



**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИШНПТ
К.К. Манабаев

_____ « ____ » _____ 2020 г.

ПОЛУЧЕНИЕ ЦИНК-ФОСФАТНОГО СТОМАТОЛОГИЧЕСКОГО ЦЕМЕНТА

Методические указания к выполнению лабораторной и
самостоятельной работы по курсу
«Современные композиционные материалы»
для студентов направления подготовки **бакалавров**
18.03.01 Химическая технология

Томск 2020

УДК 936.5:546.284

Получение цинк-фосфатного стоматологического цемента

Методические указания к лабораторному практикуму и самостоятельной работе студентов по курсу «Современные композиционные материалы» для студентов направления подготовки бакалавров 18.03.01 Химическая технология

Томск: Изд. ТПУ, 2020.- 14 с.

Составитель: **к.т.н. Сударев Е.А.**

Методические указания рассмотрены и рекомендованы
к изданию методическим семинаром НОЦ Н.М Кижнера
«__» _____ 2020 г.

Заведующий кафедрой - руководитель
научно-образовательного центра
на правах кафедры, д.х.н, профессор _____ Е.А. Краснокутская

Рецензент

Доктор технических наук, профессор ТПУ
В.И. Верещагин

© Составление ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2020
© Сударев Е.А., составление 2020

1. Общие теоретические сведения

Стоматологический цемент (от нем. Zement, лат. Caementum - битый камень) - пломбировочный материал, состоящий из порошка и жидкости, при смешивании которых образуется однородная, тестообразная, пластичная масса, а после отверждения в результате химической реакции между компонентами - однородная камнеподобная структура.

Стоматологические цементы **классифицируют по химическому составу, способу твердения и назначению.**

По химическому составу цементы подразделяют на:

- *Силикатные цементы*, основанные на реакции взаимодействия порошка алюмосиликатного стекла и водного раствора фосфорной кислоты, который может дополнительно содержать ионы металлов. Эти цементы используют для эстетического восстановления передних зубов.

- *Цинк-фосфатные цементы*, основанные на реакции взаимодействия оксидного порошка (основной компонент - оксид цинка) и водного раствора фосфорной кислоты, который может содержать ионы металлов. Эти цементы применяют для фиксации зубных протезов и аппаратов на твердых тканях натуральных зубов. Они также применяются для подкладок под пломбировочные материалы при восстановлении зубов и для временного пломбирования.

- *Силикофосфатные цементы*, основанные на реакции взаимодействия порошка кислоторастворимого алюмосиликатного стекла и оксидов металлов (в основном оксида цинка) с водным раствором фосфорной кислоты, который может содержать ионы металлов. В зависимости от соотношения порошка и жидкости эти цементы применяют для фиксации зубных протезов и аппаратов к твердым тканям натуральных зубов или для временного пломбирования.

- *Цинк-поликарбоксилатные цементы*, основанные на реакции взаимодействия оксида цинка с водными растворами полиакриловой кислоты или аналогичными поликарбоксилатными соединениями. К ним также относятся порошкообразные смеси оксида цинка и поликарбоксилатной кислоты, которые смешивают с водой. Эти цементы применяют в качестве временных пломбировочных материалов или для фиксации зубных протезов и аппаратов на твердых тканях натуральных зубов, соответственно изменяя соотношение порошка и жидкости.

- *Стеклополиалкенаатные цементы*, основанные на реакции взаимодействия порошка алюмосиликатного стекла и водного раствора

полиалкенадной кислоты или порошкообразной смеси алюмосиликатного стекла и полиакриловой кислоты с водой или водным раствором винной кислоты. Эти полупрозрачные цементы применяют для эстетического восстановления зубов, для фиксации, для подкладок или прокладок, а также для герметизации ямок и фиссур (борозды и углубления на жевательных зубах).

По способу твердения цементы подразделяют на:

- Цементы, твердеющие в результате химического взаимодействия кислотно-основного типа.
- Светоотверждаемые или светоактивируемые цементы, твердеющие в результате химического взаимодействия кислотно-основного типа и, дополнительно, для ускорения процесса твердения и достижения оптимальных свойств цемента под воздействием активирующего света.
- Светоотверждаемые или светоактивируемые цементы, включающие материалы ручного и механического смешивания, в том числе цементы «однокомпонентные» - готовые для применения, предназначенные для подкладок под пломбы и восстановления зубов.

По назначению цементы подразделяют на:

- Цементы для фиксации.
- Подкладки и прокладки.
- Цементы для пломбирования или восстановления зубов.

1.1 Цинк-фосфатный цемент является продуктом тонкого измельчения фритты, полученной в результате спекания при высоких температурах смеси оксидов: ZnO , SiO_2 , MgO , CaO , Bi_2O_3 .

В настоящее время используются *цинк-фосфатный цемент* примерно следующего состава (% по массе):

ZnO – 83...90 %;

MgO – 5...13 %;

SiO₂ – 0,05...5 %

ZnO – обеспечивает хорошее прилипание материала к стенкам полости (адгезию), пластичность.

SiO₂ – придает прозрачность, стекловидность, блеск, улучшает спекание шихты.

MgO – увеличивает пластичность, механическую прочность, до 10% снижает температуру спекания.

CaO – влияет на сроки схватывания цемента, увеличивает вязкость.

Bi₂O₃ – добавляют для придания, гладкости (однородности) свежесмешанному цементу, однако в больших количествах она может несколько увеличивать время твердения материала.

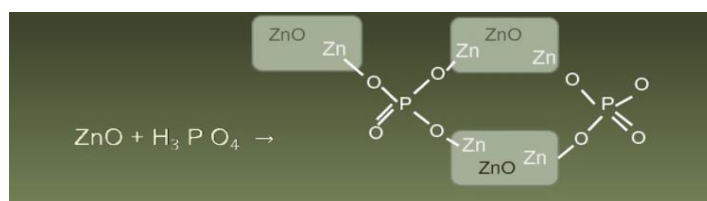
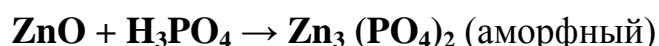
Жидкость затворения цинк-фосфатных цементов: сиропоподобный, прозрачный, без осадка, без запаха 38...44 % водный раствор ортофосфорной кислоты (**H₃PO₄**) с добавлением гидратов оксидов **Zn**(1...9%), **Al** (2...3%) и **Mg**(1...9%) для частичной нейтрализации.

1.2 Механизм твердения цинк-фосфатного цемента

В процессе смешивания порошок цинк-фосфатного цемента приходит в контакт с жидкостью и инициируется химическая реакция. В процессе этой реакции происходит частичная нейтрализация жидкости. Поверхность щелочного порошка частично растворяется, реакция сопровождается экзотермическим эффектом.

Соединения, формирующиеся вследствие реакции, происходящей между порошком и жидкостью, называются фосфатами цинка, магния, алюминия и т. д. Твердый цинк-фосфатный цемент в основном представляет собой гидратированную аморфную сеть фосфата цинка, в которой находятся не полностью растворенные частицы порошка. Эта аморфная фаза крайне пористая. Соотношение частичек порошка и фосфатной матрицы варьирует в зависимости от взятого количества порошка и жидкости. Затвердевший цемент, имеющий минимальное количество фосфатной матрицы, имеет лучшие физические свойства и дает лучшие клинические результаты.

Химическая реакция:



Хотя в процессе реакции образуются не кристаллические фосфаты, в последующем может происходить рост кристаллов **Zn₃(PO₄)₂·4H₂O** с выделением влаги в процессе твердения.

Характер прохождения реакции между цинк-фосфатным цементным порошком и жидкостью является определяющим в характеристике рабочего времени и конечных свойств цементной массы. Правильное количество

порошка, вводимое в жидкость медленно на охлажденной пластинке (около 20°C), обеспечивает необходимую консистенцию цемента. Указанные требования должны строго соблюдаться.

1.3 Свойства цинк-фосфатных цемента

Положительные:

- пластичность;
- хорошая прилипаемость;
- малая теплопроводность;
- безвредность для пульпы;
- рентгеноконтрастность.

Отрицательные:

- пористость;
- химическая неустойчивость к слюне;
- невысокая механическая прочность;
- отличается от цвета эмали;
- изменение в объеме при отверждении – усадка приблизительно 0,5 %.

2. Лабораторная работа

Цель работы: получить цинк-фосфатный стоматологический цемент и исследовать его свойства.

Методика выполнения работы:

По заданию преподавателя цинк-фосфатную шихту готовят, тщательно смешивая его компоненты в фарфоровой шаровой мельнице в течение **15-30 мин.** Затем полученную шихту высыпают в керамический капсель, разделяя ее на части картоном.

Спекают шихту при температуре **1000...1300 °C** в течение **4...8 ч.**

Измельчение полученного спека осуществляют в фарфоровой шаровой мельнице до остатка на контрольном сите с размером ячейки **80 мкм** не более **0,5%**. Качество спекания, дисперсность частиц и состав композиции – вот основные факторы, определяющие реактивность цемента при смешивании с жидкостью.

После чего каждая подгруппа студентов определяет свойства цинк-фосфатного стоматологического цемента, а именно:

- начальное время твердения или рабочее время при отсутствии активирующего света (сроки схватывания);
- предел прочности при сжатии и изгибе;
- химическую стойкость цемента после воздействия агрессивных сред.

2.1 Определение начального времени твердения или рабочего времени при отсутствии активирующего света

Металлическую форму, термостатированную при $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$, помещают на алюминиевую фольгу и заполняют ее вровень с верхней поверхностью формы смешанным цементом (см. схему замешивания цемента).

Через **60 с** после окончания смешивания заполненную цементом форму вместе с алюминиевой фольгой помещают в сушильный шкаф при $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$. Форма и фольга должны хорошо прилегать друг к другу.

Через **90 с** после окончания смешивания осторожно опускают иглу ОГЦ-1 (рис.1) вертикально на поверхность цемента и оставляют в таком положении на **5 с**. Повторяют погружение иглы каждые **30 с**. Отмечают время от начала смешивания до момента, когда игла не сможет погрузиться в образец цемента толщиной **4-5 мм** на глубину не более **0,1 см** от дна образца.

Начальное время твердения или рабочее время записывают как время от начала смешивания до момента изменения глубины погружения иглы.

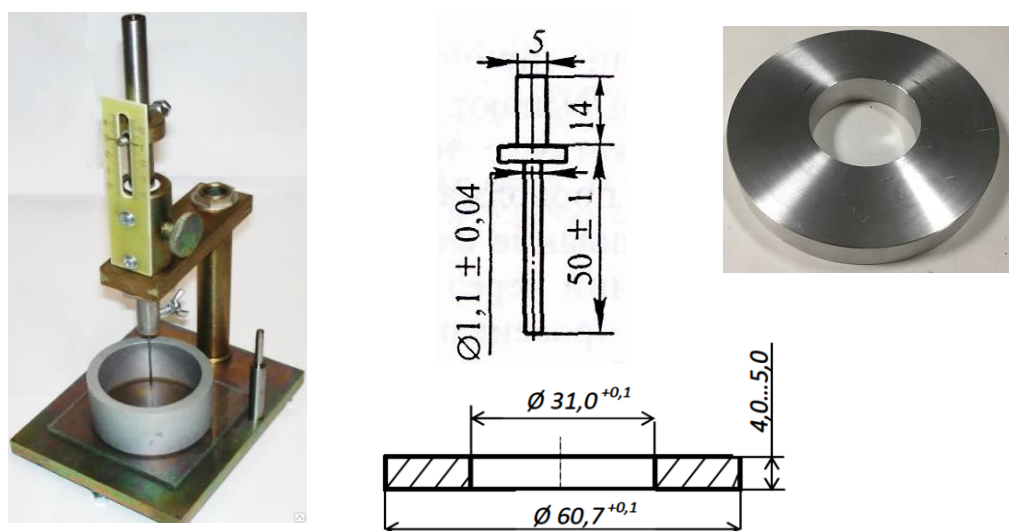


Рис. 1. Прибор ОГЦ-1

2.1.1 Схема замешивания цинк-фосфатного цемента

Техника замешивания цинк-фосфатного цемента, рекомендуемая инструкцией, сводится к следующему: на стеклянную пластинку помещают необходимое количество порошка и разделяют ее на 4 части. Затем одну из частей вновь делят пополам, а $1/8$ снова делят на две части, равные $1/16$ всего количества порошка. После этого большую (четвертую) часть порошка смешивают с небольшим количеством взятой жидкости, добавляя по мере замешивания все меньшие и меньшие части по следующей схеме (табл.1):

Таблица1.

Часть общего количества порошка	Время замешивания, с
$1/4$	30
$1/4$	15
$1/4$	15
$1/8$	10
$1/16$	10
$1/16$	10

Перемешивать порошок и жидкость на небольшом участке пластинки следует тщательно и достаточно быстро (не более $1\frac{1}{2}$ мин) путем добавления сначала оставшихся двух четвертей, одной восьмой и двух шестнадцатых долей порошка. Однако врачи-практики редко придерживаются этой рекомендации и, используя свой опыт, просто добавляют небольшие порции порошка к жидкости. Надо принять за правило прибавлять последующую порцию порошка лишь после того, как предыдущая порция хорошо растерта. Нельзя добавлять жидкость к густой смеси, так как это нарушает процесс кристаллизации цемента и резко уменьшает его прочность. Порошок при длительном пребывании во влажном воздухе способен увлажняться в силу некоторой гигроскопичности, поэтому нельзя набирать порошок и жидкость заранее.

Шпатель нужно брать таким образом, чтобы все пальцы, за исключением указательного, охватывали инструмент снизу.

Указательный палец накладывают сверху, а конец шпателя (противоположный тому, которым осуществляется замешивание) проходит под ладонью.

Плоскость рабочей части шпателя должна быть параллельна плоскости стекла. Стекло при замешивании обязательно должно лежать на столе, а не находиться в руках. Левая рука при замешивании цемента фиксирует стеклянную пластинку на столе.

При замешивании (**рис.2**) производят сначала круговые движения, а затем, с появлением вязкости материала производят растирающие движения, прилагая силу, до получения однородной массы. Цемент может считаться приготовленным, когда шпатель, отрываясь от цементной массы, оставляет за собой шероховатую поверхность с зубцами высотой не более **1 мм**, но не тянется в виде нитей.

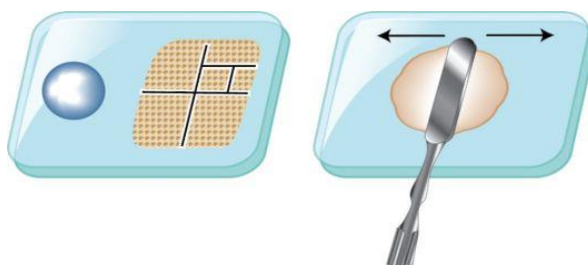


Рис.2. Схема замешивания цинк-фосфатного цемента

Соотношение порошка и жидкости: **2 г - на 0,35 - 0,5 мл (17,5 – 25%)**. Порошок добавлять к жидкости частями. Время замешивания: **90 с**.

Начало схватывания происходит через **2 мин**. *Конец схватывания* **5 - 9 мин**.

2.3 Изготовление образцов на основе цинк-фосфатного стоматологического цемента и испытание их на прочность при сжатии

Каждая подгруппа студентов должна изготовить 10 образцов-цилиндров.

Через **60 с** после окончания смешивания пресс-форму заполняют раствором цемента. Для уплотнения раствора и исключения пустот или пор форму заполняют цинк-фосфатным цементом большими порциями, уплотняя массу шпателем, затем прессуют образцы. Излишки цементной массы с верхней стороны пресс-формы удаляют.

Через **1 ч** после формования у образцов-цилиндров зашлифовывают торцы до получения гладкой поверхности, расположенной под прямым углом к продольной оси образца. Для этого используют влажную шлифовальную бумагу N 400 с карбидом кремния или абразив другого типа для шлифования (абразив не должен быть более грубым).

Непосредственно после окончания шлифования образцов визуально проверяют их поверхность на наличие воздушных пузырей и сколов по краям. *Все образцы с дефектами бракуют*. Отобранные бездефектные образцы опускают в сосуд с дистиллированной водой и помещают в сушильный шкаф при температуре **(37±1) °C** на **24 ч**.

Через **24 ч** твердения в сушильном шкафу, образцы извлекают из сосуда с дистиллированной водой, обтирают влажной тряпкой и замеряют их линейные размеры.

После чего **5** образцов-цилиндров подвергают испытанию на прочность при сжатии на прессе **ПГМ-100МГ4**. Каждый образец помещают между пластинками прессы, располагая их боковыми гранями на плоскостях пластин.

Предел прочности при сжатии отдельного образца вычисляют по формуле:

$$\sigma_{\text{сж}} = \frac{4 \cdot \mu \cdot K}{\pi \cdot d^2}, \text{ кгс/см}^2 \text{ (МПа)} \quad (1)$$

μ – показания электронного датчика, мВ;

K – коэффициент, $K = 38,2$ кг/мВ;

d – диаметр образца, см.



Предел прочности при сжатии образцов вычисляют как среднее арифметическое из четырех **Рис.3.** Форма 3ФБ20 наибольших результатов испытаний пяти образцов.

2.4 Определение прочности при изгибе цинк-фосфатного цемента

Каждая подгруппа студентов должна изготовить образцы-балочки размером **20x20x100 мм**.

Образцы-балочки формируют в трехгнездовую металлическую форму (**рис.3**). Форму тщательно собирают, внутреннюю поверхность стенок и поддона покрывают полиэтиленовой пленкой для предотвращения прилипания цемента к форме.

Через **60 с** после окончания смешивания форму заполняют цементом. Для уплотнения раствора подготовленную форму помещают на стандартной лабораторной виброплощадке (**рис.4**), создающей вертикальные колебания с амплитудой **0,35 мм** и частотой **2800-3000** колебаний в минуту. Готовый раствор укладывают в гнезда формы слоем приблизительно **1 см** и включают виброплощадку. Затем в течение **2 мин** вибрации все три гнезда формы равномерно небольшими порциями заполняют раствором. Через **3 мин** от начала виброукладки площадку выключают и снимают форму. Излишки цементной массы с верхней стороны формы удаляют шпателем.

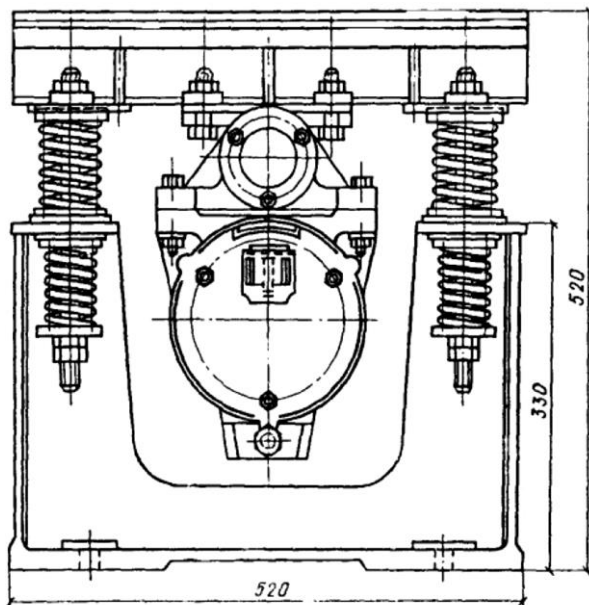


Рис.4. Лабораторная виброплощадка

Через **1 ч** после формования образцы-балочки вынимают из формы, и зашлифовывают параллельные грани образцов до получения гладкой поверхности.

Полученные образцы опускают в сосуд с дистиллированной водой и помещают в сушильный шкаф при температуре $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ на **24 ч**.

Через **24 ч** твердения в сушильном шкафу, образцы извлекают из сосуда с дистиллированной водой, обтирают влажной тряпкой и замеряют их линейные размеры. После чего образцы-балочки испытывают на изгиб при помощи пресса **ПГМ-100МГ4**, предварительно разместив их между специальными пластинами (схема рис.5).

Прочность при изгибе $\sigma_{из}$ (МПа), вычисляют по формуле:

$$\sigma_{из} = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (2)$$

где F - нагрузка при разрушении образца, кгС;

$$F = \mu \cdot K,$$

μ – показания электронного датчика, мВ;

K – коэффициент, $K = 38,2$ кг/мВ

L – расстояние между опорами с точностью, см;

b – ширина образца, измеренная непосредственно перед началом испытания, см;

h – высота образца, измеренная непосредственно перед началом испытания, см.

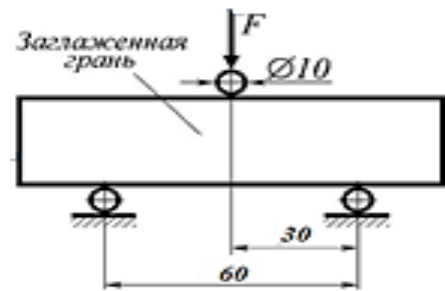


Рис.5. Схема испытания образцов-балочек на изгиб

Предел прочности при изгибе образцов цинк-фосфатного стоматологического цемента вычисляют как среднее арифметическое из двух наибольших результатов испытания трех образцов-балочек.

2.5 Исследование химической стойкости цинк-фосфатного цемента под воздействием агрессивных сред

В ходе данного эксперимента готовят 5 образцов-цилиндров для определения химической стойкости цинк-фосфатного цемента под воздействием агрессивных сред. Образцы готовят согласно п.2.3.

Пять образцов одновременно погружают в емкости с 10 % раствором молочной кислоты, 5 % раствором поваренной соли и газированной воды на 1 час. По истечении часа образцы извлекают, промывают водой и оценивают визуально и под микроскопом изменения в образцах. Результаты записывают в табл.2.

Таблица 2.

Наименование стоматологического цемента	Описание поверхности цемента после отверждения	Описание поверхности цемента после воздействия агрессивных сред		
		10 % Молочная кислота	5 % NaCl	Газ. вода

После визуального и микроскопического анализа образцы высушивают в сушильном шкафу в течение 1 часа при температуре (37 ± 1) °С. Затем образцы-цилиндры подвергают испытанию на прочность при сжатии на прессе ПГМ-100МГ4.

2.6 Обработка результатов испытаний и выводы

Данные всех подгрупп студентов записываются в одну сводную табл.3, анализируются и делаются выводы о свойствах цинк-фосфатного стоматологического цемента.

Таблица 3. Свойства цинк-фосфатного стоматологического цемента

Наименование стоматологического цемента	Сроки схватывания, мин		Предел прочности, МПа		Предел прочности при сжатии (МПа) после воздействия агрессивных сред		
	начало	конец	$\sigma_{сж}$	$\sigma_{из}$	10 % Молочная кислота	5 % NaCl	Газ. вода
Среднее арифметическое значение							
Среднее квадратическое отклонение							
Коэффициент вариации							

Литература:

1. Светлов А.Ю. Современные стоматологические цементы // Научное обозрение. Медицинские науки. – 2017. – № 4. – С. 92-95.
2. Данилина Т.Ф., Михальченко Д.В., Наумова В.Н., Жидовинов А.В. Литье в ортопедической стоматологии. Клинические аспекты. – Волгоград: Изд-во ВолгГМУ, 2014. – С. 184.
3. Биденко Н.В. Стеклоиономерные цементы в стоматологии. – Киев: Книга плюс, 1999. – 99 с.
4. Лотов В.А. Технология материалов на основе силикатных дисперсных систем. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 202 с.
5. Стрелюхина Т.Ф. Стоматологические пломбировочные материалы. – Л.: Медицина, 1969. – 240 с.
6. ГОСТ 31578-2012 Цементы стоматологические на водной основе. Технические требования. Методы испытаний.

Учебное издание

ПОЛУЧЕНИЕ ЦИНК-ФОСФАТНОГО СТОМАТОЛОГИЧЕСКОГО ЦЕМЕНТА

Методические указания к выполнению лабораторной и самостоятельной
работы по курсу «Современные композиционные материалы»
для студентов направления подготовки бакалавров
18.03.01 Химическая технология

Составитель

Сударев Евгений Александрович

Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
С качеством представленного оригинал-макета

Подписано к печати 05.11.2010. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ.л. 9,01. Уч.-изд. л. 8,16.
Заказ . Тираж 20 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательство Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО ТПУ . 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30 Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru