МИНЗДРАВ РОССИИ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ

УЧРЕЖДЕНИЕ

ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

«Дальневосточный государственный медицинский университет»

Министерства здравоохранения Российской Федерации

(ФГБОУ ВО ДВГМУ Минздрава России)

МЕДИКО-ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ КОЛЛЕДЖ

Кафедра стоматологии ортопедической

Допущена к защите

Директор МФК Мешалкина С.Ю.

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ (подпись)

Кабакова Татьяна Викторовна

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ В ТЕХНОЛОГИИ НЕСЪЁМНОГО ПРОТЕЗИРОВАНИЯ.

**Выпускная квалификационная (дипломная) работа**

По специальности 31. 02. 05 - Стоматология ортопедическая

Студент-дипломник:

Группа 64203 ОС

Очная форма обучения

Кабакова Татьяна Викторовна\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Руководитель: Преподаватель кафедры

Стоматологии ортопедической

К.м.н. Шпак Н.С.\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

г. Хабаровск 2022

**СОДЕРЖАНИЕ**

Введение…………………………………………………………………………. 3

Глава 1: Состав и свойства композиционных материалов…………………… 8

1.1 Изготовление композиционных материалов………………………………. 8

1.2 Композиционные полимеры………………………………………………… 9

1.3 Композиционные облицовочные материалы……………………………... 20

1.4 Технология присоединения облицовочных композиционных материалов к металлическому каркасу……………………………………………………….. 22

1.5 Изготовление несъёмных протезов при использовании композиционных материалов……………………………………………………………………… 24

1.6 Недостатки традиционных методов формирования и полимеризации базисных полимеров……………………………………………………………. 25

Заключение……………………………………………………………………… 32

Список используемой литературы…………………………………………….. 34

**ВВЕДНИЕ**

Данная работа посвящена различным видам композиционных материалов, их классификации и применению в зуботехническом деле. Однако, в настоящее время из композиционных метариалов изготовлено более тысяч различных медицинских изделий. Все дальнейшие успехи химической отрасли стала зависеть от совместной работы между врачами-медиками и химиками.

Химические предприятия выпускают разнообразные полимеры с точной реализацией требований, которые к ним предъявляются. Как правило, специальные композиционные полимеры для медицинских целей пока еще не используются. Важно разработать технические условия на «медицинские чистые» композиционные полимеры, которые не оказывают вредного воздействия на организм человека.

В 40-50-х годах XX в. в США был разработан новый вид стоматологических пломбировочных материалов - наполненные акриловые пластмассы.

Для улучшения свойств в их состав вводили различные неорганические наполнители. Однако длительное время такие попытки не давали существенного результата, так как акриловая пластмасса недостаточно прочно удерживала наполнитель после полимеризации. Успех в создании новых материалов связан с именем Рафаэля Бовена, синтезировавшего акриловый мономер – бисфенол-А-диглицидилметакрилат - «Bis-GMA», впоследствии получивший название «смола Бовена». Этот мономер отличается способностью прочно удерживать неорганический наполнитель в матрице акриловой пластмассы, что позволило создать новый вид пломбировочного материала, состоящего из мономера «Bis-GMA» и силанизированной кварцевой муки.

Таким образом, заменяя полиметилметакрилат мономером «Bis-GMA» и используя кварц или силикаты в качестве наполнителя, а силаны как связующее вещество, в начале 60-х годов прошлого столетия удалось создать новый тип материалов - композитные пломбировочные материалы, существенно отличающиеся от своих предшественников.

Первые композиты выгодно отличались от ненаполненных пластмасс более высокими физико-механическими свойствами, высоким эстетическим качеством, меньшей усадкой. Однако их адгезия и краевое прилегание к твердым тканям зубов были недостаточны.

Одним из недостатков композитных материалов является усадка, возникающая при полимеризации и составляющая для разных материалов от 2 до 5 об.%. В настоящее время используют различные адгезивные системы, которые способны обеспечить прочное присоединение композита к твердым тканям зубов и другим стоматологическим материалам (пластмассам, металлу, фарфору и ситаллам, и пр.). Механизм связывания композита с тканями зуба и другими материалами является по своей природе химическим и микромеханическим.

Композитные материалы широко применяют не только в качестве пломбировочного материала, но и для укрепления ортодонтических аппаратов, фиксации несъемных протезов, восстановления зубов перед препарированием, проведения различных эстетических процедур, фиксации шин, для изготовления жакетных коронок и металлокомпозитных мостовидных протезов и так далее.

**Глава 1: Общие сведения о композиционных материалах.**

Современные композитные материалы представляют собой смесь неорганических частиц, взвешенных в связывающей органической матрице. Кроме того, в их состав входят силаны, инициаторы полимеризаций, стабилизаторы, красители и пигменты, существенно определяющие качество композитов.

Для получения композитов используют многофункциональные, чаще всего бифункциональные, метакрилаты, имеющие следующую структуру: (Схема 1.1)

Упрощенно мономер представлен формулой: (Схема 1.2)

При изготовлении современных композитов наряду с Bis-GMA используют другие мономеры, например уретандиметилакрилаты (UDA), дикандиолдиметакрилаты (DGMA) или триэтиленгликолдиметакрилаты (TGDMA), благодаря чему удается снизить вязкость и время полимеризации мономера.

Независимо от типа все мономеры имеют двойную связь, и полимеризация происходит путем «раскрытия» этой двойной связи, что приводит к присоединению отдельных мономеров к растущей полимерной цепи. Полимеризация сопровождается увеличением вязкости, образованием твердого вещества. Когда вязкость достигает этого уровня, дальнейшая полимеризация приостанавливается.

Полимеризация материала происходит вследствие соединения молекул друг с другом при помощи активных ионов кислорода и свободных радикалов. В композитах химического отверждения для этого используется инициаторная система, состоящая из перекиси бензоила, активируемого третичными ароматическими четвертичными аминами. В фотополимерах для образования свободных радикалов из фотоинициатора применяется внешняя световая энергия. Под воздействием света он подвергается фотофрагментации с образованием активных радикалов, имеющих сродство к мономерам (схема 1.3).

Во время этой реакции полимеризация может ингибироваться кислородом, так как реактивность кислорода к радикалам выше, чем у мономеров. Вследствие этого на поверхности композита, контактирующего с кислородом, образуется слой недополимеризованного материала («слой, ингибированный кислородом»), толщина которого зависит от глубины диффузии кислорода. Некоторые вещества, обладающие подобной активностью, могут также присоединяться к активным группам молекул мономера вместо кислорода, но при этом цепочка образования полимера перерывается, поскольку к такой молекуле не присоединяются следующие молекулы мономеров. Следовательно, такие вещества ингибируют реакцию полимеризации композитного материала. Подобными свойствами обладает эвгенол - вещество из группы фенолов; он более активно, чем бисфенол, соединяется посредством кислорода с глицидилметакрилатом (схема 1.4).

I. Органическая основа (фаза).

II. Неорганические наполнители (неорганическая фаза) - бариевое стекло, кварц, фарфоровая мука, диоксидин кремния, спеченный кремний.

Размер частиц от 0,01 до 20-50 мкм.

III. Инициаторы полимеризации

В качестве неорганического наполнителя используют размельченные частицы бариевого стекла, кварца, фарфоровой муки, диоксидина кремния и других веществ, существенно определяющих механическую прочность, консистенцию, рентгеноконтрастность, усадку и термическое расширение композита. Неорганические наполнители подвергают специальной обработке поверхностно-активными веществами типа диметилдихлорсилана (например, у-метакрилоксипропилсилан), обеспечивающими хорошее сцепление с органической матрицей и влияющими на прочность материала. В зависимости от величины неорганических частиц различают макро- и микрофилированные наполнители, мининаполнители, а в зависимости от способов приготовления - микронаполненные преполимеризаты. Размеры макрофилированных частиц от 2 до 30 мкм, микрофилированных частиц - от 0,007 до 0,04 мкм, мини-наполнителей - от 0,5 до 1,5 мкм.

В композитных материалах химического отверждения как источник свободных радикалов, необходимых для его полимеризации, применяют третичные амины, чаще всего дигидроксиэтил-р-толуидин. Чем ниже класс такого материала, тем больше в его составе третичных аминов. Это может придавать каталитической пасте композита зеленоватый оттенок и запах прелых листьев. В материалах химического отвердения реакция полимеризации усиливается при повышении температуры, поэтому первично она начинается у стенок кариозной полости, а усадка материала происходит в центре или на поверхности пломбы. В фотополимерных композитах полимеризация начинается в месте первичного соприкосновения луча света с поверхностью композиционного материала, поэтому усадка композита происходит на противоположной стороне. При неправильном направлении луча полимеризационной лампы это может привести к отрыву материала от стенок или дна кариозной полости.

**Катализаторы.** Процесс полимеризации пластмасс инициируется катализаторами. Чаще катализатором является бензоил - пероксид, а его активирует ароматический четвертичный амин.

Катализатором для светоотверждения служит дикетон, обычно камфорквинон. Этот катализатор активируется действием света. Эффект камфорквинона усиливается с помощью редуцирующего агента, которым может быть алифатический или ароматический амин.

**Твердеющие на свету материалы** - это однокомпонентные системы с катализатором, растворяющимся в мономере одного компонента. Активация вызывается поляризационной лампой, от которой пучок света через световод направляется на поверхность материала.

**Ингибитор.** Мономеры пластмассовых материалов обнаруживают тенденцию к полимеризации в период хранения. Это в большей степени относится к химически твердеющим композитам. Для того чтобы уменьшить это явление, в мономеры добавляют небольшое количество ингибитора (восстановителя типа гидрохинона и тому подобное), обеспечивающего приемлемые сроки хранения.

**Наполнитель.** Именно введение минерального наполнителя в большом количестве в полимерный материал привело к появлению новой перспективной группы пластмасс, получившей название «композиты». Наполнитель - это мелкие отдельные частицы, состоящие из кристаллического кварца, стекла, различных модификаций двуокиси кремния и даже из алмазной пыли. Все эти частички обрабатывались силанами - кремнеорганическими соединениями, которые обеспечивают улучшение условий сцепления минеральных частичек с полимеризующимся мономером. Обычно производители заранее смешивают порошок с мономером, формируя пасту, но могут быть системы типа «порошок - жидкость», например «Эвикрол» («Спофа»).

В зависимости от размера частиц наполнителя композиты делятся на три группы.

1. **Макронаполненные** (макрофильные) композиты содержат частицы от 1 до 50 мкм. Масса наполнителя составляет 75-80%, а объем 60%. Частицы состоят из кварца или стекла. Часто это бариевое или стронциевое стекло, делающее материал рентгенонепроницаемым.

2. **Мининаполненные** (минифильные) композиты имеют частицы, близкие по составу к макрофильным, отличаясь только размером: 1-10 мкм. Содержание наполнителя в минифильном композите даже несколько выше.

Микронаполненные (микрофильные) композиты имеют размер частиц 0,02-0,05 мкм из преципитированной двуокиси кремния. Содержание наполнителя меньше и составляет для разных материалов этого типа от 40 до 60% по массе и 35% по объему.

3. **Гибридные** композиты представляют собой микро-наполненный материал, в который добавляют макро-и мининаполненные композиты.

Пигменты обеспечивают соответствие цвета материала цвету зуба.

**Эмалевый бонд-агент**. Почти все производимые композиционные пластмассы содержат бонд-агент (сцеп-агент), который стал называться более точно - эмалевый бонд-агент. Эти низковязкие мономеры предназначены для улучшения сцепления, используются непосредственно после кислотного протравливания эмали и перед наложением пломбы из композита. Низкая вязкость бонд-агента обеспечивает заполнение микропор, созданных протравливанием, и соединение его с композитом. Эти вещества используют как в химических, так и светоотверждающихся композитах.

**Дентинный бонд-агент** - новая адгезивная система, нацеленная на химическое соединение с более трудным для адгезии объектом - дентином. Она может быть условно представлена как MR-M, где М - группа, ответственная за соединение с дентином. Соединение может формироваться либо с ионами Са - неорганической фазой, либо с органической фазой дентина - колларгеном. Двойные связи метакриловой группы бонд-агента свободно сополимеризуются с соответствующим композитом.

Кроме описанного выше применения бонд-агентов, они используются в процедуре «постболдинга». Это нанесение тонкого слоя бондагента на затвердевшую пломбу с целью заполнения микротрещин на границе пломба - эмаль (дентин).

**1.1 Изготовление композиционных материалов.**

В ортопедической стоматологии широко используют приемы маскирования видимых частей металлических каркасов зубных протезов, имитирования естественного вида искусственных зубов. Для облицовки применяют различные материалы:

* акриловые пластмассы;
* фарфор;
* ситаллы;
* композиты.

Фарфор и ситаллы как облицовочный материал имеют высокую прочность, водостойкость и износостойкость и самое главное - великолепные косметические свойства. Эти материалы, пребывая в агрессивной среде полости рта, не изменяют свой цвет, биологически индифферентны, не оказывают вредного влияния на ткани полости рта. Однако фарфор и ситаллы обладают и отрицательными свойствами. Им свойственна высокая хрупкость, поэтому для обеспечения необходимой прочности фарфоровой и ситалловой коронки требуется большая толщина ее стенок.

Композитные облицовочные материалы обладают относительно меньшей твердостью и прочностью. Вследствие этого протезы, облицованные композитами, легко обрабатываются и полимеризуются. Однако композиты менее долговечны в условиях полости рта, для которых характерны влажность, температурные колебания, жевательное давление и другие активные факторы.

**1.2 Композиционные полимеры.**

**Композиционные полимеры (компомеры, керомеры)** - вещества, в которых методом силанизации с органической диметакрилатной матрицей объединяется минеральный (стеклокерамика) наполнитель (40-80%).

**Компомеры** (керомеры) представляют собой пространственное трехмерное сочетание или комбинацию, по крайней мере, двух химически различных материалов, которые имеют четкую границу раздела, причем эта комбинация имеет более высокие показатели свойств, чем каждый из компонентов в отдельности.

Костная и зубная ткани являются хорошими примерами естественных композиционных структур. Искусственные компомеры, как правило, являются сополимерами, предназначенными для восстановления зубов.

**Классификация.** В классификацию композиционных материалов внесено много путаницы. На наш взгляд, из коммерческих соображений это делают фирмыпроизводители, чтобы выигрывать конкуренцию. Любая модификация полимеров преподносится ими как революция в химии, сопряженная с появлением принципиально нового материала с уникальными свойствами. Так, в разноименные группы выделяются «композиционные материалы» (чаще для их названия используется вульгаризм-жаргонизм «композит»), «компомеры», «керомеры», «ормокеры».

Из Германии пришло сокращенное наименование композиционных полимеров — компомеры (КОМПОзиционные полиМЕРЫ)\*. Подразделение полимеров на группы композиционных и компомеров искусственно и надуманно.

Компомеры являются совершенно другой группой материалов, они являются гибридом стоматологического композита и стеклоиономерного цемента. Их название берёт начало от английских слов dental COMPOsites и glass ionoMER cement. В дальнейшем под словом компомер подразумевается стоматологический композит.

В начале 1990-х годов в Фраунгоферовском институте силикатов (г. Вюрибург) была разработана модификация композиционного материала, названная авторами ормокером (от англ. ORganically MOdified CERamic) и явившая собой новое поколение компомеров. Главным их отличием явилось создание сетчатой трехмерной матрицы. Наряду с длинными цепочками органического диметакрилата ее основу составляют неорганические полимеры, в качестве которых выступают поликонденсационные силоксаны. Образование неорганической цепи происходит путем гидролиза и поликонденсации Si(OH)3- гpyпп: из силана образуются полисилоксаны с полимерными группами. Такая комбинированная матрица лучше соединяется с частицами неорганического наполнителя, что повышает индифферентность материала, уменьшая его усадку при полимеризации.

Ковалентно соединенные с силановыми производными органические группы или мономеры прочно химически удерживаются в матрице, даже при неполной ее полимеризации. Выявление остаточного свободного мономера у таких материалов минимально. Длинные цепочки полисилоксана меньше сокращаются при полимеризации, поэтому полимеризационная усадка ормокеров составляет 1,8%, что примерно в 2 раза меньше, чем у традиционных компомеров (3,3— 3,5%). Плотное наполнение материала и отсутствие значительных межмолекулярных пространств в матрице снижает водопоглощение материала.

Коэффициент термического расширения ормокеров равен 22 ppm°С-1, что значительно ниже аналогичного показателя компомеров (30-60 ppm°С-1), но в то же время гораздо ближе к коэффициенту термического расширения твердых тканей зубов (в среднем 20 ppm°С-1). В целом, все эти свойства ормокеров обеспечивают им надежное соединение с каркасом, плотное краевое прилегание к твердым тканям зубов и длительное сохранение целостности протезов из этих материалов.

Полисилоксановая матрица в сочетании с высокой степенью наполнения ормокера неорганическим наполнителем (70—80%) значительно повышают прочностные характеристики материала. Так, прочность их при сжатии достигает 410 МПа, а на изгиб она более 100—140 МПа. Наличие в составе неорганического наполнителя — модифицированного фторапатита — позволяет отнести ормокеры также и к группе «разумных» реставрационных материалов. В зависимости от состояния водородного показателя (pH) слюны (особенно при его снижении) материал может быть источником выделения в твердые ткани зубов ионов фтора, кальция, гидроксильных групп, фосфата. При нейтральном pH слюны выход ионов прекращается. У материалов этой группы существует еще одно синонимическое название — «керомеры» (КЕРамикой Оптимизированные полиМЕРЫ), также пришедшее из Германии. Но при всевозможных модификациях и названиях все это — композиционные материалы или сокращенно — компомеры. При высоком содержании в композиционных материалах керамического наполнителя, химически объединенного с органической матрицей с помощью цепочек, производных силанов, их можно называть ормокерами или керомерами. Все выпускаемые в настоящее время композиционные материалы можно классифицировать по ряду признаков.

1. По органической матрице компомеры представляют собой различные диметакрилаты

2. По наполнителю:

1)вид наполнителя:

* гидролизированный кварц,
* оксид алюминия,
* алюмосиликат лития, другие;

2) весовой процентный состав:

* 50—70% (низконаполненные композиционные материалы),
* 70—87% (высоконаполненные композиционные материалы);
* размеры частиц:
* макрофилированные (макронаполненные) компомеры (1—100 мкм)
* минифилированные (мининаполненные) компомеры,
* микрофилированные (микронаполненные) компомеры (0,04— 0,06 мкм),
* гибридные компомеры (1—5±0,05 мкм),
* мелкодисперсные гибридные компомеры (микрогибриды),
* негомогенные микрофилированные компомеры,
* полностью законченные компомеры.

3. По способу полимеризации:

1) химического отверждения:

* термополимеризационные материалы, требующие дополнительного внешнего источника тепла для полимеризации,
* материалы, не требующие дополнительной тепловой энергии;

2) светоотверждаемые (фотополимеризующиеся);

3) двойного (химического и светового) отверждения.

4. По форме выпуска:

1) основная и катализаторная пасты;

2) порошок и жидкость;

3) паста и жидкость;

4) паста.

Современные композиционные материалы представляют собой смесь неорганических частиц, взвешенных в связующей органической матрице и объединенных с ней силановыми мостиками.

В результате исследований систем полимерных матриц разработаны составы:

1) фиксирующие;

2) адгезивные;

3) восстановительные:

* облицовочные,
* пломбировочные.

Свойства. На свойства композиционных материалов большое влияние оказывают:

1) тип наполнителя — кварц, алюмосиликатное и боросиликатное стекло и другие в высокой концентрации уменьшают полимеризационную усадку, противостоят деформации матрицы, снижают коэффициент температурного расширения, улучшают физические свойства (твердость, износостойкость);

2) форма и размер неорганических частиц, которые зависят от способа получения наполнителей (осаждение, конденсация, помол, растирание и др.);

3) концентрация неорганических частиц в композиционном материале.

Механические свойства компомера определяют долговечность материала и широту его клинического применения. К таким свойствам компомера можно отнести:

1) усадку, которая способствует возникновению микрощели в зоне краевого прилегания компомера к поверхности полости. Большинство композиционных материалов дают усадку в пределах 0,5—0,7%. При этом химически активируемые композиционные материалы дают усадку по направлению к центру, а светоактивируемые сокращаются в сторону источника света. Высокое содержание наполнителя, применение дентинных связующих агентов и частичное заполнение полости с постепенной полимеризацией компенсирует полимеризационную усадку;

2) модуль эластичности, который определяется содержанием наполнителя (компомеры с низким содержанием наполнителя больше подвержены деформациям и поломкам) и степенью абсорбции воды (прямопропорциональная зависимость).

**Абсорбция** (лат. absorptio - поглощение) - поглощение вещества всем объемом поглотителя-абсорбента (для сравнения: адсорбция – поверхностное поглощение).

Сила, развиваемая при усадке, определяется модулем эластичности:

* чем ниже модуль эластичности, тем выраженнее сила усадки;
* чем больше масса компомера, тем больше полимеризационная усадка.

3) прочность и твердость материала зависят от состава матрицы, типа наполнителя (чем более компомер насыщен наполнителем, тем он прочнее) и степени наполнения (как правило, наиболее твердые композиционные материалы имеют наибольшую величину наполнителя), а также от величины водопоглощения,

4) износостойкость, или сопротивляемость стиранию (в среднем 8-10 мкм в год), находится в прямой зависимости от размера частиц наполнителей и величины водопоглощения,

5) коэффициент термического расширения зависит от качества и количества неорганического наполнителя (высокая концентрация наполнителя снижает КТР),

6) водопоглощение (адсорбция) компомерами химического отверждения связано с возможностью гидролиза, а светоотверждаемых материалов — с низким содержанием наполнителя и малым размером частиц,

7) изменение цвета окрашенных под естественные зубы полимерных материалов может быть вызвано различными факторами. Окрашивание в результате действия внутренних (химических) факторов связано с состоянием аминного ускорителя, самой полимерной матрицы и непрореагировавших метакрилатных групп.

Цвет компомеров может также изменяться при воздействии различных внешних факторов, например, источников энергии и длительной выдержки в жидкости, адсорбции или поглощения различных красителей, присутствие которых возможно в полости рта (чай, кофе, яблочный сок и другие пищевые красители).

Таким образом, обобщая все вышеизложенное, следует отметить имеющие место достоинства и недостатки композиционных материалов.

Достоинствами являются:

* эстетичность;
* лучшее, чем у других пломбировочных материалов, восстановление анатомической формы зуба, в частности контактных пунктов;
* возможность создания улучшенной герметичности;
* низкая теплопроводность.

Из недостатков нужно назвать:

* сложную и трудоемкую методику применения;
* низкий модуль эластичности;
* более высокий, чем у зубной ткани, коэффициент термического
* расширения;
* большую усадку.

**1.3 Композиционные облицовочные материалы.**

В данном разделе будут излагаться сведения о композиционных материалах, используемых в качестве облицовки каркасов несъемных протезов.

С ростом применения в практике металлопластмассовых зубных протезов возникла необходимость адгезии между полимерным материалом облицовки и металлическим каркасом.

Известны различные способы соединения полимерной облицовки с металлическим каркасом протеза.

* механический, который предполагает использование ретенционных пунктов (при моделировке каркаса из воска), в том числе создание перфораций. Данный вариант применяется, в частности, в металлоакриловых несъемных протезах;
* физико-химический (электролитическое травление, пескоструйная обработка, силанизация поверхности металлического каркаса, создание соединительного слоя), например, методика Кевлок (Германия);
* комбинированный, сочетающий оба вышеназванных способа, например, использование механического крепления полимеризующейся под действием света пластмассы с помощью бусинок с адгезивным креплением посредством промежуточного (соединительного) слоя Спектра Линк (Лихтенштейн).

Следует отметить, что для реализации двух последних вариантов соединения необходимо использование специальных адгезивных наборов, являющихся неотъемлемым компонентом поставляемых комплектов облицовочных материалов [например, Спектразит и Хромазит (Лихтенштейн), Артгласс (Германия)].

Учитывая важность данного обстоятельства, подробнее рассмотрим вопрос получения соединительного слоя при протезировании полимерными облицовками. Исследования (Brauner Н., Fath N., 1989) светоотверждаемого облицовочного материала Дентаколор позволили внедрить методика Силикоатер (Германия), в основе которой лежит силанизация поверхности металлического каркаса. В частности, был разработан прибор для пиролитического нанесения очень тонкого слоя окислов кремния (SiOxC), на который накладывался силановый грунт, а затем полимерный материал.

**Пиролиз** — это превращение органических соединений с одновременной деструкцией их под действием высокой температуры.

В группу композиционных материалов для облицовки несъемных протезов, которые занимают промежуточное положение между акриловыми пластмассами и керамическими массами, входят керомеры, разработанные на базе микрогибридных композиционных материалов, пластмассы и стекловолокна.

**Керомеры** - керамикой оптимизированные полимеры.

Керомеры на 80% состоят из неорганических керамических наполнителей, встроенных при помощи силанизации в органическую акрилатную матрицу. Благодаря уплотнению микроскопических неорганических наполнителей керомеры сочетают в себе преимущества керамических (эстетический эффект) и пластмассовых материалов (высокая прочность на изгиб, готовая к употреблению пастообразная форма выпуска, контроль цвета во время наслоения), применяемых для облицовки несъемных протезов.

Кроме того, для них характерны такие свойства, как:

* абразивостойкость к антагонистам, зубным пастам и щеткам;
* прочная и надежная связь с композиционным материалом для фиксации;
* плотное краевое прилегание в сравнении с испытанными композиционными материалами;
* естественный вид облицовки благодаря высокой светопроницаемости и полупрозрачности в сочетании с окраской по расцветке Хромаскоп;
* простое и удобное применение пастообразных масс различной консистенции;
* возможность визуального контроля цвета при моделировании, во время нанесения слоев, благодаря естественному коэффициенту преломления света;
* для фиксации облицовки из керомера (например, Таргис) на металлическом каркасе не требуется специальной механической ретенции в виде шариков.

Таким образом, керомеры соответствуют международным стандартам для облицовочных пластмасс и пломбировочных материалов, что и предопределяет широту их применения в клинике для:

* вкладок;
* одиночных коронок передних зубов;
* облицовок одиночных коронок боковых зубов с каркасом из стекловолоконного материала;
* облицовок опорных коронок и тела мостовидного протеза с каркасом из стекловолоконного материала при потере одного зуба;
* облицовок металлических каркасов коронок и мостовидных протезов.

Symphony («ЕСПЕ», Германия) - гибридный композитный материал, содержит частицы наполнителя двух типов: макронаполнитель - стронций, алюминий - боросиликатное стекло с размером частиц 0,5-0,7 мкм и микронаполнитель - пирогенный кремнезем с размером частиц 0,01-0,001 мкм.

Светополимеризацию материала рекомендуется проводить в фотополимеризаторах фирмы «ЕСПЕ» или аналогичных им (рис. 1.5, 1.6, 1.7).

Artglass (Heraeus Kulzer, Германия) - облицовочный материал световой полимеризации с микронаполнителем (средний размер частиц 0,7 мкм), которого в нем содержится более 70%. Высокая степень наполнителя придает ему свойства, близкие к керамике: он прочнее классических композитов.

Для нанесения Artglass на металлический каркас, получения качественной облицовки, изготовления протезов, не содержащих металлы, разработана система специальных материалов, аппаратов и устройств.

Для работы с материалом разработаны соответствующие инструменты и боры для его обработки в виде комплекта Artglass - Toolkit. Светополимеризация материала проводится в фотополимеризаторе Unixs. Для непосредственного присоединения Artglass к металлу каркаса используются системы сцепления Kevloc, Siloc.

Solidex (Shofu, Япония) - гибридный композитный облицовочный материал с тотальным наполнителем в пределах 78%, из них неорганические наполнители составляют 53%. Полимеризуется в фотополимеризаторе светом с длиной волны 420-480 нм.

Хорошие результаты показывают светополимеризуемый композитный облицовочный материал «Терморезин Л СИ-11» (рис. 1.8).

Присоединение материала к металлу каркаса осуществляется с помощью системы Silicoater MD (Heraeus Kulzer), Rocatec («ЕСПЕ»), OVS (Dentsply). Для лучшего присоединения облицовочного материала к поверхности металлического каркаса рекомендуется применение ретенционных шариков (перлов) диаметром 100-200 мкм. Светополимеризация производится в среднем при 90 °С в приборе Unix (Heraeus Kulzer).

Композит ортопедический светоотверждаемый «Оксамат» (Украина) - это гибридный облицовочный материал с неорганическим наполнителем (стекло с размером частиц 1-5 и 0,1-0,001 мкм в пределах 75%). Для полимеризации могут использоваться фотополимеризаторы с длиной волны 330-480 нм «Фотест» («Геософт ПРО», Москва), Spectromat («Иволар») и аналогичные им.

Присоединение материала к металлу каркаса зубного протеза осуществляется комбинированным способом - модификация системы OVS (Dentsply).

Рекомендуется применение ретенционных шариков, микроретенция (выработка в пескоструйном аппарате) и физико-химическое соединение.

Для присоединения данного материала также могут быть использованы системы Silicoater MD, Kevlos (Heraeus Kulzer), Rocatec («ЕСПЕ») и др.

**1.3 Технология присоединения облицовочных композиционных материалов к металлическому каркасу.**

Значительной проблемой является присоединение облицовочного материала к металлу каркаса зубного протеза. Для прочного соединения этих разных материалов необходима диффузия элементов материала облицовки и сплава металла с образованием пограничного слоя. Созданию этого слоя, особенно при использовании неблагородных сплавов, препятствует оксидная пленка на поверхности металла. Для создания пограничного слоя и соответственно прочного прикрепления облицовочного материала к металлу используют механические или химические средства.

Механическое очищение поверхности металла сплава каркаса от загрязнения, удаление оксидной пленки и создание шероховатости, необходимой для прочного механического присоединения, проводят в пескоструйном аппарате. Для этого используют кусочки песка (оксида алюминия - Аl203) с размером частиц 50-100 мкм.

Механизм присоединения композитного материала к металлу представляет довольно сложную физико-химическую реакцию. Для прочного присоединения необходима специальная адгезивная система, способная присоединиться, с одной стороны, к металлу, а с другой - к органическим компонентам композита. С помощью адгезивной системы создается пограничный слой, соединяющий металл и композитный материал.

В настоящее время используют следующие методы присоединения композитного облицовочного материала к металлу каркаса зубного протеза

* механический;
* физико-химический;
* комбинированный.

Для присоединения композитного материала к металлу каркаса применяют специальные технологии и адгезивные системы:

* Silicoater MD;
* Kevloc (Heraeus Kulzer);
* Rocatec («ЕСПЕ»);
* OVS (Dentsply).

Эти системы позволяют достичь прочности присоединения облицовочного материала к металлу, равной 17-25 МПа.

Прочное и устойчивое соединение композита с металлической поверхностью каркаса зубного протеза возникает после нанесения на поверхность металла микроперлов при использовании технологии плазменного напыления.

**1.5 Изготовление несъёмных протезов при использовании композиционных материалов.**

В связи с высокой прочностью композитные материалы могут быть использованы не только для облицовки металлических каркасов, но и самостоятельно для изготовления:

* небольших мостовидных протезов, не содержащих металлических каркасов;
* жакетных коронок;
* вкладок (на жевательных зубах предпочтительнее вкладки из металла или фарфора);
* накладок;
* виниров (ламинатов или вестибулярных вкладок).

Отличительными особенностями этих протезов являются высокая косметичность и светопроводность, соответствующие аналогичным показателям естественных зубов. Следует заметить, что протезы, изготовленные только из композитных материалов, недостаточно прочны, чтобы полноценно противостоять жевательной нагрузке. Для усиления прочности и придания эластичности конструкции протезов из композитов в нее вводят стекловолоконные нити. Широко применяют для этих целей специальные ленты, нити, шнуры - «Ribbond», «Connect», «GlassSpan» и др. Введение в конструкцию из композитов стекловолокна позволяет создать очень прочную и достаточно эластичную конструкцию протеза, способную в некоторых случаях конкурировать с металлокомпозитами или, реже, с металлокерамическими протезами.

Лабораторный метод приготовления жакетной коронки, винира, вкладки из композитного материала включает:

* изготовление разборной модели и изоляцию отпрепарированной части коронки лаком по общепринятой методике;
* послойное нанесение материала соответствующих оттенков с последующей фотополимеризацией;
* окончательную механическую обработку и полировку.

Лабораторный метод изготовления армированного мостовидного протеза из композитного материала включает:

* изготовление разборной модели и изоляцию отпрепарированной части коронки лаком по общепринятой методике;
* нанесение первого (тонкого) слоя композита и фотополимеризацию; пропитывание заранее отмеренной полоски «Ribbond» (например, «Artg-lass-lignid») небольшим количеством композита;
* оборачивание ленты вокруг опорных зубов, натягивание ее в виде балочки в месте дефекта зубного ряда. На данном этапе фотополимеризацию удобно провести фотополимеризационной лампой для полимеризации пломбировочного материала;
* нанесение на фиксированный каркас облицовочного материала и фотополимеризацию соответствующих слоев;
* снятие фотополимеризированного мостовидного протеза с разборной модели, механическую обработку и полировку.

При обработке облицовочного материала необходимо использовать только рекомендуемые изготовителями инструменты и технологии обработки. Нарушение режима обработки приводит к перегреванию материала и появлению в нем микротрещин.

Поверхности коронок (поверхности сцепления коронок виниров, вкладок) после полирования обрабатывают в пескоструйном аппарате для придания им шероховатости. Шероховатая поверхность сцепления обеспечивает большую прочность сцепления реставраций поверхности твердых тканей зуба при фиксации протеза с помощью адгезивной техники. Для фиксации используют адгезивные фиксирующие композитные цементы, например «2 bond 2» («HeraeusKulzer») с адгезивом «Solidbond», «3MRelyxARC», «ЗМ», с адгезивом для композитов «ЗМ SingleBond» и для керамики - «ЗМ RelyxCeramicPrimer». Они обычно имеют двойной (световой и химический) механизм полимеризации.

**1.6 Недостатки традиционных методов формирования и полимеризации базисных полимеров.**

При существующей технологии формования базисных пластмасс компрессионным методом и полимеризацией на водяной бане возможно значительное изменение формы протеза в процессе его окончательного изготовления и при условии, что во время полимеризации мономер сокращается в объеме до 21%, а пластмассовое тесто - на 6-7%.

К недостаткам традиционных методов можно отнести возможность образования пор из-за нарушения процесса полимеризации. Различают газовую пористость, которая является самым большим недостатком при полимеризации пластмассы и проявляется в глубине материала тем значительнее, чем толще слой массы. Пористость сжатия возникает в результате недостаточного давления на массу в процессе ее полимеризации, может появиться в любом участке, где имеется неадекватное давление вследствие недостаточного заполнения формы. Гранулярная пористость возникает при неправильном соотношении количества порошка и жидкости.

При прямом методе гипсования возможно нарушение контуров мелких частей протеза, при обратном - увеличение объема протеза. Экспериментально установлено, что при фиксации съемного протеза, изготовленного компрессионным методом формования, отмечается повышение высоты нижнего отдела лица, поэтому врач должен проводить коррекцию, несмотря на то что была осуществлена проверка восковой конструкции протеза. Это является принципиальным недостатком данного метода. Повышение высоты нижнего отдела лица объясняется тем, что в процессе формования излишки полимерно-мономерной композиции выдавливаются по линии разъема половинок кюветы, то есть метод создает предпосылки к увеличению толщины базиса протеза. Степень этого увеличения равна толщине слоя пластмассы между половинками гипсовой пресс-формы. Кроме того, на эту же величину происходит вертикальное перемещение искусственных зубов. Неполное выдавливание излишков пластмассы обусловлено тем, что во время формовки пластмассового теста между штампом и контрштампом по мере сближения частей кювет уменьшается пространство и затрудняется течение полимера. Однако поскольку зубной техник стремится сомкнуть части кювет, давление продолжает расти, в результате чего гипсовая форма может деформироваться, а вместе с ней деформируется и протез. Об этом свидетельствует наличие грата полоски пластмассы, остающейся после прессования между половинками кювет. Он имеет конусообразную форму с толщиной у основания базиса протеза от 1 до 2,5 мм. Причем толщина грата и повышение прикуса тем больше, чем выше вязкость (плотность) формируемого полимера и чем слабее гипсовые пресс-формы.

Одним из основных требований, предъявляемых к базисным материалам, является стабильность формы. Несмотря на то что акриловым пластмассам присуще непостоянство размеров, они все же нашли широкое применение для изготовления пластиночных протезов. Объяснить это можно некоторой приспособляемостью мягких тканей к протезам. Известно, что деформирование пластмассовых протезов неблагоприятно отражается на их функциональной ценности.

При изготовлении пластиночных протезов очень важна усадка материала базиса протеза во время полимеризации. Основными причинами увеличения процента усадки могут быть избыток мономера при замешивании; уплотнение пластмассы при превращении мономера в полимер; недостаточное давление при прессовании; термическое сжатие пластмассы; появление внутренних напряжений; быстрое охлаждение кювет; испарение из отвердевшей пластмассы летучих веществ.

Приемлемая усадка базисных пластмасс равна 0,2-0,5%. В качестве мер, способствующих снижению усадки последних, можно принять следующие:

* создание максимального давления при прессовании (при условии прочного формовочного материала пресс-формы);
* медленное охлаждение кювет;
* снижение температуры полимеризации.

Максимальное снижение усадки особенно важно при изготовлении съемных протезов, содержащих металлические элементы (кламмеры, дуговые протезы), так как возникающие внутренние напряжения могут привести к деформации базиса. Предполагается влияние усадки на непереносимость пациентами съемных протезов. При изучении усадки в последних модификациях акриловых базисных пластмасс и изменении их размеров в воде было установлено, что усадка при отверждении составляет от 0,4 до 0,6% независимо от вида пластмассы. На опытных образцах доказано, что чем продолжительнее и равномернее охлаждение, тем меньше выражены отклонение поверхности пластмассового образца от плоскости и шероховатость поверхности, и наоборот. При хранении протезов в воде отмечается возвращение линейных размеров к исходному значению. Хранение пластмассовых протезов в сухом виде приводит к появлению микротрещин на поверхности пластмассы. Это обусловлено регулярным высыханием при хранении их в сухом виде и микронабуханием в условиях влажной среды полости рта.

Так, количество поломок съемных протезов, изготовленных из современных базисных материалов, на первом году пользования ими достигает 4,8-14,2%. Причиной поломок базиса протеза является наличие концентраторов напряжений (микротрещины, царапины, поры), за счет которых прочность материала снижается до 65%.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Несъёмные протезы, подразумевается, как долговечные или те, что можно носить долго и не переживая за проблему отсутствующих зубов. Многие люди не может себе позволить дорогостоящие протезы из хорошего сплава металла или же с хорошей облицовкой. Металлические (стальные) коронки надежные, герметичные, не требующие сильной обработки зуба. Однако могут вызывать аллергическую реакцию, вкус металла во рту, жжение, а также гальванический эффект (микроразряды тока в полости рта). Они не восстанавливают зуб полностью, а лишь имитируют, что выглядит не слишком привлекательным. Металлические протезы с напылением негативно влияют на среду ротовой полости, желудочно-кишечный тракт. В свою очередь золотые коронки не вызывают аллергии и гальваники. А вот цена у золотых протезов такая же, как у металлокерамических. Разнообразные виды и цены металлокерамических коронок окончательно лишили смысла изготавливать протезы из золота. Пластмассовые и комбинированные коронки можно использовать только как временный вариант. Потому, что они быстро меняют цвет, стираются, могут бать причиной аллергии. Кроме того, не обладая достаточной герметичностью, вызывают порчу самих зубов. Керамические протезы эстетически выглядят на все сто. Однако не имеют прочной основы, поэтому часто скалываются. Поэтому облицовка композиционными полимерами, может быть актуально в будущем, если её научиться правильно использовать и не бояться экспериментировать.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. А.И. Абдурахманов, О.Р. Курбано Прототип Ортопедическая стоматология. Материалы и технологии : учебник / А.И. Абдурахманов, О.Р. Курбанов. - 3-е изд., перераб. и доп. - М. : ГЭОТАР-Медиа, 2016. - 352 с.

2. Авраамов Ю.С., Шляпин А.Д. Новые композиционные материалы на основе несмешивающихся компонентов: получение, структура, свойства М.: МГИУ, 1999. — 206 с.

3. Андреева А.В. Основы физикохимии и технологии композитов Учеб. пособие для вузов. - М.: ИПРЖР, 2001. - 192 с.

4. В.Н. Трезубов, Л.М. Мишнев, Е.Н. Жулев. Ортопедическая стоматология. Прикладное материаловедение. - М, 2008. – 473 с.

5. Арефьев Б.А. Физико-химические основы компактирования волокнистых композиционных материалов. М.: Металлургия, 1988. — 192 с.

6. Попков В.А., Нестерова О.В., Решетняк В.Ю. Стоматологическое

материаловедение. – ООО «МЕДпресс-информ», 2009. – 400с.

7. Поюровская И.Я. Стоматологическое материаловедение. - М.: ГЭОТАРМедиа, 2008.- 192с

8. Це Х. Новые материалы в зубном протезировании // Клин. Стоматол. – 1997. -№2. – 38-41 с.

9. Штейнгард М.З., Батовский В.Н. Руководство по зуботехническому материаловедению. – М.: Медицина, 1981.

8.https://vladmiva.ru/uploads/editor/File/Catalog2021/Catalog\_materials%20for%20dental%20technicians\_2021.pdf

9. https://stom.arut.ru/course/view.php?id=2#section-19