

Изобретение относится к качественному и количественному составу грунующих материалов, используемых преимущественно в терапевтической стоматологической практике для адгезивноактивных покрытий, наносимых на твердые ткани зубов, главным образом, на дентин и, как правило, перед нанесением основных, реконструирующих покрытий.

Использование адгезивноактивных веществ для защиты поврежденных участков костной ткани зубов от неблагоприятных воздействий и, в особенности, для формирования грунтовочных подложек перед нанесением реконструирующих покрытий с использованием пломбировочных материалов ныне широко известно.

В качестве адгезивов обычно применяют фосфорсодержащие соединения после протравливания костного ложа кислотой (например, фосфорной, лимонной или щавелевой). При этом обычно подчеркивают [1], что повышенная адгезия покровного материала к дентину и-или защита от микротравления костного ложа пломбировочными материалами с кислой реакцией достигаются вследствие отложения нерастворимых солей кальция на поверхности дентина под слоем отвержденного адгезива.

Однако соли кальция сами по себе достаточно хрупки, что не способствует надежности адгезионного соединения.

Поэтому предпринимаются попытки создания композиционных грунтовочных материалов, ослабляющих отмеченный неблагоприятный эффект.

Из их числа по технической сущности к предлагаемому наиболее близок состав для (грунтовочного) покрытия твердых тканей зубов, известный из [2]. Этот состав имеет вид смеси неорганического адгезива с неорганической же кислотой.

Поскольку кислота в относительно быстро затвердевающей после приготовления и нанесения на костное ложе смеси в существенной степени связана адгезивом, ее травящее воздействие на дентин несколько ослабляется и распространяется главным образом на тонкий приповерхностный слой костной ткани, в котором и образуются соли кальция. Однако эти соли нерастворимы в неорганическом адгезиве и выступают в качестве самостоятельной (и наиболее слабой) части многослойного адгезионного соединения, что отрицательно сказывается на его прочности.

В связи с изложенным в основу изобретения положена задача путем уточнения рецептуры и количественного соотношения компонентов создать такой состав для покрытия твердых тканей зубов, который обеспечивал бы повышенную адгезию к этим тканям и тем самым - более прочную основу для нанесения при необходимости реконструирующих покрытий или более надежную защиту дентина или зубной эмали от последующих повреждений.

Поставленная задача решена тем, что состав для покрытия твердых тканей зуба, содержащий кислоту, согласно изобретению, содержит дополнительно пленкообразователь и воду, при этом в качестве кислоты может быть использована карбоновая, сульфокислота, малеиновая со значением  $pK_a$  от -8 до +10, которое меньше или равно  $pK_a$  фенола, а в качестве пленкообразователя может быть использован оксиалкилметакрилат или оксиалкилакрилат, а компоненты взяты в следующих количественных соотношениях, мас. %:

Указанная кислота	0,25-10,0
Оксиалкилметакрилат	или 14,0-85,0
оксиалкилакрилат	
Вода	Остальное

Указанные кислоты оказывают на дентин минимальное травящее действие, а образующиеся при травлении в незначительном количестве кальциевые соли этих кислот при соблюдении указанных соотношений между кислотой и пленкообразователем растворимы в указанных пленкообразователях, в связи с чем и достигается настолько высокая прочность сцепления покрытий с костными тканями зубов, что нередко разрушение носит когезионный характер. Отмеченная причинно-следственная связь между достигаемым техническим эффектом и предлагаемым составом выявлена и подтверждена экспериментально.

В связи с этим сущность изобретения поясняется далее описанием способа приготовления предлагаемого состава и формирования покрытий на костных тканях зубов, конкретными примерами осуществления состава и результатами испытаний покрытий.

В простейшем случае способ приготовления предлагаемого состава состоит в выборе конкретных компонентов в соответствии с определенной рецептурой, их дозировании и смешивании. При этом возможны два частных практически равнозначных по достигаемому эффекту приема совмещения компонентов в конечном составе:

а) когда все компоненты перемешивают непосредственно перед нанесением и полученную массу наносят на подготовленное костное ложе;

б) когда компоненты смешивают "In situ", т.е. на костном ложе, с тем условием, что избранную кислоту или ее водный раствор наносят непосредственно перед нанесением избранного пленкообразователя.

Первый из указанных приемов предпочтительнее второго лишь в том смысле, что при его использовании удается получить более однородную смесь.

Необходимую кислоту выбирают из группы:

карбоновая кислота (в том числе: муравьиная: хлор-, или дихлор-, или трихлор-, или бром-, или дибром-, или трибром-, или трифторуксусная; пропионовая, или альфа-хлорпропионовая; акриловая, или метакриловая; бензойная, или трихлор- или триоксибензойная);

сульфокислота (в том числе: камфорсульфоная, камфорхинонсульфоная, толуолсульфокислота; трифторметансульфокислота: бензолсульфокислота; 2-окси-4-метоксибензофенон-5-сульфокислота; 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислота; 2-нафталинсульфокислота); малеиновая кислота.

Необходимый пленкообразователь выбирают из группы:

2-оксизтилакрилат, или 2-оксизетилметакрилат;

2- или 3-оксипропилакрилат (или метакрилат);

1,3- или 2,3-диоксипропилакрилат (или метакрилат);

2-оксипропил-1,3-диакрилат (или диметакрилат);

3-оксипропил-1,2-диакрилат (или диметакрилат)-

как единственный мономер, либо как смесь по меньшей мере двух из указанных мономеров с соответствующими (микро)добавками одного или нескольких из общеизвестных (в том числе, фотохимических)

инициаторов аддитивной полимеризации. В качестве фотохимических инициаторов могут быть, в частности, использованы хромофорзамещенные галоид-метил-3-триазины или галоидметилоксазолы.

Воду используют дистиллированную и сохраняемую после дистилляции в стерильных условиях.

Костное ложе перед нанесением любого из предлагаемых составов подготавливают общеизвестным образом, в частности, сверлением или фрезерованием зубоорудительными борами или фрезами, промывкой для удаления костной стружки и подсушиванием.

Нанесенный на костное ложе состав выдерживают на воздухе в течение времени, достаточного для полимеризации пленкообразователя, которое обычно составляет не более 5 минут, а иногда 50-60 с.

В экспериментах для оценки эффективности предлагаемого состава в качестве модели костной ткани использовали зубы (моляры) быков-двулеток, которые закрепляли в опорных дисках и сначала сошлифовывали с них верхний слой эмали до обнажения дентина, а затем полировали лентой с нанесенным на нее слоем тонкодисперсного карбида кремния. При шлифовании и полировании зубы непрерывно смачивали водой. Полированная поверхность должна была быть параллельна поверхности опорных дисков. Отполированные зубы хранили после промывки от продуктов полирования в дистиллированной воде до нанесения покрытий не более 2 часов.

Перед нанесением покрытия одним из избранных составов отполированные зубы извлекали из воды и подсушивали, обдувая воздухом, от избытка влаги.

Затем кисточкой наносили на каждую отполированную поверхность по капле испытуемого состава, содержащего кислоту, пленкообразователь и воду, выдерживали на воздухе 60 с, подсушивали, обдувая воздухом, покрывали сверху тонким слоем чистого пленкообразователя и окончательно отверждали покрытия с фотохимическим иницированием реакции аддитивной полимеризации. Поскольку указанные выше кислоты довольно заметно различаются между собой по рКа и отчасти - по растворимости соответствующих солей кальция в воде, постольку почти все они были проверены в экспериментах. Указанные же выше оксикалцилакрлаты химически эквивалентны. Поэтому в экспериментах был использован в качестве их типичного представителя только 2-оксиэтилметакрилат.

Далее на покрытые испытуемыми составами зубы надевали фторопластовые колпачки с полостями высотой 2 мм и центральными отверстиями в верхней части диаметром 4-5 мм, геометрические оси которых были перпендикулярны полированным поверхностям. Полости колпачков сквозь отверстия заполняли реконструктивной фотоотверждаемой пломбировочной массой типа "СИЛЮКС", отверждали ее облучением в течение 20 с, выдерживанием около 5 мин. при комнатной температуре и до 24 часов - в термостате при 37 град. С. Затем колпачки осторожно снимали с зубов.

Полученные образцы испытывали на прочность при сдвиге. Для этого образцы фиксировали торцами со стороны опорных дисков в зажимах испытательной машины, а сформированные над покрытиями диски из реконструктивного материала охватывали петлями из ортодонтической проволоки диаметром 0,44 мм и, прикладывая сдвиговое усилие к концу каждой из проводок со скоростью 2 мм/мин., доводили образцы до разрушения и определяли в кгс/кв.см величину адгезии.

В каждом эксперименте использовали не менее 5 бычьих зубов.

Приведенные ниже примеры иллюстрируют осуществление изобретательского замысла, но никоим образом не ограничивают его.

Пример 1. Влияние кислот на прочность сцепления покрытия с костной тканью.

Испытуемые составы получали смешиванием 0,18 М водных растворов кислот с предварительно приготовленными в соотношении 70:30% по массе 2-оксиэтилметакрилата и воды. Результаты экспериментов сведены в таблицу 1.

Как видно из таблицы, низкая адгезия к дентину наблюдается при низкой растворимости солей кальция (в частности - для фосфатов кальция). Образцы с прочностью более 200 кгс/кв.см разрушались в основном когезивно: по дентину или по реконструктивному материалу.

Пример 2. Влияние количества кислоты на прочность сцепления покрытия с костной тканью зуба.

В экспериментах использовали 6 составов, содержащих разное количество камфорхинон-10-сульфоокислоты как типичного представителя пригодных для изготовления покрытий кислот, и смесь 2-оксиэтилметакрилата и воды в соотношении 70:30% по массе.

После нанесения на образцы покрытий предлагаемого состава перед наложением слоев реконструирующего материала вводили прослойку чистого пленкообразующего, содержащего смесь диглицидилового эфира бисфенола А и 2-оксиэтилметакрилата в соотношении 65:35% по массе.

Результаты экспериментов приведены в таблице 2.

Как видно, из таблицы, адгезия покрытия к дентину уменьшается при приближении концентрации кислоты к нулю и при переходе через 10%. Элементарной интерполяцией значения адгезии между нулем и 1% нетрудно получить, что при начальной концентрации кислоты в составе для покрытия твердых тканей зубов 0,25% адгезия составит более 100 кгс/кв.см, что вполне удовлетворительно. Использование же кислоты в концентрации сверх 10% нецелесообразно как вследствие явной тенденции к снижению прочности сцепления покрытия с костной тканью, так и в связи с ее нежелательным побочным действием.

Пример 3. Влияние количества пленкообразователя на прочность сцепления покрытия с костной тканью.

В экспериментах использовали 7 составов, содержащих во всех случаях 5% камфорхинон-10-сульфоокислоты и различные количества 2-оксиэтилметакрилата и воды. Средние значения адгезии покрытий к дентину по 10 образцам представлены в таблице 3.

Как видно из таблицы, при концентрации пленкообразователя менее 14 и более 85% по массе наблюдается тенденция к падению прочности сцепления покрытий с костной тканью зубов.

Таблица 1

№№ опытов	Наименование кислоты	pKa	Растворимость соли кальция в воде, моль/моль	Адгезия покрытия к дентину, кгс/кв. см
1	ортофосфорная	+2,3	<<0,01	12,6
2	фенол	+9,9	>0,1	121
3	камфор-10-сульфоновая	-(6...7)	>0,1	173***
4	камфорхинон-1-сульфоновая	-(6...7)	>0,1	231**
5	пара-толуолсульфоновая	-6,5	>0,1	198*
6	2-окси-4-метоксибензофенон-5-сульфоновая	-(6...7)	>0,1	205
7	2-нафталинсульфокислота	+0,23	>0,1	190*
8	уксусная	+4,8	0,18	96*
9	хлоруксусная	+2,83	>0,1	89*
10	дихлоруксусная	+1,48	>0,1	163
11	трихлоруксусная	+0,65	>0,1	230****
12	трибромуксусная	+0,70	>0,1	243*
13	трифторуксусная	+0,23	>0,1	194****
14	альфа-хлорпропиновая	+2,8	>0,1	128
15	метакриловая	+4,3	>0,1	90
16	триоксибензойная	+1,70	>0,1	139*
17	малеиновая	+1,8	0,19	233*****
18	контроль (без кислоты)	-	-	67*****

Примечания к таблице 1: средние значения адгезии, определенные более, чем по 5 зубам-образцам, обозначены: \* – для 10; \*\* – для 35; \*\*\* – для 25; \*\*\*\* – для 15; \*\*\*\*\* – для 20 и \*\*\*\*\* – для 55 зубов.

Таблица 2

№№ опытов	Концентрация кислоты в составе перед нанесением на образец, %	Адгезия, кгс/кв. см
1	0	90
2	1,0	169
3	2,0	201
4	3,5	227
5	5,0	256
6	10,0	143

Таблица 3

№№ опытов	Концентрация, % по массе 2-оксиэтилдметакрилата воды		Адгезия, кгс/кв. см
1	0	95	41
2	14	81	147
3	29	66	186
4	43	52	187
5	57	38	190
6	71	24	172
7	85	10	168