

**Булярский С.В., Миронова В.В., Марцева О.В.**  
Ульяновский государственный университет  
E-mail: bulyar2954@mail.ru

## **МОДИФИКАЦИЯ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ**

**В работе исследовалась модификация пломбировочных материалов, путем введения в них углеродных нанотрубок. Прочность цинк-фосфатного цемента возрастала в три раза при добавлении в него 8 вес. % УНТ. Адгезия связующего материала возрастала в 2 раза. Данные результаты показывают перспективу использования углеродных нанотрубок в стоматологии.**

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, композитные материалы, упрочнение.

Проблема профилактики и лечения кариеса зубов является одной из наиболее актуальных в стоматологии. Несмотря на проведение профилактических мероприятий и современных методов лечения этого заболевания, наблюдается прогрессирующее разрушительное процесс твердых тканей зубов. Процесс лечения кариеса заключается в следующем: кариозную полость препарируют, проводят медикаментозную обработку антисептиком, сушат, накладывают лечебную пасту, бонд, пломбу. Но, к сожалению, процесс разрушения твердых тканей зубов продолжается. Частота осложнений после лечения глубокого кариеса через 6 месяцев достигает 30–32% (Белова Т.А., 2009; Бирагова А.К., 2011), а разрушение пломб и гибель пульпы составляют 18–27% (Шумский А.В. с соавт., 2004). В настоящее время в проведении профилактики и лечения стоматологических заболеваний ряд авторов используют физические факторы (Янтарева И.Л. с соавт., 1996; Калачева Л.Д., 2002; Ефанов О.И. с соавт., 2003; Улащик В.С., 2008; Миронова В.В. с соавт., 2009, 2013). Нам представляется актуальной разработка новых возможностей воздействия физических факторов на микрофлору дентинных канальцев и пульпу при глубоком кариесе зубов.

Полимерные композиты, модифицированные углеродными нанотрубками (УНТ) вызывают научный и технический интерес, благодаря существенному улучшению своих физических свойств [1]–[4]. Углеродные нанотрубки обладают уникальными механическими свойствами [1], [5], которые они передают нанокомпозитам [6].

Использование нанотрубок в качестве наполнителей композиционных стоматологических материалов является перспективным направлением, т. к. повышение прочности стоматологических материалов имеет важное социальное значение. Углеродные нанотрубки мо-

гут не только повысить прочность данных материалов, но и способствовать нарастанию костной ткани. Костная ткань – это соединение коллагеновых волокон и кристаллов гидроксиапатита. Считается, что нанотрубки могут выполнять роль коллагена и являться основой для роста гидроксиапатита в костях.

В данной работе исследуется перспективы применения углеродных нанотрубок в стоматологии, в частности, для создания композитных пломбировочных материалов. В экспериментах использовались многостенные УНТ, образованные сверткой 2–4 графеновых плоскостей. Они имели диаметр 6–15 нм и длину 1–2 мкм. УНТ получали широко известным способом химических транспортных реакций. В качестве источника углерода использовался особо чистый этиловый спирт, а катализатором служило железо, возникающее в результате пиролиза ферроцена.

Было проведено экспериментальное исследование изменения прочности цинк-фосфатного цемента при введении в него углеродных нанотрубок. Данный цемент представляет систему порошок-жидкость. В нашем случае порошок состоял из оксида цинка (87%) с добавлением оксида магния (11%) и диоксида кремния (2%). Жидкость была стандартной и состояла из водного раствора ортофосфорной кислоты, частично нейтрализованной гидроксидом алюминия и оксидом цинка.

Углеродные нанотрубки (УНТ) вводились в жидкость в различном процентном соотношении. Жидкость с углеродными нанотрубками помещалась в ультразвуковую ванну, где подвергалась воздействию ультразвука в течении 30 минут. Это способствовало равномерному распределению нанотрубок по объему жидкости.

Перед введением в жидкость осуществлялась функционализация поверхности углеродных нанотрубок. Основная задача функционализации – это подавить реакционную активность  $\pi$ -связей. С этой целью проводилась обработка в кислотах. Обработка проводится в 2 стадии. В начале УНТ выдерживались в 37% соляной кислоте в течение 20 минут. Эта операция способствует очистке УНТ от остатков катализатора. Затем в смеси 67%  $\text{HNO}_3$  + 98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (в соотношении 1:3). В этом растворе УНТ выдерживаются при 60 °С в течение 2-х часов. Затем УНТ осаждались на фильтре и промываются в деионизованной воде при температуре 80 °С в течение 12 часов. Такая обработка способствует образованию на поверхности УНТ карбоксильных –COOH. Эти группы препятствуют слипанию углеродных нанотрубок служат платформой для дальнейшей модификации поверхности.

Модифицированная таким образом жидкость, использовалась для приготовления цемента. Из тестового цемента формовались цилиндры диаметром 2 мм и высотой 5 мм. Данные цилиндры подвергались механическим испытаниям.

Вторым материалом, который подвергался модификации, являлось связующее вещество – бонд, которое применяется в качестве прокладки между зубом и пломбировочным цементом. УНТ вводились в данное вещество, раствор тщательно перемешивался и помещался в ультразвуковую ванну для диспергирования на 2 часа. Бонд наносился на поверхность удаленных ранее зубов, обработанных соответствующим образом. После его высыхания измерялась адгезия к зубной ткани. Для активизации лекарственного препарата и проникновения его в дентинные каналы нами было разработано дополнительное устройство к звуковому аппарату фирмы «Omgon» (патент РФ №118865 от 10 августа 2012 года). Для повышения защитных факторов пульпы зубов нами использовано некогерентное светоизлуче-

Таблица 1. Содержание углерода в образцах и предел их прочности

Измеряемый элемент	Среднее весовое содержание элемента в образце:			
	1	2	3	4
углерод	0,10	3,29	12,78	8,50
Предел прочности, $E$ , МПа	48	60	80	150

чение красного диапазона. (патент РФ №113964 от 10 марта 2012 года)

В исследованиях использовался комплекс, состоящий из автоэмиссионного растрового микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss SUPRA 55VP в сочетании с энергодисперсионным спектрометром Inca Energy 350, волновым спектрометром Inca Wave 500 и системой регистрации и анализа дифракции отраженных электронов. Содержание углерода в исследуемых образцах приведен в табл.1.

Для исследования предела прочности был использован гидравлический принцип нагружения. Гидроцилиндр перемещался линейно по вертикали. Верхняя тяга крепится к диафрагменному датчику усилия 7 фирмы НВМ (Гер-

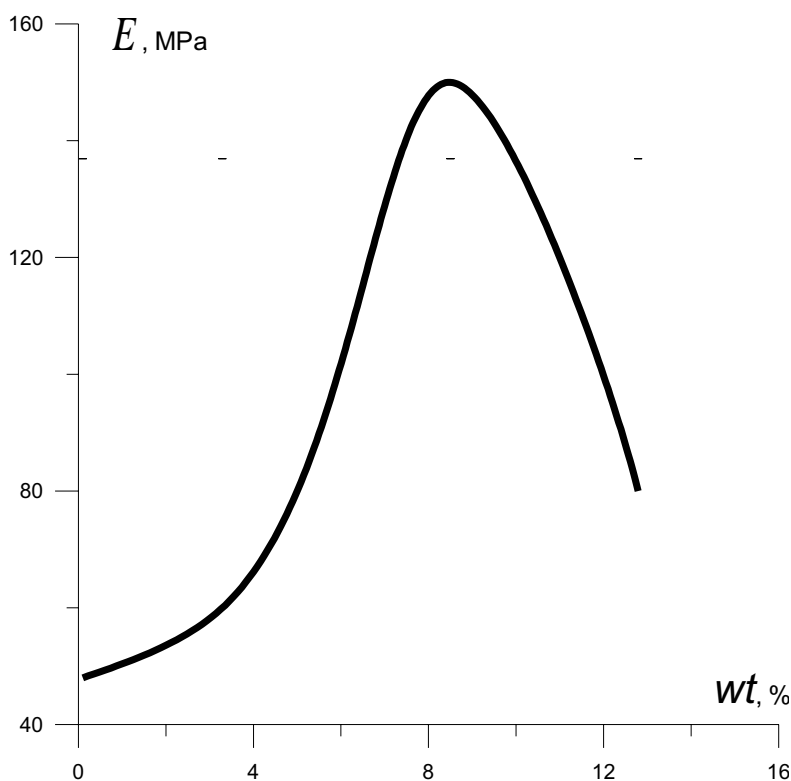


Рисунок 1. Зависимость предела прочности зубного цемента в зависимости от процентного весового содержания углеродных нанотрубок

мания), который отличается большой устойчивостью к радиальным нагрузкам и измеряет усилие с точностью 1Н. Давление в гидроцилиндре создается ручными масляными насосами, которые позволяют перемещать вал как вниз, так и вверх. Результаты предела прочности приведены в табл.1.

Среднее содержание углерода в образцах, соответствует процентному содержанию углеродных нанотрубок, т. к. они представляют практически чистый углерод, а в зубном цементе углерод практически отсутствует (образец 1). Содержание остальных элементов соответствовало их содержанию в цементе и в связующем. Из табл. 1 следует, что изменение весовому проценту УНТ существенно изменяет прочность созданного образца зубного цемента (рис.1).

Полученные результаты показывают, что введение 6–10 весовых процентов углеродных трубок в зубной цемент более, чем в 3 раза раз увеличивает его предел прочности. Это связано, как со свойствами самих трубок, так и их влияния на процес формирования зубного камня.

Величина адгезии бонда к поверхности зубной ткани при добавлении в него УНТ увеличивалась в два раза. На рис. 2. приведено изображение среза зубной полости, покрытой бондом, содержащим УНТ, полученное в растровом электронном микроскопе. Данное изображение показывает, что УНТ контактирует с по-

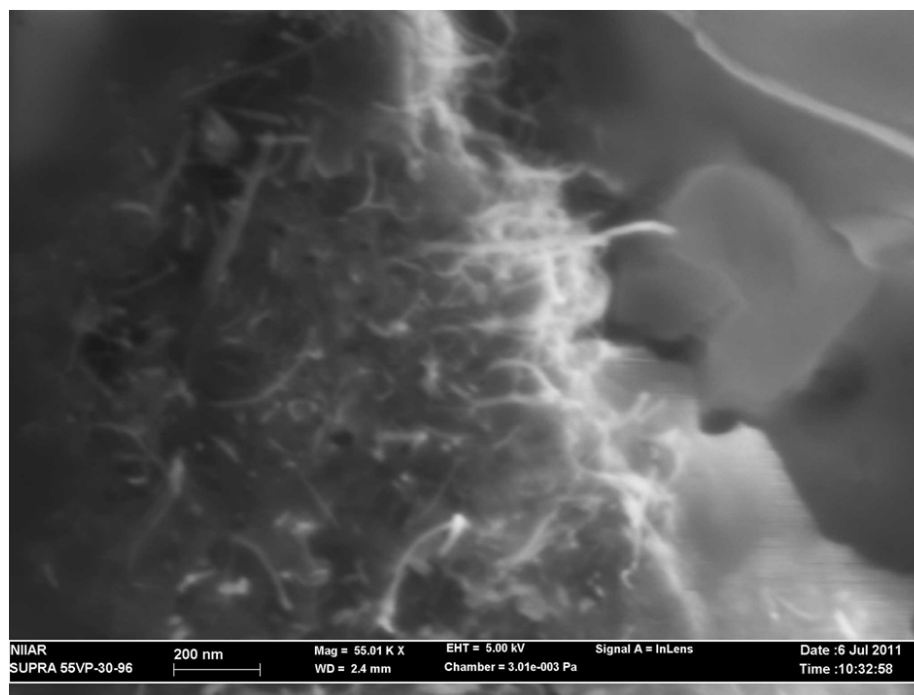


Рисунок 2. Изображение поверхности скола образца 4 в растровом электронном микроскопе. Масштаб изображения нанесен внизу слева

верхностью зуба, увеличивают адгезию бонда к ней. Дальнейшее совершенствование технологии смешивания нанотрубок с пломбирочными материалами, что, по-видимому, еще больше повысит прочность и адгезию композитных образцов. Отметим также, что углеродные нанотрубки в настоящее время перестали быть чем-то экзотическим. Технология их изготовления достигла достаточного совершенства, а стоимость снизилась. Поэтому применение их в зубном протезировании увеличивает стоимость всего на несколько процентов, однако, прочность пломб при этом увеличивается многократно.

В работе разработан новый способ увеличения прочности пломбирочных материалов, путем введением в него углеродных нанотрубок. Эта достаточно простая технология существенно повышает уровень стоматологических услуг, за счет повышения качества стоматологических пломб.

15.11.2014

При поддержке Минобрнауки РФ в рамках Государственной поддержки научных исследований

#### Список литературы:

1. Белова, Т. А. Односеансное лечение пульпитов и их профилактика с применением гидрата окиси кальция : автореф. дис. ... канд. мед. наук / Т.А. Белова. – М., 2009. – С. 19.

2. Бирагова, А.К. Клинико-экспериментальные аспекты лечения глубокого кариеса и острого очагового пульпита с использованием комбинированных лекарственных паст : автореф. дис. ... канд. мед. наук / А.К. Бирагова. – Ставрополь, 2011. – С. 159.
3. Борисенко, А.В. Секреты лечения кариеса и реставрации зубов / А.В. Борисенко. – Киев: «Книга плюс», 2002. – С. 62–63.
4. Определение эффективности лечения кариеса методом инфильтрации по результатам исследования *invitro* / И.М. Макеева [и т.д.] // *Стоматология*. – 2010. – №4. – С. 31–34.
6. Миронова, В.В. Квантовая терапия в стоматологии / В.В. Миронова, С.В. Булярский. – Ульяновск: УлГУ, 2009 – С. 82.
6. Миронова, В.В. Квантовая терапия в стоматологии [Текст]: монография / В. В. Миронова, С.В. Булярский. – Ульяновск: УлГУ, 2013. – С. 144.
7. Булярский, С.В. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение / С.В. Булярский. – Ульяновск. – «Стрежень». – 2011. – 479 с.
8. Baughman, R.H. Carbon nanotubes – The route toward applications / R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. de Heer // *Science*. – 2002. – 297. – P. 787–792.
9. Byrne, M.T. Recent advances in research on carbon nanotube – Polymer composites / M.T. Byrne, Y.K. Gun'ko // *Adv. Mater.* – 2010. – 22. – P. 1672–1688.
10. Ajayan, P.M. Materials science: Nanotube composites / P.M. Ajayan, J.M. Tour // *Nature*. – 2007. – 447. – P. 1066–1068.
11. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load / M.F. Yu [et al.] // *Science*. – 2000. – 287. – P. 637–640.
12. Progress in Imidazolium Ionic Liquids Assisted Fabrication of Carbon Nanotube and Graphene Polymer Composites / R. Peng [et al.] // *Polymers*. – 2013. – 5. – P. 847–872.

Сведения об авторах:

**Булярский Сергей Викторович**, заведующий лабораторией  
Ульяновского государственного университета, профессор, доктор физико-математических наук,  
член-корреспондент академии наук Татарстана, Заслуженный деятель науки РФ

**Миронова Вера Васильевна**, профессор Ульяновского государственного университета,  
доктор медицинских наук

**Марцева О.В.**, аспирант Ульяновского государственного университета, врач первой категории

432017, г. Ульяновск, ул. Л. Толстого, 42, e-mail: bulyar2954@mail.ru