г. – 62,2%). Потребность в санации выше областного показателя отмечается в следующих районах: Красногвардейском – 90,5%, Новооскольском – 85,0%, Прохоровском – 81,6%, Ивнянском – 79,0%, Грайворонском – 73,5%, Чернянском – 72,2%.

Таблица 1

#### **Некоторые показатели стоматологической помощи населению в России и Белгородской области (данные за 2004 год)**

Показатель	Российская Федерация	Белгородская область
1. Выполнение плановых профилактических осмотров стоматологами (в % к числу населения):		
а) всего	14,8	22,7
б) взрослые и дети подросткового возраста 15 – 17 лет	6,9	15,0
в) дети 0 – 14 лет	45,1	64,8
2. Число санированных стоматологами (в % к числу нуждающихся):		
а) взрослые и дети подросткового возраста 15 – 17 лет	68,5	60,4
б) дети 0 – 14 лет	71,4	75,7

Число санированных стоматологических больных детей до 14 лет (в % к числу нуждающихся) в Белгородской области было несколько больше, чем в целом по РФ, однако среди взрослых и подростков этот показатель в нашей области ниже, чем в России (табл. 1).

Отмечаемое небольшое снижение профосмотров (с 17 до 14%) взрослого населения и подростков в 2003 – 2005 гг. (по сравнению с 2001 – 2002 гг.) обусловлено тем, что за последние годы уменьшилось число стоматологических кабинетов на промышленных предприятиях и некоторых учебных заведениях. Однако в целом произошло значительное увеличение числа стоматологических кабинетов в основном за счет коммерческих.

Расширение стоматологической службы в Белгородской области, предоставление дополнительных услуг населению предъявляет повышенные требования к количеству и качеству применяемых стоматологических материалов.

#### **Классификация пломбирочных материалов, их химический состав и свойства**

Развитие рынка современных стоматологических материалов ставит врача-стоматолога перед выбором того или иного пломбирочного материала для повышения эффективности и качества лечения.

По своему назначению все пломбирочные материалы делятся на 4 основные группы [11]:

1. Материалы для временных пломб.
2. Материалы для постоянных пломб.
3. Материалы для прокладок.
4. Материалы пломбирования корневых каналов.

Эта классификация довольно условна, так как многие материалы используются для различных целей.

В качестве пломбирочных материалов используют стоматологические цементы. По своему химическому составу они классифицируются на следующие группы (табл. 2) [9, с.370; 11, с.278].

Приведём краткую характеристику основных групп цементов.

Состав цинк-фосфатных цементов:

Порошок: оксид цинка  $ZnO$ , оксид магния  $MgO$ , оксид кремния  $SiO_2$ , пигмент.

Жидкость: водный раствор фосфорной кислоты  $H_3PO_4$ , алюминий  $Al$ , цинк  $Zn$ .

При изготовлении пломбирочных материалов порошок с жидкостью смешивают в определённом соотношении.

Силикатнофосфатные цементы представляют собой как цинк-фосфатные так и силикатные цементы. Их состав:

Порошок: 80% силикатного цемента и 20% цинк-фосфатного цемента.

Жидкость: ортофосфорная кислота  $H_3PO_4$ , соли алюминия и цинка (2-5%), 45% воды.

Силикатные цементы представляют собой гидравлическое вяжущее вещество. Их состав:

Порошок – продукт спекания многокомпонентной шихты, содержащей  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $Ca$ ,  $Na_2O$ ,  $Na$ ,  $P_2O_5$ ,  $F$ .

Жидкость – водный раствор фосфорной кислоты  $H_3PO_4$ , содержит  $Al_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $ZnO$ ,  $H_2O$ .

**Классификация стоматологических цемента**

Фосфатные	Фенолярные	Акрилатные	Поликарбоксилатные
1. Цинк-фосфатные 2. Цинк-силикатно-фосфатные	1. Цинк-эвгенольные: А) Полимерные Б) Содержащие ЕВА (ортоэтоксibenзойную кислоту) В) Глиноземные 2. Са(ОН) <sub>2</sub> -салицилатные	1. Полиметил-акрилатные 2. Диметил-акрилатные: А) наполненные Б) без наполнителя	1. Стеклоиономерные; 2. Цинк-поликарбоксилатные

Цинк-эвгенольные цементы представляют собой порошок чистого оксида цинка ZnO, содержащий наполнители (кремнезём SiO<sub>2</sub>, соли цинка). Жидкость состоит из очищенного эвгенола или гвоздичного масла.

Акрилатные цементы состоят из порошка (метилметакрилат или сополимер; перекись бензоила в качестве инициатора; наполнители; пигменты) и жидкости (мономер метилметакрилата с аминным ускорителем).

Стеклоиономерные цементы созданы путём объединения силикатных и полиакриловых систем. Порошок состоит из тонко измельчённого стекла фторсиликата кальция и алюминия. Жидкость представляет собой 50%-ный водный раствор сополимера полиакрил-итаконной или другой полиакриловой кислоты. Может также входить винная кислота.

Цинк-поликарбоксилатные цементы – высокоадгезионные стоматологические цементы, в которых сочетается прочность фосфатных цемента с биологической переносимостью цинк-оксид-эвгенольных. Их состав:

- порошок, состоящий из оксида цинка ZnO, оксида магния (1 – 5%), оксида алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или другого упрочняющего наполнителя, фторидов;
- жидкость – 40% водный раствор полиакриловой кислоты или сополимера акриловой кислоты с другими органическими веществами.

Как стеклоиономерные, так и цинк-карбоксилатные цементы являются композиционными пломбировочными материалами и состоят из органической основы (связующего), наполнителя, модифицированного полимеризационно способными соединениями. Кроме этого, для регулирования процесса полимеризации в основу композиционных материалов входят инициаторы, активаторы и ингибиторы полимеризации, а также стабилизаторы, красители и пигменты, существенно определяющие качество композитов [11, 12].

Существует несколько классификаций композиционных материалов. В основу разделения композитов на группы (виды) положены: способ полимеризации, величина зёрен и содержание наполнителя, а также показания к применению.

Обладая высокими физико-механическими и клиническими, эстетическими свойствами, композиционные материалы в настоящее время заняли достойное место в терапевтической стоматологии. Наибольшее значение в настоящее время приобретают композиционные поликарбоксилатные цементы.

## Создание поликарбоксилатных цемента

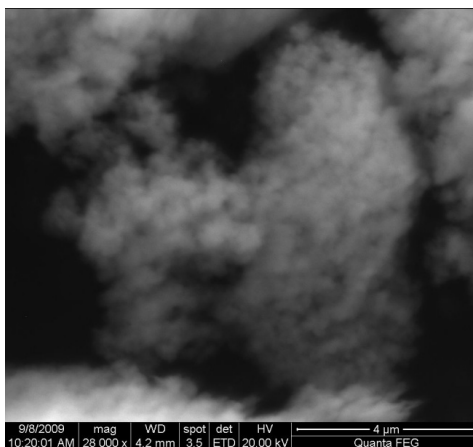
Стремление врачей-стоматологов применять пломбирочные материалы улучшенного качества, которые обладали бы манипуляционными свойствами и прочностью фосфатных цемента, незначительным раздражающим действием цинкоксидаэвгенольных и проявляли бы адгезию к тканям зуба, привели к созданию поликарбоксилатных цемента. Большой вклад в данную проблему внесли М. Гернер, Л.И. Мау, М.А. Нападов, 1970; Smith, 1968; Mortimer, auter, 1969 [13, с.40]. По своей химической природе эти материалы представляют собой композиты, которые нашли своё место в терапевтической стоматологии и выпускаются в передовых странах, а именно: в Англии под торговым названием «Poly-C» и «Zp-Zine cement», в Германии под торговым названием «Durelon», в Японии – «Carbo-cement», в Чехословакии – «Karboxy Adhesor».

Основные методико-технические требования, предъявляемые к поликарбоксилатным цементам, отражены в международном стандарте ИСО №4104. Поликарбоксилатные цементы представляют собой отдельно хранимые порошок и жидкость (или две жидкости), при смешивании которых образуется самопроизвольно затвердевающая в течение 4 – 9 минут при комнатной температуре цементная формировочная масса. Порошок представляет собой оксид цинка (ZnO), содержащий модифицирующие компоненты MgO, CaCl<sub>2</sub>, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>. Жидкость поликарбоксилатного цемента представляет 30 – 50%-ный вязкий водный раствор диоксиполикарбоновой кислоты молекулярной массы 80.000 – 180.000.

Для приготовления формовочной массы в зависимости от цели применения (для изготовления пломбы, прокладки, фиксации протеза) берётся порошок и жидкость в соотношении (1,5 – 3,0):1,0. Затвердевание поликарбоксилатных цемента обусловлено сшивкой линейных макромолекул полиакриловой кислоты поливалентными катионами (например, цинком) с образованием пространственно-сетчатой структуры. Сшивка преимущественно имеет донорно-акцепторную природу.

Образование хелатной связи, способность полиакриловой кислоты образовывать комплексы и реагировать с протеином дентина обеспечивают адгезию к эмали и дентину зуба. Выбор полиакриловой кислоты обусловлен её способностью растворяться в воде и образовывать хелатные соединения.

### Микрофотография стоматологического композита, полученного на основе полиакриловой кислоты и измельчённого мелкодисперсного стекла



Для клинической оценки поликарбоксилатных цемента важно знать их механические свойства: прочность на сжатие, растяжение, сдвиг. Прочность на сжатие поликарбоксильных цемента несколько меньше, чем фосфатных, на растяжение – значительно больше. У фосфатных цемента, применяемых при цементации, прочность на растяжение составляет 5 МН/м<sup>2</sup>, на сжатие – 100 МН/м<sup>2</sup>. Для поликарбоксилатных цемента эти показатели равны 64 МН/м<sup>2</sup> и 67 МН/м<sup>2</sup>, соответственно [13, 14].

Физико-механические и манипуляционные свойства поликарбоксилатных композиционных цемента в огромной степени зависят от связующего полимера. В наибольшей степени этим показателям отвечает полиакриловая кислота. На кафедре общей химии Белгородского государственного университета (БелГУ) была разработана

отечественная технология получения высококачественной полиакриловой кислоты. Причем, в отличие от зарубежных аналогов, выпускающих полиакриловую кислоту в виде нестабильного при хранении водного раствора, полиакриловая кислота получаемая по технологии БелГУ представляет собой мелкодисперсный наноструктурный стабильный при хранении легкодозировуемый порошок на основе которого потребитель мог бы приготовить раствор любой концентрации [15].

Технология (способ) получения полиакриловой кислоты запатентован БелГУ [16] и в виде интеллектуальной собственности по лицензионному договору РФ 001.160.5 передан Белгородскому опытно-экспериментальному заводу «ВладМиВа», который освоил выпуск семи стоматологических препаратов на основе полиакриловой кислоты, производимой по технологии БелГУ (2-а из которых приведены ниже).

### **Цемент стоматологический стеклополиалкенадный**



Предназначен для:

- ✓ восстановления кариозных полостей I, II, III классов по Блэку;
- ✓ лечения некариозных поражений твердых тканей зуба (клиновидные дефекты, эрозия эмали);
- ✓ применения в качестве изолирующих подкладок под постоянные пломбы из композитов и амальгам.

"Цемилайт" выпускается в виде комплекта порошок-жидкость, обладает высоким химическим сродством как к полимерным материалам, так и к тканям зуба, обеспечивает надежное краевое прилегание.

### **Универсальный стеклоиономерный цемент**



Стеклоиономерный универсальный рентгеноконтрастный материал «Цемион» – традиционный стеклоиономерный цемент химического отверждения, обладающий химической адгезией к дентину и эмали.

Предназначен для:

- ✓ реставрации молочных зубов (все классы полостей);
- ✓ пломбирования полостей I и II классов (включая запечатывание фиссур);
- ✓ пломбирования полостей V класса (если эстетические требования не являются приоритетными);
- ✓ лечения некариозных поражений твердых тканей (клиновидные дефекты, эрозия эмали);
- ✓ временного пломбирования при длительном лечении;
- ✓ наращивания культи зуба и восстановления разрушенной структуры зуба под коронку;
- ✓ подкладки при пломбировании композитами и амальгамой.

**Выводы.** Широкому применению композитных и вспомогательных стоматологических материалов препятствует их высокая стоимость на мировом рынке. Поэтому весьма актуально создание основ отечественной химической технологии и аппаратного оформления процессов их получения. Это касается стеклоиономерных, металлосодержащих, гибридных и компомерных композитов, а также лаков и паст. Особое место среди них занимает полиакриловая кислота, так как на её основе могут готовиться десятки различных стоматологических материалов.

### Литература

1. Состояние окружающей среды и использование природных ресурсов в Белгородской области в 2000 году (Ежегодный доклад) / Сост. и глав. ред. Е.Г. Глазунов. – Белгород, 2001. – 158 с.
2. К вопросу о йоддефицитных заболеваниях в г. Белгороде Белгородской области / В.А. Чуйко, С.Г. Чеботарев, Е.А. Шенцева, В.А. Яковенко // Научные ведомости БелГУ. Серия: Медицина. Фармация. №1 (16), 2002. – 236-247 с.
3. Надеждин, С.В. Морфофункциональные особенности нейроэндокринных сдвигов в организме под влиянием микроэлементного состава питьевой воды на примере Белгородской области / С.В. Надеждин, Т.В. Павлова, Л.А. Павлова // Научные ведомости БелГУ. Серия: Медицина. Фармация. № 1 (16), 2002 – 141-146 с.
4. Голдовская, Л.Ф. Экологическая оценка рек Белгородской области по жесткости и кислотно-основным свойствам воды / Л.Ф. Голдовская, В.А. Перистый, И.А. Артёменко // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова: Материалы II Международ. науч.-практ. конф. «Экология: образование, наука, промышленность и здоровье». Часть IV. № 8, 2004. – 36-38 с.
5. Экологическая оценка реки Северский Донец по некоторым физико-химическим показателям / И.А. Артёменко, А.Е. Белых, Н.А. Павлов, Л.Ф. Голдовская-Перистая // Сборник студенческих научных работ: В 3 ч. – Белгород: Изд-во БелГУ, 2004. – Выпуск VIII. – Ч. I. – 110-113 с.
6. Использование минеральных лечебно-столовых вод в профилактике и коррекции патологии щитовидной железы / С.В. Надеждин, Л.Ф. Перистая, И.А. Павлов, Е.И. Таранова // Научные ведомости БелГУ. Серия: Медицина. Фармация. № 1 (18), 2004. – 88-90 с.
7. Голдовская, Л.Ф. Химия окружающей среды. – 2-е изд. – М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 295 с.
8. Стоматологическая программа (Сборник стоматологических материалов выпускаемых фирмой «Владмива») В.П.Чуев, А.А. Бузов, Е.А.Кузьмина. – Белгород, 2005. – 216 с.
9. Куракина, Н.В. Терапевтическая стоматология детского возраста. – М.: Медицинская книга; Н.Новгород: изд-во НГМА, 2004. – 744 с.
10. Основные показатели деятельности лечебно-профилактических учреждений и состояния здоровья населения Белгородской области за 2001 – 2005 годы / Под ред. М.А. Степчук. – Белгород, 2006. – 274 с.
11. Вязьмитина, А.В. Материаловедение в стоматологии / А.В. Вязьмитина, Т.Л. Усевич. – Ростов н/Д.: Феникс, 2002. – 352 с.
12. Николишин, А.К. Восстановление (реставрация) и пломбирование зубов современными материалами и технологиями. – Полтава: изд-во «Полтава», 2001. – 176 с.
13. Гернер, М.М.. Материаловедение по стоматологии / М.М. Гернер, Е.А. Аронов, А.Э. Рофе. – М.:Медгиз, 1982.
14. Композиционные пломбировочные материалы / В.И. Лукьяненко, К.А. Макаров, М.З. Штейнгард, А.С. Алексеева. – Л.: Медицина, 1988.
15. Перистый, В.А. Разработка технологии производства полиакриловой кислоты для стоматологических целей / В.А. Перистый, Л.Ф. Перистая, В.П. Чуев // Научные ведомости БелГУ: серия «Естественные науки». – №11(66), 2009. – 95-100 с.
16. Патент РФ № 2.266.918, МПК C08F 120/06. Способ получения полиакриловой кислоты / Перистый В.А., Чуев В.П., Никитченко В.М. Заявлен 30.06.2004; опубликован 27.12.2005. Бюл. № 36.

PROBLEMS OF CHEMICAL SCIENCE IN THE FIELD  
OF BIOCOMPATIBLE COMPOSITES FOR DENTISTRY

L.F. Peristaya  
V.A. Peristy  
N.V. Buryagina

**Belgorod  
State  
University**

***e-mail: peristaya@bsu.edu.ru***

Deficiency of Iodine and Fluorine in tap water of district water supply, common for many Russian regions and is one of causes of endemic wren and dental caries. Therefore, the aim of chemical science is development of domestic production technology of modern and advanced biocompatible polymeric materials and composites on their basis to meet the needs of dental materials. First of all, this applies glassionomeric, metal, hybrid and compomeric composites, as well as varnishes and pastes. Polyacrylic acid is one of the main materials, because it is a base of tens of different dental materials.

Key words: dentistry, filling materials, biocompatibility, polymers, composites.