

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»**

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ТУПІСЬ ІРИНА МИХАЙЛІВНА**

УДК 546.822:[616.314–74:615.46](043.5)

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**ІОНОМЕРНІ СТОМАТОЛОГІЧНІ ЦЕМЕНТИ НА ОСНОВІ**  
**НІОБІЙВМІСНИХ ЗОЛЬ–ГЕЛЬ СКЛОПОРОШКІВ**

161 – хімічні технології та інженерія

16 – хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_/ І. М. Тупісь/  
(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник: Вахула Ярослав Іванович, д. т. н., професор  
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

Львів – 2023

## АНОТАЦІЯ

***Тупісь І.М.* Іономерні стоматологічні цементи на основі ніобійвмісних золь–гель склопорошків. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія. Національний університет «Львівська політехніка», Міністерство освіти і науки України, Львів, 2023.

Дисертаційну роботу присвячено вирішенню актуальної проблеми – дослідження основ технології синтезу нових іономерних цементів на основі ніобійвмісних склопорошків.

В процесі досліджень було опрацьовано проблеми одержання якісних та не дороговартісних склоіономерних цементів. Встановлено, що основними виробниками СІЦ є Японія та США. Проведено аналіз складів і технологій приготування склоіономерних цементів, які виготовляються в Європі, Азії та США. Розглянуто основні способи одержання скла для іономерних цементів, зокрема високотемпературний та золь–гель.

В дисертаційній роботі детально описано високотемпературний та золь–гель методи одержання скла в складі якого міститься ніобій. Також, описані особливості введення ніобію в склад скла. Встановлено оптимальні параметри для гідролізу етилсилікату 40 та досліджено його структуру. Розроблено технологію одержання скла золь–гель методом. Запропоновано модифіковані склади скла та методи їх одержання. Отримано скло високотемпературним синтезом та проведено дослідження його властивостей, таких як густина, водостійкість, термічний коефіцієнт лінійного розширення. Проведений рентгенофазовий аналіз порошків отриманих методом золь–гель технології. Підібрано розчинник для гідролізу Ніобій хлориду. Приготовано прекурсори для введення оксидів при синтезуванні склопорошків золь–гель методом.

Представлено детальний опис процесу замішування іономерного цементу. Досліджено полімерну складову іономерних цементів, а саме ненасичені карбонові кислоти. Встановлено склад полімерного розчинника та співвідношення кислот в ньому. Вивчено вплив кожної ненасиченої карбонової та оптично активної винної кислот на властивості іономерного цементу. Розроблено сітки складів іономерного цементу. Визначено здатність до взаємодії склоіономерного цементу з водою та SBF розчином. Проведено дослідження впливу складу СЦ на границю міцності при стисненні. Електронною мікроскопією досліджено структуру поверхні склоіономерного цементу. Описано мікрофотографі та дифрактограми. Визначено термічний коефіцієнт лінійного розширення склоіономерного цементу та виконано порівняння отриманих результатів зі значеннями ТКЛР дентину, в результаті чого встановлено, що термічний коефіцієнт зразків склоіономерного цементу знаходиться в межах його значень.

Експериментально встановлено, що оптимальний робочий час з матеріалом досягається, як оцінкою технологічних параметрів композиту, так і його міцності в результаті твердіння.

Дані досліджень показали, що вміст ніобій оксиду в складі скла покращує його характеристики та властивості склоіономерних цементів.

Доведено, що золь–гель метод дозволив отримувати скло при значно нижчих температурах, ніж традиційний високотемпературний метод.

Проведено порівняння одержаних властивостей з значеннями властивостей стандарту ISO 9917–1: 2021, внаслідок чого, встановлено, що такий матеріал можна використовувати як склоіономерний цемент для різних класів використання.

**Ключові слова:** скло, склоіономерний цемент, високомпературний синтез, золь–гель синтез, ніобій оксид, етилсилікат 40, ніобій хлорид, модифікація скла.

## SUMMARY

***Tupis I.M. Ionomer dental cements based on niobium-containing sol-gel glass powders. – Qualification scientific work on the rights of the manuscript.***

Thesis for a scientific degree of Doctor of Philosophy (Ph.D.) Degree in specialty 161 - chemical technologies and engineering. Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2023.

The dissertation is devoted to the solution of an actual problem – the study of the basics of the synthesis technology of new ionomer cements based on niobium-containing glass powders.

In the process of research, the problems of obtaining high-quality and inexpensive glass ionomer cements were worked out. It was established that the main producers of GIC are Japan and the USA. The composition and production technologies of glass ionomer cements manufactured in Europe, Asia and the USA were analyzed. The main methods of obtaining glass for ionomer cements, in particular high-temperature and sol-gel, are considered.

The dissertation describes in detail the high-temperature and sol-gel methods of obtaining glass containing niobium. Also, the features of introducing niobium into the composition of glass are described. The optimal parameters for the hydrolysis of ethyl silicate 40 were established and its structure was determined. The technology of obtaining glass by the sol-gel method has been developed. Modified glass compositions and methods of their production are proposed. Glass was obtained by high-temperature synthesis and a study of its properties, such as density, water resistance, thermal coefficient of linear expansion, was carried out. X-ray phase analysis of powders obtained by the method of sol-gel technology was carried out. The solvent for the hydrolysis of Niobium chloride is selected. Precursors for the introduction of oxides during the synthesis of glass powders by the sol-gel method have been prepared.

A detailed description of the ionomer cement mixing process is presented. The polymer component of ionomer cements, namely unsaturated carboxylic acids, was

studied. The composition of the polymer solvent and the ratio of acids in it were established. The influence of each unsaturated carboxylic and optically active tartaric acid on the properties of ionomer cement was studied. Grids of ionomer cement compositions have been developed. The ability of glass ionomer cement to interact with water and SBF solution was determined. A study of the influence of the composition of the GIC on the compressive strength limit was carried out. The surface structure of glass ionomer cement was studied by electron microscopy. Photomicrographs and diffractograms are described. The thermal coefficient of linear expansion of glass ionomer cement was determined and the results were compared with the values of TKLR of dentin, as a result of which it was established that the thermal coefficient of glass ionomer cement samples is within its values.

It was experimentally established that the correct working time with the material is achieved both by evaluating the technological parameters of the composite and its strength as a result of hardening.

Research data showed that the content of niobium oxide in the composition of glass improves its characteristics and the properties of glass ionomer cements.

It was proved that the sol-gel method made it possible to obtain glass at significantly lower temperatures than the traditional high-temperature method.

The obtained properties were compared with the values of the properties of the ISO 9917-1: 2021 standard, as a result of which it was established that this material can be used as a glass ionomer cement for various classes of use.

**Key words:** glass, glass ionomer cement, high-temperature synthesis, sol-gel synthesis, niobium oxide, ethyl silicate 40, niobium chloride, glass modification.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*Статті у наукових періодичних виданнях іноземних держав та у виданнях України, що індексовані в міжнародних наукометричних базах даних*

*(Scopus та Web of Science)*

1. Catalytic action of nitric acid on the hydrolysis of ETS – 40 ethyl silicate/ Lutsyuk I., Vakhula Ya., **Tupis I.**, Pliuchok I.// Chemistry & Chemical Technology. – 2021/ – Vol. 15, № 4, pp. 475–478. *(Scopus та Web of Science)*. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень.*
2. Аналіз фазових перетворень модифікованих силікатних ксерогелів під час термічного оброблення/. Луцюк І. В., Вахула Я. І, **Тупісь І. М.**, Гавришкевич Я. І., // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii* – 2022/ – №4, pp. 11-17. *(Scopus)*. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень*

*Статті у наукових фахових виданнях України*

3. Перспективні напрямки застосування скла в медицині. Огляд./ Вахула Я. І., **Тупісь І. М.**// *Chemistry, Technology and Application of Substances*. – 2020. – Vol. 2, № 2. – P. 73–77. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
4. Синтез і властивості ніобійвмісного силікатного скла». Хімія, технологія речовин та їх застосування/ Вахула Я. І., Зубачик В. М., Петришин О. А., Луцюк І. В., **Тупісь І. М.**, Гавришкевич Я. І.// *Chemistry, Technology and Application of Substances*. – 2020. – Vol. 3, № 1. – P. 45–49. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*

*Тезидоповідей та матеріали конференцій*

5. Prospects of application of niobium glass in dental materials Zubachyk V., Vakhula Ya., Petyshyn O., Havryshkevych Ya., **Тупис' I.**// VI Międzynarodowa konferencja naukowo–szkoleniowa lekarzy dentystow między funkcja a estetyka/ 6th international scientific conference of dentists., Between function and aesthetics///At: Kazimierz Dolny. – 2021, pp – 88.
6. Synthesis and properties of glass  $R_2O-SiO_2-Nb_2O_5$  ./Yaroslav Vakhula, **Iryna Tupis**// Proceedings of the 2nd International Scientific Conference «Chemical Technology and Engineering»: June 24–28, 2019, pp. –201.

## ЗМІСТ

	Стор
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	11
ВСТУП.....	13
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРИ.....	17
1.1.Основні напрямки застосування скла в медицині.....	17
1.2.Застосування скла в стоматології.....	19
1.3.Іономерні цементи. Склади скла, властивості, структура.....	23
1.4.Вплив ніобій оксиду на властивості скла.....	28
1.5.Висновок до огляду літератури.....	33
РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ВИКОРИСТАНОЇ СИРОВИНИ, МЕТОДИКИ ПРИГОТУВАННЯ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	35
2.1.Характеристика сировинних матеріалів.....	35
2.1.1.Характеристика сировинних матеріалів для високотемпературного синтезу.....	35
2.1.2Характеристика сировинних матеріалів для зольгель синтезу..	38
2.1.3Характеристика сировинних матеріалів для приготування полімерної складової для СЦ.....	39
2.2.Методики приготування.....	41
2.2.1.Високотемпературне варіння скла.....	41
2.2.2. Зольгель синтез.....	41
2.2.3.Приготування склоіономерних цементів.....	46
2.2.4.Оброблення скла.....	46
2.2.5.Приготування полімерного розчинника.....	46
2.3.Методики аналізів та досліджень.....	47
2.3.1.Водостійкість.....	47



2.3.2.Визначення температурного коефіцієнта лінійного розширення.....	47
2.3.3.Визначення густини.....	48
2.3.4. Визначення мікротвердості.....	48
2.3.5. Визначення температури склоутворення.....	48
2.3.6.Деференційнотермічний аналіз.....	48
2.3.7.Електронна мікроскопія.....	49
2.3.8.Рентгенофазовий аналіз.....	49
2.3.9.Визначення границі міцності при стиску.....	49
<b>РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ, ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТА</b>	
<b>ВЛАСТИВОСТЕЙ СКЛА ДЛЯ СКЛОІЦНОМЕРНИХ ЦЕМЕНТІВ.....</b>	<b>50</b>
3.1.Високотемпературний синтез скла, вплив хімічного складу на температуру варіння. ....	50
3.1.1.Визначення властивостей синтезованого скла.....	51
3.2.Золь-гель синтез скло-порошків.....	63
3.2.2.Особливості приготування прекурсору $\text{SiO}_2$ .....	64
3.2.3.Особливості приготування прекурсору $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .....	72
3.2.4. Структура і властивості синтезованих порошків та скло порошків .....	72
3.3.Висновки до розділу синтез скла для СІЦ.....	74
<b>РОЗДІЛ 4. МОРФОЛОГІЯ ТА МІЦНІСТЬ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ</b>	
<b>ЗОЛЬ–ГЕЛЬ ПОРОШКІВ.....</b>	<b>75</b>
4.1.Приготування склоіономерних цементів. ....	75
4.2. Приготування розчинів коополімерів.....	75
4.3.Приготування зразків СІЦ.....	78
4.4.Визначення властивостей СІЦ.....	101

4.4.1.Визначення здатності до взаємодії СІЦ з водою та штучною слиною (SBF) .....	101
4.4.2. Вплив складу СІЦ на границю міцності на стиск.....	106
4.4.3.Визначення мінералоутворення на поверхні СІЦ Структура поверхні СІЦ.....	111
4.4.4. Визначення відповідності ТКЛР склоіономерного цементу до ТКЛР дентину. ....	116
4.6.Висновки до розділу приготування склоіономерних цементів.....	118
ВИСНОВКИ.....	120
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	121

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ

СЩ	–	склоіономерний цемент
МКТ	–	мікротвердість
ТКЛР	–	термічний коефіцієнт лінійного розширення
SBF	–	розчин штучної слини
СПК	–	склопокриття
СП	–	склополімер
Щ	–	іономерний цемент
УФ	–	ультрафіолет
МПа	–	мега Паскаль
ГПа	–	гіга Паскаль
ОЦР	–	об'ємно–центрована решітка
$T_g$	–	температура склування
$T_c$	–	температура перекристалізації
$T_f$	–	температура пом'якшення
ДТА	–	деференційно –термічний аналіз
ЛФ	–	лужна фосфатаза
чда.	–	чистий для аналізу
осч.	–	особливо чистий
хч.	–	хімічно чистий
ч.	–	чистий
УТС–40	–	етилсилікат 40
АЛФ	–	активність лужної фосфатази
$n_D^{20}$	–	показник заломлення
$T_{пл}$	–	температура плавлення
К. м.	–	кислота малеїнова
$K_b$	–	константа дисоціації
РФА	–	рентгено–фазовий аналіз
$\rho_B$	–	густина води

$\rho_{п}$	—	густина повітря
ПК	—	набір поліакрилових кислот

## ВСТУП

Сучасна стоматологія, крім передових технологій, використовує ефективні матеріали для вирішення багатьох проблем.

З плином часу пломбувальні матеріали пройшли чималу еволюцію. В кінці 60–х років ХХ століття були створені полікарбосилатні цементи. Однак їх використання обмежували низька міцність та незадовільні естетичні якості.

Подальші пошуки призвели до появи нового класу цементів. Перевага нового матеріалу полягала у заміні порошку на основі оксиду цинку тонко подрібненим фтор–алюмосилікатним склом.

Нові матеріали, що об'єднали у собі адгезивні властивості цинк–полікарбосилатних цементів із вмістом фтору та задовільними естетичними властивостями силікатних цементів, отримали назву склоіономерних цементів (СІЦ). Класичний СІЦ – це система порошок : рідина. Склоіомери мають високі фізико–хімічні властивості, їх міцність на стиск зростає і через 24 години, після замішування становить 90–180 МПа, а на згин 6–8 МПа.

Існуючі СІЦ небездоганні з точки зору властивостей, дороговартісні. Тому питання розробки нових складів СІЦ є доцільним та актуальним.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами.** Дисертаційна робота відповідає науковому напрямку кафедри «Розробка фізико–хімічних основ енергоощадних новітніх технологій отримання нових і покращення експлуатаційних характеристик існуючих тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів».

**Мета і завдання дослідження.**

*Метою дисертаційної роботи є* розробка нових складів і технологій одержання та дослідження властивостей іономерних стоматологічних цементів на основі ніобійвмісних золь–гель склопорошків.

Для досягнення мети необхідно вирішити такі завдання:

- встановити вплив хімічного складу скла на його властивості.
- розробити оптимальні умови золь–гель синтезу склопорошків.
- визначити оптимальне співвідношення порошок : рідина на міцність композиту і кінетику його зростання.

- встановити морфологію композиту в різний період твердіння.
- обґрунтувати рекомендації для випробувань в клінічних умовах.

**Об’єкт дослідження** – склоіономерні цементи.

**Предмет дослідження** – фізико–хімічні властивості СЩ та морфологія композитів на їх основі.

**Методи дослідження.** Визначення основних властивостей здійснювалось чинними стандартами та методиками.

Визначалась густина, мікротвердість, термічний коефіцієнт лінійного розширення, міцність. Структуру та фазовий склад досліджували рентгенофазовим аналізом електронномікроскопічними методами.

**Наукова новизна одержаних результатів:**

- вперше встановлено оптимальні параметри для гідролізу етилсилікату 40;
- проведено дослідження оптимального розчинника для гідролізу ніобій хлориду;
- розроблено унікальний хімічний склад скла для іономерних цементів;
- вперше виконано синтез скла золь–гель методом, де прекурсорами слугували ЕТС–40 гідролізований в нітратній кислоті, та ніобій хлорид гідролізований в суміші ацетону та ізопропілового спирту;
- встановлено, що синтез скла за золь–гель технологією знижує температуру його одержання на 700°C, в порівнянні з високотемпературним методом;

- встановлено оптимальне співвідношення ненасичених карбонових кислот у розчині для полімеризації склопорошку, щоб одержати склоіономерні цементи високої якості;
- вперше порівняно результати властивостей іономерних цементів до складу яких входило скло одержане двома методами синтезу, а саме високотемпературним та золь–гель.
- Отримано недороговартісний склоіономерний цемент, який відповідає світовим стандартам.

### **Практичне значення одержаних результатів.**

Розроблено склади та основи технології СЦ за золь–гель технологією. Встановлено оптимальне співвідношення порошок : рідина в композиті, що дасть змогу здійснити клінічні випробування у відповідний час.

**Особистий внесок здобувача** полягає в глибокому аналізі літературних даних, що стосується складів СЦ, властивостей та застосування, обґрунтування мети та задач досліджень, самостійному виконанню експериментальної частини дисертаційної роботи, обробці та узагальненні одержаних результатів, формулюванні основних теоретичних положень і висновків дисертаційної роботи.

Постановка задач, визначення мети, обговорення та обробка отриманих результатів дисертаційної роботи, а також написання статей, тез здійснювалась з науковим керівником д. т. н, професором кафедри хімічної технології силікатів Вахулою Я.І.

**Апробація результатів роботи.** Основні положення дисертаційної роботи доповідались та опубліковані в матеріалах міжнародних та Українських конференцій, а саме Prospects of application of niobium glass in dental materials Zubachyk V., Vakhula Ya., Petyshyn O., Havryshkevych Ya., Typis' I.// VI Miedzynarodowa konferencja naukowo–szkoleniowa lekarzy dentystow miedzy funkcja a estetyka/ 6th international scientific conference of dentists., Between

function and aesthetics///At: Kazimierz Dolny. – 2021, pp –88., Synthesis and properties of glass  $R_2O-SiO_2-Nb_2O_5$  ./Yaroslav Vakhula, Iryna Tupis// Proceedings of the 2nd International Scientific Conference «Chemical Technology and Engineering»: June 24–28, 2019, pp. –201.

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 4 друкованих праці, з яких 2 статті входять до фахових видань України, 2 статті, опубліковано у виданнях, що включені до наукометричних баз Scopus та Web of Science, 2 тези доповідей.

**Структура та обсяг дисертаційної роботи.** Дисертаційна робота складається з вступу, 4 розділів, висновків, списку використаної літератури. Загальний обсяг становить 128 сторінок. Дисертація містить 39 таблиць, 37 рисунків, 69 найменувань використаної літератури.



## РОЗДІЛ 1.

### АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРИ

#### 1.1. Основні напрямки застосування скла в медицині

З динамічним розвитком суспільства та технологій, в сфері медицини почали виготовляти матеріали, що дають можливість змінювати свої конфігурації та властивості залежно від потреб фахівців щоб забезпечити швидке та якісне відновлення здоров'я та функцій окремих органів людини. Одним з таких матеріалів є скло. В залежності від хімічного складу скло для медицини набуває таких властивостей які здатні забезпечити біосумісність з організмом людини, рентгеноконтрастність, оптичну та електричну провідність, високу міцність та еластичність матеріалу [1-3]. Відтак, скло як матеріал здобуло широке використання в медицині від фармації, де його використовують для гігієнічного та герметичного пакування медичної продукції, до нейрохірургії та трансплантології.

Різноманітність оптичних властивостей скла зумовлює його широке використання, а саме, з нього виготовляють світловоди, спектроскопи, апарати для голографії, стоматологічні цементи, тепловізори, захисні УФ-екрани та лампи для УФ-випромінювання, капсули для порційного радіоактивного випромінювання всередині організму людини [1, 3].

Використання рідкого скла, яке представлено у вигляді суміші розчинів силікату, забезпечує надійний захист різного роду імплантів та кісткових тканин, як біологічно інертне покриття. Таке покриття є надтонким і становить не більше 4 мкм, а також дозволяє «дихати» поверхні на яку воно нанесене, володіє теплоізоляційними властивостями, гідрофобністю та здатністю не пропускати УФ-випромінювання [3].

Зміна хімічного складу, обробки та режимів відпалу скла дозволили отримати високопористе скло, де мінімальний розмір пор становив до  $10^3$  ангстрем. За рахунок отриманої пористості таке скло почали використовувати як адсорбент, а також як «молекулярні сита», що використовуються мікробіологами та вірусологами для отримання протигрипозних вакцин [3].

Для імплантації та відновлення пошкоджених кісток отримано матеріал, що являв собою суміш тонкомеленого склопорошку та спеціального полімеру [4]. Тонкомелений склопорошок це комбінація кальцій фосфату, стронцію оксиду та скломатеріалу який повторно спікали та піддавали повторному помелу [5]. Суміш отримала назву склополімер (СП), яку вводили в ушкоджене місце. СП під час тверднення в організмі дозволяв уникати важкого хірургічного втручання та ампутації, а вже на сьогодні він використовується для лицевої та стоматологічної хірургії, як матеріал реставратор після важких травм та хворіб кісток [6].

Використовуючи систему  $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  українськими вченими [7] одержано біосумісне склопокриття (СПК) по титанових конструкціях призначених для стоматологічної хірургії та ендопротезування. СПК матеріал складався зі скла, вище вказаної системи, модифікуючих додатків і каталізаторів кристалізації. Так, подальші дослідження поведінки медіальних клітин кісткового мозку при контакті з СПК показали його нетоксичність, біосумістність, біоактивність, яка найбільше заслуговує уваги. Саме завдяки біоактивності СПК використовують для виготовлення біоінженерної конструкції із стовбуровими клітинами.

Вченими Принстонського університет [8] створено нову технологію, що дозволяла за допомогою пластин з наноскла покритих золотом діагностувати специфічні маркери в крові та слині. Під час дослідів та визначення властивостей отриманого наноматеріалу було встановлено, що такий матеріал сильно збільшує флюорисценцію, передачу та поглинання світла. Саме це дозволило діагностувати рак, генетичні мутації та хворобу Альцгеймера на ранніх стадіях за рахунок флюоресценції маркерів мутованих генів при всього 330 атомомоль, що в 2,5 мільйони раз менше, ніж до того.

Міжнародна група вчених [9] наприкінці 2013 року представила найтоншу, всього в 3 атомних шари, скляну пластину в світі. Таке надтонке скло може застосовуватись для створення електронних чи оптичних приладів нового покоління, що внесуть нові можливості для діагностування та лікування [10].

Надихаючись роботою Пей Хуанг у 2017 році німецькі вчені синтезували на основі боросилікатного скла волоконнооптичний бісенсор, який використовують у вірусологічних та бактеріологічних дослідженнях для виявлення збудників. Оптичне скловолокно покрите поліклональними антитілами вводять в організм людини для пошуку збудників. Виявивши збудник бісенсор змінює свій показник заломлення і внутрішнє світловідбивання, таким чином виявляючи центр (осередок) і площу зараженої тканини, адже коефіцієнт заломлення і відбивання змінюється в залежності від сили флюорисценції антитіл, яка змінюється від концентрації збудника [11].

У галузі інженерної кісткової тканини використовується боросилікатне біоактивне скло (BSG) 1393B1.5 для 3D друку каркасного матеріалу, який володіючи високою пористістю (59,85%) і великими розмірами пор (400 мкм), допомагає доставити і вивільнити білок для клітинної адгезії, проліференціювати та диференціювати мезенхімальні стовбурові клітини кісткового мозку людини [12]. Утворений, при підшкірній імплантації, гідроксиапатит забезпечує біосумісність каркасу з тканинами. Таким чином він використовується при лікуванні раку кісток, де після повного вивільнення білка застосовується для регенерації ушкодженої ділянки [13].

Також, у цій галузі медицини, використовують біоактивні диметилноксалінові скляні каркаси для покращення ангиогенезу та остеогенезу при дефектах черепа критичних розмірів. Адже, саме, каркаси на основі скла мають відповідну швидкість деградації та механічну міцність [14].

Біосклополімери, займають особливу нішу в медицині, володіючи властивостями біологічного розчинення, гемостатичності та біоінструктивності в поєднанні з малими нанорозмірами матриці і критичномалими розмірами пор в ній дозволяють доставити біоміметичний матеріал до найнедоступнішої клітини живого організму [15].

## 1.2. Застосування скла в стоматології

Основний скляний виріб з яким стикаються всі фахівці в стоматологічній практиці – це тара в якій знаходиться розфасований продукт. Саме, скляна тара

не виділяє шкідливих речовин, не має запаху, забезпечує тривале зберігання продуктів за рахунок хімічної нейтральності, має високу міцність та стійкість до навантажень, добре дезінфікується, легко утилізується. Превагами скляної медичної тари є: гігієнічність, прозорість, можливість виготовлення тари різноманітних розмірів та форм.

В стоматології широко використовуються: скляні пластини для замішування препаратів, оптичне, увіолове та рідке скло, скляні дзеркала, скловолокно, біосумісне склокристалічне покриття та склоіономерні цементи.

Скляні пластини для замішування препаратів за складом є типовим хіміко–лабораторним склом, яке характеризується високою хімічною і термічною стійкістю, що є важливим при замішуванні порошків та рідини з отриманням препарату необхідної консистенції.

Оптичне скло використовується у вигляді лінз для захисних окулярів та збільшувальних лінз для хірургічних окулярів з змінною кратністю збільшення в діапазоні від 2,5х до 25х, а також для оптики фотографувальних оральних апаратів [16].

Увіолеве скло знайшло своє місце в стоматології через свою властивість пропускати УФ-промені, а саме довгих хвиль (315 – 515 нм) полімеризаційних ламп для синтезу іономерів та бактерицидних ламп для дезінфекції приміщень і інструментів

Рідке скло надійно захищає оброблену ним поверхню від бактерій, забруднень, УФ–променів, є гідрофобним. Водночас, рідке скло пропускає повітря. Завдяки незвичайним властивостям рідке скло використовується у стоматології як біологічно–інертне покриття для медичних імплантатів, інструментів та стерильних поверхонь [17].

Спеціальне скляне дзеркало використовують для інтроорального огляду та фоторграфування тканин.

Скловолокно – це волокно циліндричної форми з гладкою поверхнею, виготовлене витягуванням або розбиванням цівки розтопленого скла. Таке волокно виготовляють двох видів неперервне і штапельне [17]. В стоматології

використовують неперервне скловолокно з якого виготовляють оптичні світловоди, стоматологічні нитки і штифти.

Оптичні світловоди – є фізичним середовищем транспортування оптичного сигналу і складаються із серцевини та оболонки, що мають різні величини показників заломлення. Завдяки явищу повного внутрішнього відбивання можливо транспортувати і отримувати сигнал. Стоматологами використовується градієнтне та поляризаційно – стабільне волокно [18].

Стоматологічні нитки – це біосумісне скло, що виготовлене за технологією скловолокна і володіє такими ж механічними, проте не фізичними, властивостями. Саме в стоматологічній практиці нитки зі скловолокна використовуються для лікування наслідків пародонтиту, постановки зубів по склу і естетики ротової порожнини.

Стоматологічні штифти – виготовляють спаяванням скловолокна з біосумісного скла навколо композиту, що дає унікальні ретенційні властивості поверхні штифта, а також забезпечує міцність на згин до 1500 МПа та модуль еластичності до 60 ГПа, що в свою чергу зменшує ризик перелому кореня і одночасно гарантує максимально стабільну та довговічну реконструкцію пульпи зуба. За рахунок опричної проникності таких штифтів конструкція має високо естетичний вигляд, а також за рахунок високої рентгенократності дозволяє розпізнати його на рентгенівському знімку. А використання біосумісного скла забезпечує відсутність цитотоксичного впливу на людський організм [19].

Біоактивне скло використовується в хірургічній стоматології і забезпечує заміну і реставрацію дефектів кісток ротової порожнини. Це скло, складу  $\text{SiO}_2(45\%)$ ;  $\text{Na}_2\text{O}(24.5\%)$ ;  $\text{CaO}(24.5\%)$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5(6\%)$  було вперше отримане у 1969 Ларі Хенчем:, яке пізніше назвали Bioglass 45S5. Саме, Bioglass 45S5 став першим матеріалом, який міцно інтегрувався з тканинами навколо [20]. Вже в 1981, вперше, було представлено клінічні стоматологічні випробування, що показали здатність матеріалу при розчиненні стимулювати остеогенез та

хондрогенез тканин ротової порожнини [21]. До такого скла відносять боратне, безлужне та рентгеноконтрасне.

Біосумісне склокристалічне покриття (СКП) одержано на основі скла системи  $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  з додаванням модифікуючих додатків та каталізаторів кристалізації. Використовують його для покриття титану при дентальному ендопротезуванні [22].

Скломатеріал для склеювання – склополімер на основі кополімерів акрилової кислоти, смол та скла, що містить в собі оксиди цинку і титану. Цей препарат дає можливість склеювати, як природні зуби, так і імпланти. Високі показники адгезивної міцності та робочого часу, також, дають змогу використовувати матеріал для фіксації коронок що полегшує роботу стоматологічного фахівця [23].

Дитяча реставраційна стоматологія традиційно передбачає недороговартісність і недовговічність матеріалів для реставрації молочних зубів, а також швидкість виконання робіт. В цьому, вже 30 років, допомагають скляні вставки, котрі використовують при оклюзійному карієсі для збереження опорних стінок. Вставки заповнюють основний об'єм реставрації, при чому потрібна мінімальна кількість цементу чи композиту. Також, використання скляної вставки зменшує полімеризаційну усадку та збільшує міцність реставрації [24].

Для збереження місця в молочному чи комбінованому ряді використовують композит смол на скляній основі чи армовані скло. Кріпляться ці апарати на СЩ клей чи цемент [25].

Склокерамічний матеріал, що можна лити використовують для відливу коронок, протезів, штифтів. Поверхня склокерамічних виробів після лиття дозволяє додатково обробляти та фарбувати її. Виконані технікою лиття коронки та часткові протези володіють високою крайовою та внутрішньою адаптацією [26]. Лиття мостів, є окремою технікою лиття, навколо глиноземистої серцевини, котра забезпечує високий модуль Юнга для зменшення напруги на поверхні моста. Використовуючи цю техніку для їх виготовлення. Можна забезпечити

високу тріщиностійкість при навантаженнях та різкій поперемінній зміні температур [27].

Склоіономерні цементи (СІЦ) – це сучасні пломбувальні матеріали, що поєднують властивості силікатних та поліакрилових систем. СІЦ складаються з порошку (тонко розмеленого скла) та рідини (50% водний розчин кополімеру поліакрил - поліітаконової або поліакрил-полімалеїнової кислоти). На відміну від інших цементних матеріалів, саме СІЦ, мають високу хімічну адгезію до дентину, що забезпечує надійну та довготривалу obturaцію корневих каналів [28]. Більш детальні відомості про СІЦ наведено в розділі 1.3.

### 1.3. Іономерні цементи. Склади скла, властивості, структура

Для отримання ІЦ вперше, в кінці 70-х років Wilson A.D., McLean.W. та Kent, використали скло. В даному випадку такий компонент сприяв армуванню цементу, блиску та прозорості емалі. До складу скла увійшли алюмінію оксид, силіцію оксид та кальцій фториду. Сплав цієї суміші здатен взаємодіяти з органічними кислотами, що дало перевагу СІЦ над іншими стоматологічними матеріалами[29]. Спираючись на ці дослідження були одержані склоіономерні цементи до складу яких входили порошки (тонкомеленого фторсилікату кальцію і алюмінію) та рідини (50% водний розчин кополімеру поліакрил - поліітаконової або поліакрил-полімалеїнової кислоти). У деяких матеріалах кополімер додавався до порошку, а як рідину для замішування використовували воду[30].

В подальшому було створено СІЦ на основі натрій–алюмінієво–кальцієвофтористого скла, до якого для поліпшення рентгеноконтрастності додавали спеціальний матеріал, а для фотополімеризації - поліакрилові компоненти. Склад скла наступний:  $\text{SiO}_2$  30–60 мас%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  25–35 мас%,  $\text{CaO}$  5–15 мас%,  $\text{CaF}_2$  5–20 мас%.

Такий хімічний склад скла забезпечує утворення кальційполіалієнових ланцюгів під час виділення вологи. Саме для утворення цих ланцюгів у склад скла було введено  $\text{CaF}$ . Високий вміст фторидів забезпечував зміцнення структури

дентину й емалі, що перешкоджало можливому впливу продуктів життєдіяльності бактерій на тканини зуба та попереджає рецидив карієсу.

Як розчинник використовують кополімери полікарбонічних кислот із різною молекулярною масою, формулою та конфігурацією. Це 50% водний розчин трьох ненасичених карбонічних кислот: акрилової, ітаконової та малеїнової. Окрім кополімерів до рідини додають 5% оптично активного ізомеру винної кислоти.

Отриманий СЦ після досліджень не забезпечував усі вимоги. Проте характеризувався низкою позитивних характеристик таких як задовільні для цементів твердість, мале зсідання після твердіння, відповідним ТКЛР щодо емалі та дентину, високі теплоізоляційні властивості, мале вологопоглинання, рентгеноконтрастність, задовільна адгезія до твердих тканин зуба, металу і пластмас[29].

Таким чином щоб забезпечити належні показники СЦ, потрібно усунути недостатню хімічну стійкість до ротової рідини, підвищити опір на злам і стирання та покращити естетику.

Вище вказаний, хімічний склад, слід вважати «традиційним» за рахунок великої кількості позитивних характеристик. Для уникнення представлених недоліків, низка виробників змінюють складові «традиційного» цементу, вилучають чи додають оксиди, але склад розчинника залишається завжди незмінним[31; 32].

Під час модифікацій «традиційного» СЦ слід виділити систему [33] де порошок представлений кальцій-алюмосилікатним склом, діоксидом силіцію, алюмінію оксидом, фторидом кальцію і натрію, фосфатом алюмінію, кріолітом. Високий вміст кварцу забезпечує прозорість, проте уповільнює швидкість процесу тверднення та знижує міцність. Велика кількість алюміній оксиду забезпечує непрозорість, підвищує міцність, кислотостійкість, скорочує час тверднення. Підвищений вміст компонентів, що містять фтор зменшує



прозорість, проте забезпечує карієс статичні якості[34]  $\text{SiO}_2$  – 2.9,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 16.6,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  – 5.0,  $\text{AlF}_3$  – 5.3,  $\text{AlPO}_4$  – 9.8,  $\text{CaF}_2$  – 34.3. [33]

Як полімеризаційний компонент використовують три ненасичені карбонові кислоти та ізомер винної кислоти. Ці кислоти мають найбільшу кількість карбоксильних груп, за рахунок яких відбувається з'єднання ланцюгів полімерів та адгезію. рН середовища в робочий час контролює винна кислота.

Позитивними характеристиками таких СІЦ є: хімічна адгезія до тканин зуба, антикаріозна активність, висока міцність та еластичність, біологічна сумісність, добрі еластичні якості, матеріал не складний для використання.

Існуючі СІЦ, що використовуються на сьогодні, не задовільняють одразу всіх вимог: естетичності, тривалого терміну експлуатації, адгезії з дентином, належної біосумісності та рентгеноконтрастності.

Також негативними характеристиками є: чутливість до вологи, пересушування цементу може викликати післяопераційну чутливість, довготривале тверднення.

Альтернативний модифікований хімічний склад скла представлено в роботах [35, 36], в якій приведено результати дослідження ніобійвмісного скла. Основною метою дослідження було можливість модифікувати традиційне фтор – кальцій – алюмосилікатне скло шляхом додавання  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Отримана модифікована система мала вигляд  $4\text{SiO}_2-3\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5-2\text{CaO}$ , де  $x$  змінювали від 0 до 1,5 [36]. Скло порошок цієї системи отримували за золь – гель технологією. Результати досліджень показали, що всі порошки є аморфними, що підтверджує їх склоподібний стан. Слід відзначити, що різний вміст  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  не особливо впливає на характеристики скла. Кристалізації скла не спостерігалось. На кривих ДТА відзначають температуру  $t_g$ , яка змінюється від  $930^\circ\text{C}$  при  $x=0$  до  $780^\circ\text{C}$  при  $x=1,5$ . Наявність температури  $t_g$  додатково підтверджує скловидний стан порошоків. Зміна температури  $t_g$  із введенням в скло  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  дає змогу

стверджувати, що навіть невелика його кількість створює в склі структуру із сильними зв'язками Si–O–Nb.

Можна стверджувати, що структурна сітка одержаного скла складається із силікатного каркасу та іонів  $\text{Ca}^{2+}$  як модифікаторів і забезпечують компенсацію заряду для негативно заряджених тетраедрів  $\text{SiO}_4$ , що ж стосується іонів Al, то згідно отриманих результатів ЯМР–аналізу, незалежно від кількості ніобію в склі, іони Al знаходяться в тетраедричній і октаедричній координації[37].

В результаті досліджень було визначено що мікротвердість «робочий час» експериментальних порошків такий як і в традиційних СЦ. Механічні випробування засвідчили, що мікротвердість та діаметральна міцність на розрив експериментальних СЦ показали вищі показники, ніж традиційні СЦ. Результати отримані в тестах мікротвердості, показали, що наявність ніобію оксиду в склі є позитивним.

Так, ніобійвмісний матеріал почав цікавити науковців, що займаються подальшими модифікаціями систем скла та технологіями їх отримання.

Однією з таких є нещодавно представлене нове покоління склоіономерних цементів, що отримало назву «склогібридна технологія». Згідно цієї технології, як наповнювач, використовують скло різних розмірів від 4 мкм до 25 мкм, а як розчин поліакрилової кислоти з високою молекулярною масою. Перевагою додавання високо реакційних більш дрібних частинок фтор–алюмо–силікатного скла полягає в тому, що це збільшує реакційну здатність за рахунок виділення іонів металів, які підтримують утворення поперечних зв'язків поліакрилової кислоти, а висока молекулярна маса розчинника робить матрицю цементу міцнішою і більш хімічно стабільною. Таке покоління СЦ забезпечує вищі на 30–35% механічні властивості та відсутність усадки і ремінералізації цементів [38].

Згідно класифікації приведеної Phillips R. W. (1991), котрий на основі своїх досліджень започаткував класифікацію СЦ. Він розділив всі СЦ на два типи цементу для фіксації коронок, протезів, ортодонтичних апаратів та на відновні

( для реставрацій), які в свою чергу поділяють на три підтипи для підкладок, естетичних та навантажених реставрацій [39].

В даний час склоіономерні цементи розділяють на наступні групи.

За призначенням:

а) прокладкові; б) для побудови куски зуба; в) постійні; г) для фіксації коронок; г) для пломбування каналів штифтами–силерами.

Крім цього СЦ поділяються за способом затвердіння:

а) хімічного затвердіння:

- порошок і рідина, представлені склом та поліакриловою кислотою (ПАК);
- порошок і рідина, представлені склом та водою (дистильованою);

б) світлотвердіючі;

в) комбіновані [39].

Також, СЦ класифікують за кількістю фаз тверднення: однофазового тверднення, подвійного та потрійного затвердіння.

Прагнення створити пломбувальні матеріали поліпшеної якості, вивчення і впровадження їх в експлуатацію з 60–х років до сьогодні, впровадили неklasичну класифікацію поколінь склоіономерних цементів. Поділяючи на склоіономерні та гібридні склоіономерні.

Звичайні склоіономерні поділяють на класичні – двокомпонентні ( порошок заміщується на розчині поліакрилової кислоти; аквацементи – всі активні компоненти класичного склоіономеру входять у порошок і замішуються на воді, що збільшує термін експлуатації та полегшує транспортування; кермет–цементи (кераміка–метал–СЦ) – спікають всі частинки перелічених компонентів і замішують на воді, такі цементи отримали додаткову армуючу властивість, проте

характеризуються неестетичним кольором пломби і пігментацією ясенних сосочків.

Гібридні СЩ характеризуються механізмами тверднення. Подвійний механізм тверднення проходить, спершу під дією світла фотополімерної лампи, де відбувається полімеризація метакрилатів протягом 30–60 секунд, наступна стадія характеризується тривалою реакцією хелатоутворення. Двохстадійний (подвійний) механізм затвердіння робить матеріал менш чутливим до вологи і дегідратації, тобто зменшується ймовірність утворення тріщин, збільшується міцність і покращується полірування. Потрійний механізм затвердіння, перша стадія відповідає швидкій полімеризації, як і для подвійного механізму тверднення, наступна стадія обумовлена хімічно активізуючою полімеризацією за рахунок вмісту мікрокапсул з каталізатором у порошку, завершальною стадією затвердіння є кислотно–лужна реакція між компонентами СЩ. Одною з важливих властивостей, якими володіють цементи ЗХМ є можливість обробки одразу після нанесення матеріалу, адже, повне затвердіння таких матеріалів настає за 5 хв після внесення.

Унікальність склоіономерних цементів полягає в ряді властивостей, що властиві лише даній групі пломбувальних матеріалів. А саме, гідрофільність, біосумісність, самоадгезія до тканин зуба, фторовиділення.

#### 1.4. Вплив ніобій оксиду на властивості скла

Ніобій (Nb) є тугоплавким металом, який має високу термічну стабільність, стійкість до ерозії, низький тиск пари, хорошу хімічну стабільність у різноманітних агресивних середовищах, відмінну корозійну стійкість, відповідні трибомеханічні властивості, наприклад, високу зносостійкість, відмінну пластичність при кімнатна температура, сприятлива біосумісність і низьке теплове розширення. Nb відноситься до категорії перехідних металів, кристалізуючи в об'ємно–центрованій кубічній (ОЦК) кристалічній решітці.[40]

Ніобій (V) оксид – це неорганічна сполука, білі тугоплавкі кристали, термічно і хімічно стійкі. Температура топлення  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  –  $1521^\circ\text{C}$ . Що стосується біологічних характеристик  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , то це нетоксичний і не викликає алергії метал, що свідчить про прийнятну біосумісність і остеокондуктивність.[41]

Про застосування  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  стало відомо після 1925 р. коли оксид виявився випадком очищення ніобієвих руд. Чистий Nb додавали до сталей, для підвищення міцності. Розробка сплавів на основі ніобію для аерокосмічних застосувань почалася в кінці 50-х років. Тоді ж виникла ідея використовувати  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  для покриття металевих конструкцій. Через 20 років, вперше, запропонувалось додавати  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  до технічного скла, проте ідея була відкинута через високу температуру варіння та присутність непроварів [42].

Згодом S. R. Friberg [43], зроблено припущення, що  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в оптичному склі забезпечить високий показник заломлення, що дозволило б виготовляти тонші та легші лінзи, ніж звичайні. Припущення S. R. Friberga T. Cardinal було підтверджено у 1996 році [44] в роботі були наведені фізичні та оптичні властивості в залежності від вмісту  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в натрій борофосфатному склі. Ним отримано натрій борофосфатне скло з різним вмістом  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  та визначено фізичні та оптичні властивості. У таблиці 1.1. представлено залежність густини, температури склування і перекристалізації скла від вмісту  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Таблиця 1.1

Вплив  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  на фізичні властивості скла

№ п/п	$\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (мол. %)	$\rho$ , (г/см <sup>3</sup> )	$T_g$ , °C	$T_c$ , °C
1	2	3	4	5
1	0	2,46	325	Не проводилось
2	11,3	2,81	510	Не проводилось

Продовження таблиці 1.1.

1	2	3	4	5
3	21,6	3,01	560	Не проводилось
4	37,0	3,44	617	802
5	39,4	3,56	643	794
6	43,0	3,65	662	756

$T_g$  збільшується із збільшенням вмісту  $Nb_2O_5$ , тоді як  $T_c$  знижується, різниця між  $T_g - T_c$  залишається достатньо великою, щоб отримати стабільне скло. Густина скла сильно зростає з молярною концентрацією введеного  $Nb_2O_5$  (рис. 1.1).

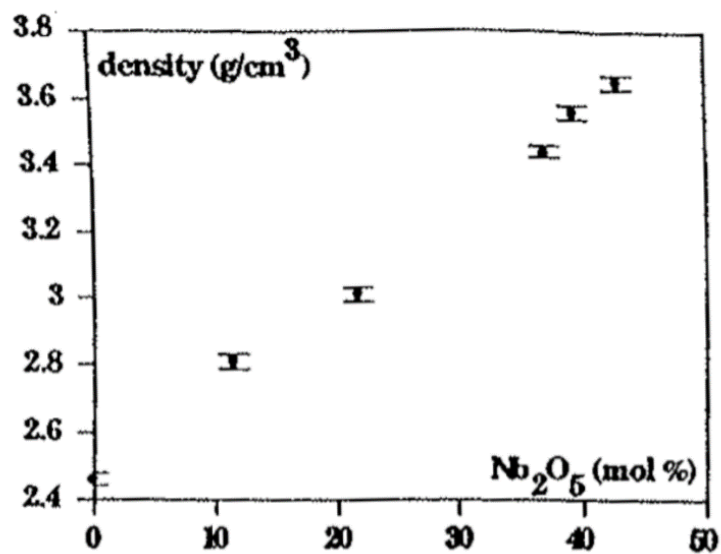


Рис.1.1. Загальна густина натрій борофосфатного скла в залежності від концентрації  $Nb_2O_5$ .

У роботі [45] досліджено вплив  $Nb_2O_5$ ,  $KF$  та  $BaF_2$  на кварцове скло, а саме на його термічну поведінку, хімічну стійкість та структуроутворення скла. Визначено, що зі збільшення вмісту ніобію у склі спостерігаються зсуви піків термoeфекту в сторону вищих температур та розширення температурного інтервалу кристалізації. Вплив  $KF$  та  $BaF_2$  на термічну поведінку скла майже не

впливає, проте збільшує область склування системи  $\text{KF-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  та  $\text{BaF}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ .

Встановлено, що катіони ніобію відіграють роль утворювача решітки і займають еквівалентне положення з тетраедрами  $\text{SiO}_4$ , з'єднуючи окремі групи  $\text{Si-O}$ . Катіони  $\text{K}^+$  і  $\text{Ba}^{2+}$  розташовані близько до октаєдрів  $\text{NbO}_6$ , компенсуючи надлишкові заряди. Також, запропоновано модель на основі скляної сітки, утвореної зв'язками  $\text{Si-O-Nb}$  в ніобій силікатних склах рисунок 1.2.

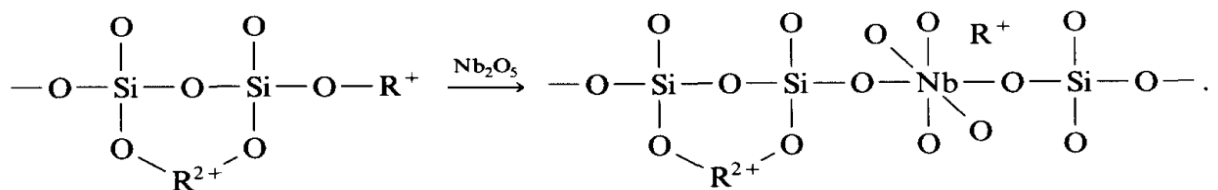


Рис. 1.2. Схема утворення  $\text{Si-O-Nb}$  зв'язків у структурі скла.

Також, результати авторів [46] показали, що додавання  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  підвищило біоактивність скла. Усі скляні композиції, отримані з додаванням  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , продемонстрували профіль вивільнення  $\text{Si}$ ,  $\text{Na}$  та  $\text{Ca}$ , на додаток до вивільнення ніобієвих іонів композиціями скла. Вивільнення іонів ніобію показало посилені остеогенні та остеостимулюючі властивості.

ЯМР-спектроскопічний аналіз у твердому стані виявився дуже чутливим методом для з'ясування хімічної реактивності та біоактивності ніобієвого біоактивного скла в організмі. ЯМР показав, що скло, що містить більшу кількість  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , демонструє посилене раннє утворення скляного апатиту, тоді як для скла, що містять меншу кількість  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , спостерігався протилежний ефект (рис 1.3.).

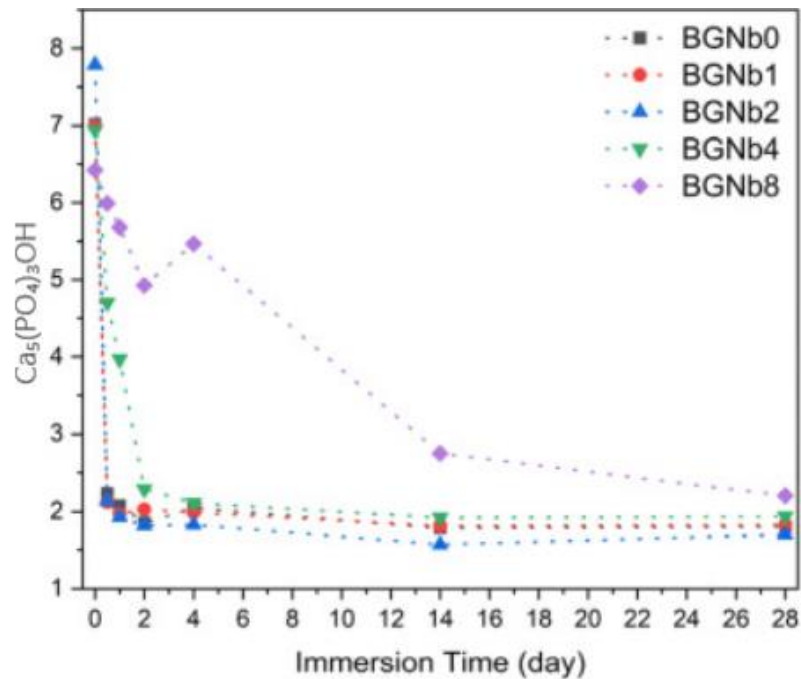


Рис. 1.3. Зміна концентрації апатиту на поверхні біоактивних стекл після занурення в SBF в залежності від часу занурення.

Nb-заміщене силікатне скло не токсичне для живих організмів і не викликає проблем з печінкою і нирками, що підтверджує їх біосумісність. Результати свідчать про те, що стовбурові клітини диференціюються в бік лінії остеобластів після обробки продуктами розчинення Nb-вмісного скла, що свідчить про остеогенну здатність ніобію[47].

На основі цих результатів можна припустити, що Nb-заміщене силікатне скло може бути цікавою альтернативою для біомедичних застосувань

Вплив іонів ніобію на мінералізацію, що вивільняються зі скла  $60\text{CaO}-30\text{P}_2\text{O}_5-(10-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{Nb}_2\text{O}_5$  (моль%,  $x = 0-10$ ) підтвердив біосумісність та активацію клітин живих організмів. Активність лужної фосфатази у клітинах була вищою у 3 рази, для зразків що містили 3 та 5 мол%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , ніж для зразків скла в яких  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  був відсутній. Згідно досліджень встановлено вміст іонів Nb ( $3 \times 10^{-7}$ ), які показали найвищу активність лужної фосфатази порівняно з іншими Nb-вмісними зразками. Відповідно до активності ЛФ, було помічено вдвічі вище відкладання кальцію клітинами в зразках скла що містив  $3 \times 10^{-7}$  іонів ніобію, ніж у зразку який не містив Nb. В кінцевому результаті виконаних досліджень



встановлено, що вплив іонів Nb залежить від їх концентрації та підвищує диференціацію та мінералізацію. Проте, концентрація іонів Nb не впливає на їх початкову адгезію чи проліферацію, на ці властивості впливає лише наявність Nb у структурі скла. Що все більше занурює нас у глибше вивчення Nb-вмісного скла.[48]

Результати авторів [49] показують, що зміцнені частинками композитні шари  $Nb_2O_5$  загалом стійкі до корозії та демонструють високу корозійну ефективність у різноманітних корозійних середовищах.

Аналізуючи результати отримані авторами, що представлені в цьому розділі, можна стверджувати, що  $Nb_2O_5$  позитивно впливає на низку властивостей скла, а саме, демонструє високу стійкість до корозії та зношування, чудову термодинамічну, термічну та хімічну стабільність, високий показник відбиття, низьку щільність, видатну механічну міцність та в'язкість до руйнування, нетоксичність, гіпоалергенність, чудові біологічні характеристики, можливість прикріплення до клітин, зростання, поширення, проліферація, метаболічна активність, синтез колагену, серйозно впливаючи на реакцію ендотеліальних клітин, активність лужної фосфатази (АЛФ) і підтримуючи утворення зв'язків у різних фізіологічних середовищах через малу невідповідність ґратки (1,1%) між оксидною та мінеральною фазами. Проте, вплив  $Nb_2O_5$  на властивості скла різного складу потребує додаткових досліджень.

### 1.5. Висновок до огляду літератури

Аналізуючи широкий спектр результатів досліджень багатьох авторів можна стверджувати наступне:

1. Скло, як матеріал, знайшло широке застосування в різних напрямках медичної галузі від стоматології до протезування, від діагностування до біозамінних матеріалів.

2. Одним із шляхів використання скла є створення матеріалів та композитів на їх основі для пломбування зубів та ендодонтії кореневих каналів. Сьогодні на світовий ринок вийшли нові пломбувальні матеріали склоіономерні

цементи (СПЦ). Різновидність та їх асортимент невеликий та й вартість їх досить висока.

Основою таких матеріалів служить скляний порошок до складу якого входять оксиди силіцію, алюмінію, кальцію та фторид кальцію.

Як полімеризаційний компонент служать ненасичені карбонові кислоти.

Отримані СПЦ на такій основі крім позитивних характеристик володіли низькою хімічною стійкістю на злам і стирання, адгезією з дентином.

3. Науковцями багатьох країн ведуться дослідження по розробці модифікованого існуючого скла. Зокрема певну увагу привертає ніобію оксид ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), який характеризується високою твердістю та хімічною стійкістю. Крім цього він нетоксичний і не викликає алергії, що свідчить про його біосумісність та остеокондуктивність.

Мета роботи полягає в розробленні складів скла та основ технології ефективних композиційних пломбувальних матеріалів.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі основні завдання:

1. встановити вплив хімічного складу скла на його властивості.
2. розробити оптимальні умови золь–гель синтезу склопорошків.
3. визначити оптимальне співвідношення порошок : рідина на міцність композиту і кінетику його зростання.
4. встановити морфологію композиту в різний період твердіння.
5. обґрунтувати рекомендації для випробувань в клінічних умовах.

## РОЗДІЛ 2.

### ХАРАКТЕРИСТИКА ВИКОРИСТАНОЇ СИРОВИНИ, МЕТОДИКИ ПРИГОТУВАННЯ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 2.1. Характеристика сировинних матеріалів

Використані сировинні матеріали, що входять до складу синтезованого скла, є якісними та відповідають високому класу чистоти (х.ч та ос.ч).

До складу, скла яке досліджувалось в даній роботі, входять кремнезем (чда), поташ (хч), сода (хч), кріоліт (ч), нітратна кислота (осч), ЕТС40 (осч), карбонат кальцію(ч), хлорид ніобію (V) (осч), оксиди ніобію (V) (осч), алюмінію (Ш) (ч), магнію (II) (ч), барію (хч), літію (хч), фосфору (хч), бору (хч), алюміній нітрат девятиводний (чда), гексагідрат хлориду магнію (чда) тетрагідрат нітрату кальцію (чда). До складу полімерної складової входять три ненасичені карбонові кислоти малеїнова, акрилова , ітаконова та оптично активна винна кислоти.

#### 2.1.1. Характеристика сировинних матеріалів для високотемпературного синтезу

Кремнезем – один з найважливіших і найпоширеніших мінералів кремнію. Формула:  $\text{SiO}_2$ . У природі буває у вигляді кварцу, гірського кришталю тощо. Крім того під терміном кремнезем часто розуміють будь-яку поліморфну модифікацію діоксиду силіцію[50].

Діоксид силіцію зустрічається в природі головним чином у вигляді мінералу кварцу. Це тверда речовина з температурою топлення  $1728^\circ\text{C}$ .

В шихту вводиться як склоутворювач. Його вміст забезпечує високу хімічну стійкість і механічні властивості скла. Із збільшенням концентрації  $\text{SiO}_2$  у склі, воно стає більш важкотопким, одночасно зменшується показник заломлення, ТКЛР, густина, зростає поверхневий натяг та термостійкість[51].

Поташ – безбарвна кристалічна речовина. У воді розчиняється добре. Калієва сіль карбонатної кислоти, біла порошкоподібна речовина з властивостями лугу. Має такі характеристики молекулярна маса 138,21 г/моль,

істинна густина 2300 – 2400 кг/м<sup>3</sup>, насипна густина 1300 – 1500 кг/м<sup>3</sup>, температура топлення 891°C, розчинність у воді 111, 7 г на 100 г води при температурі 20°C [50].

З допомогою поташу до складу скла вводять K<sub>2</sub>O, що знижує температуру варіння і в'язкість скляної маси та кристалізаційну здатність, підвищує ТКЛР та густину. Зменшує хімічну стійкість, електричний опір, мікротвердість. Його молекулярна маса 94,2 г/моль, істинна густина 2320 кг/м<sup>3</sup> [51].

Сода – молекулярна маса 106 г/моль, істинна густина 2530 кг/м<sup>3</sup>, насипна густина 800 – 1250 кг/м<sup>3</sup>, температура топлення 850°C. Розрізняють кристалічну і безводну кальциновану соду. Залежно від вмісту хімічно зв'язаної води у соді її гідрати характеризуються такими зонами стабільності: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 10 H<sub>2</sub>O (декагідрат) стабільний при температурі 2,1 – 32,0 °С, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 7 H<sub>2</sub>O (гептагідрат) – при 32,0 – 35,4 °С, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O (моногідрат) – при 34,4 – 105,5 °С, а кальцинована сода (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) – при температурі більше 105,5 °С. Кожен із цих різновидів соди певним чином впливає на стан шихти. Тому, дуже важливо знати чистоту і формулу соди яка додається до шихти [50].

Соду вводять для забезпечення складу скла Na<sub>2</sub>O, що підвищує процес склоутворення, ТКЛР та густину, знижує температуру топлення і в'язкість скла, тим самим полегшуючи освітлення скляної маси, термостійкість і хімічну стійкість скла, а також здатність скла до кристалізації, мікротвердість, електричний опір, поверхневий натяг, підвищує діелектричну провідність. Її молекулярна маса 62 г/моль, істинна густина 2270 кг/м<sup>3</sup>.

При заміні Na<sub>2</sub>O на K<sub>2</sub>O в'язкість скляної маси підвищується, зростає швидкість тверднення та поверхневий натяг при формуванні виробів. Прояв полілужного ефекту при частковій заміні Na<sub>2</sub>O на K<sub>2</sub>O сприяє значному підвищенню його електричного опору, ТКЛР, водостійкості та зменшенню дилатометричної температури початку розм'якшення[51].

Кріоліт – мінерал класу галогенідів, флуоридів. Алюмофлуорид натрію острівної будови ( $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ ). Теоретично містить (%): Al – 12,8; Na – 32,9; F – 54,3. Густиною 2,95 — 3,01 г/см<sup>3</sup>, Застосовується в металургійній, гумовій, скляній і паперовій галузях промисловості [52].

Ніобій (V) оксид – неорганічна сполука, оксид металу ніобію з формулою  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , білі тугоплавкі кристали, термічно стійкі, не розчинні у воді. Його молекулярна маса 265,81 г/моль, істинна густина 5290 кг/м<sup>3</sup>, температура топлення 1521°C[53].

В склад шихти ніобій вводять через надзвичайну стійкість на холоді і при невеликому нагріванні та до дії багатьох агресивних середовищ, у тому числі і кислот. Розчиняє оксид ніобію тільки фторидна кислота, її суміш з нітратною кислотою[50].

Вміст  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в шихті забезпечує підвищення хімічної, термічної стійкості, міцності скла.

Карбонат кальцію це білий порошок без запаху та смаку. Має такі властивості: рН 9,0 (10% водний розчин); насипна густина до усадки — 0,8 г/см<sup>3</sup>; насипна густина після усадки — 1,2 г/см<sup>3</sup>;  $T_{\text{пл}}$  — 825 °С (розкладається); показник заломлення  $n_D^{20} = 1,59$ ; питома вага — 2,7; питома поверхня — 6,21–6,47 м<sup>2</sup>/г. Практично нерозчинний в етанолі (95%) та воді; розчинність у воді збільшується за наявності солей амонію й двоокису вуглецю та зменшується за наявності лугів; розчинний у хлоридній та нітратній кислотах [54].

Алюміній оксид  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — білий кристалічний порошок, суміш кристалів двох кристалічних форм:  $\alpha$ -алюмінію оксид (безбарвні гексагональні кристали) та  $\gamma$ -алюмінію оксид (дрібні безбарвні кубічні кристали, що при нагріванні перетворюються на  $\alpha$ -форму).

Властивості:  $T_{\text{кип}}=2977$  °С,  $T_{\text{пл}}=2050$  °С, насипна щільність до усадки — 0,9–1,1 г/см<sup>3</sup>, щільність (справжня) — 2,8 г/см<sup>3</sup> (4,0 г/см<sup>3</sup> при 800 °С), не горить, дуже гігроскопічний, тиск парів — 133,3 Па при 2158 °С; повільно розчиняється

у водних лужних розчинах з утворенням гідроксидів; практично не розчиняється в неполярних органічних розчинниках, діетиловому етері, етанолі (95%) та воді [55]

### 2.1.2 Характеристика сировинних матеріалів для золь–гель синтезу

Етилсилікат 40, (ЕТС 40) є мало в'язкою прозорою рідиною зі слабким запахом ефірів. Є сумішшю олігоетоксисилоксанів різного ступеня конденсації. Горючий, легкозаймистий, вибухонебезпечний. Щільність 1,07 г/см<sup>3</sup>. Температура замерзання нижче 60°C. Температура спалаху 240°C. Гідролізується водою. Хімічна формула  $(\text{RO})_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{OR})_2]_4\text{OSi}(\text{OR})_3$  [53].

Ніобію хлорид (V) (пентахлорид ніобію) — це бінарна неорганічна хімічна тверда кристалічна речовина найчастіше жовтого кольору. Є сіллю соляної кислоти та ніобію. Хімічна формула  $\text{NbCl}_5$ .

Температура топлення  $T_{\text{пл}}=204,7^\circ\text{C}$ , кипіння  $T_{\text{кип}}=254^\circ\text{C}$ .

Розкладається у воді, розчинний у спирті,  $\text{HCl}$ , хлороформі,  $\text{CCl}_4$ , тетрахлорметані, сірковуглецю, сульфатній кислоті, ефірі, цитратній кислоті [4].

Алюміній нітрат девятиводний з хімічною формулою  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  виготовлений згідно до ГОСТу 3757-75. Безбарвна, кристалічна, надзвичайно гігроскопічна речовина. Кристали алюміній нітрату девятиводного розпливаються у вологому повітрі. З температурою плавлення  $t_{\text{пл.}} = 73,5^\circ\text{C}$  [56].

Гексагідрат хлориду магнію – це безбарвна речовина, котра при подрібненні має яскраво виражений перламутрово–білий відтінок з хімічною формулою  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , добре розчинна у воді [57].

Тетрагідрат нітрату кальцію – це безбарвна, прозора кристалічна речовина з хімічною формулою  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , добре розчинна у воді [53].

Барій оксид представляє собою білі кристали гексагональної або кубічної форм. Активно поглинає воду та вуглекислий газ. Сполука проявляє сильні

основні властивості. Температура плавлення  $T=1974^{\circ}\text{C}$ , добре розчинний у воді [53].

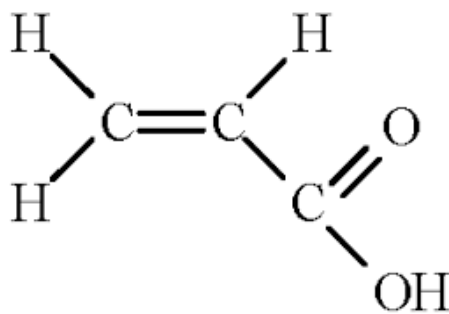
Оксид літію — неорганічна бінарна сполука складу  $\text{Li}_2\text{O}$ , розчинна у воді. Температура кипіння  $T\approx 2600^{\circ}\text{C}$ , температура плавлення  $T_{\text{пл}}=1570^{\circ}\text{C}$  [53].

Оксид фосфору фосфор (V) оксид — неорганічна сполука складу  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  (також записується як  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Найпоширеніший та найважливіший з оксидів фосфору. Сполука є кислотним оксидом — ангідридом ортофосфорної кислоти. Надзвичайно енергійно сполучається з водою, поглинає вологу з повітря, а також дегідратує деякі інші сполуки. З температурою топлення  $T_{\text{топ}}=562^{\circ}\text{C}$  [58].

Бору оксид являє собою білу кристалічну або аморфну речовину. Стійкий до розкладання на повітрі.  $\text{B}_2\text{O}_3$  володіє хорошою розчинністю,  $T_{\text{топ}}=450^{\circ}\text{C}$ .

### 2.1.3 Характеристика сировинних матеріалів для приготування полімерної складової для СЩ

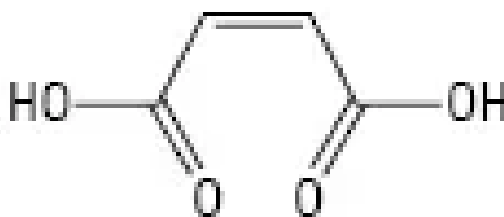
Акрилова кислота — найпростіша ненасичена карбонова кислота  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$ .



Безбарвна рідина з різким запахом, густина  $\rho = 1049 \text{ кг/м}^3$ ,  $t_{\text{кип}} = 141^{\circ}\text{C}$ ; легко полімеризується з утворенням поліакрилової кислоти; змішується з водою, спиртом і ефіром. Необмежено розчинна у воді.[59]

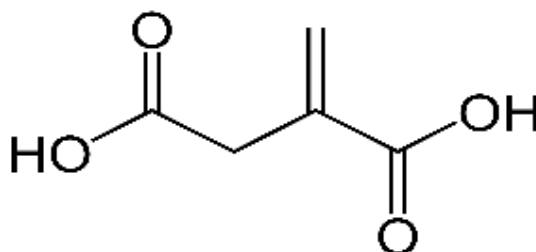
Малеїнова кислота — білий кристалічний порошок зі слабким кислуватим запахом і терпким смаком. К.м. — найпростіша ненасичена карбонова дикислота, має два ступеня дисоціації у водних розчинах, має однакою з

кислотою фумаровою структурну формулу, але різні просторові конфігурації (кислота фумарова — транс-ізомер, К.м. — цис-ізомер, який менш стабільний).



Властивості:  $T_{\text{кип}}$  — 135 °С,  $T_{\text{пл}}$  — 130–134 °С, константа дисоціації  $\text{pK}_{\text{a}1}$  — 1,91 та  $\text{pK}_{\text{a}2}$  — 6,33, питома вага 1,590 (20 °С), розчиняється у воді (1:2,05), діетиловому етері (1:13,2), хлороформі (1:909), бензені (1:4167), чотирихлористому вуглеці (1:50 000), реагує з окисниками. Композиції певних сополімерів К.м. були використані для запобігання зубному нальоту на поверхні зубів. [60]

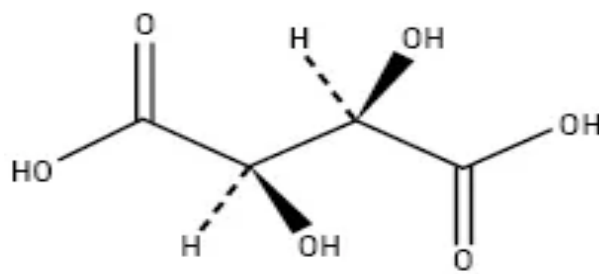
Ітаконова кислота є двохосновною ненасиченою органічною кислотою із загальною формулою  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$ .



Являє собою кристалічну речовину білого кольору без запаху з молекулярною масою 130,1.  $T_{\text{плав}}$  167—168 °С,  $T_{\text{кип}}$  268 °С. Константи дисоціації  $K_{\text{b}}=1,40 \cdot 10^{-4}$ ,  $K_{\text{a}}=3,56 \cdot 10^{-6}$ . Розчинність у воді — 8,3 г/л (20 °С), 29,3 (50 °С), 72,6 (70 °С).

Винна кислота — безбарвні моноклінні кристали або білий кристалічний порошок, без запаху, надзвичайно терпкий на смак.





Оптичний ізомер L-(+)-винної кислоти. в природі зустрічається у вигляді вільної кислоти або в комбінації. Має такі характеристики: рН 2,2 (1,5% водний розчин); щільність — 1,76 г/см<sup>3</sup>; константа дисоціації при 25 °С — рK<sub>a1</sub> = 2,93, рK<sub>a2</sub> = 4,23; T<sub>пл.</sub> = 168–170 °С; ізоосмотична концентрація — 3,9%; енергетична цінність — 1,20 Дж/г (при 20 °С); α<sub>20D</sub> +12,0° (20% водний розчин); вологість ≤0,5%; розчиняється в гліцерині, воді (1:0,75 та 1:0,5 при 100 °С), 95% етанолі (1:2,5).[61]

## 2.2.Методики приготування

### 2.2.1.Високотемпературне варіння скла

I) Варіння скла проводили у корундових тиглях об'ємом 0,1 л, в лабораторній електричній печі з силітовими нагрівачами. Температура варіння, залежно від складу скла, становила 1430–1500 С з витримкою за максимальної температури 1 2 год.

II) Варіння скла з синтезованих золь–гель порошоків проводили у корундових тиглях об'ємом 0,1 л, в муфельній печі за температури 900°С з витримкою за максимальної температури 40 хв.

### 2.2.2. Золь–гель синтез

Щоб отримати чисті порошки етил силікат (ЕТС–40) повільно гідролізували в присутності нітратної кислоти з дотриманням сталої температури. Схему отримання гідролізату ЕТС–40 приведено на рисунку 2.1.

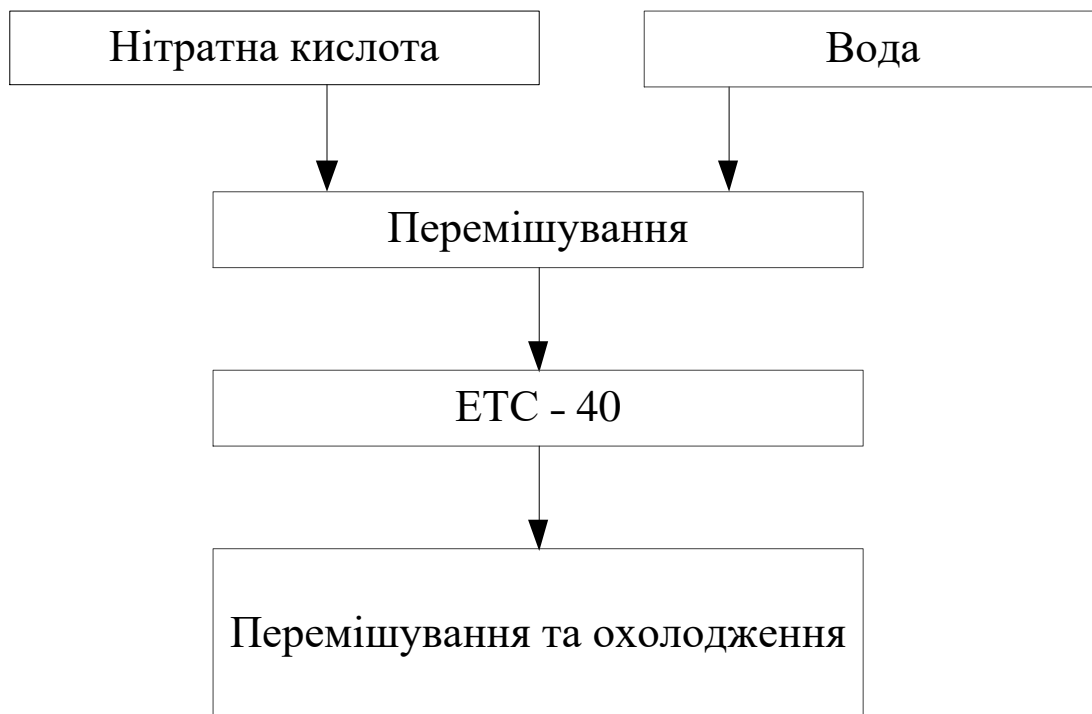


Рис. 2.1. Схема отримання гідролізату ЕТС–40

Для одержання гелів системи  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$  сировиною для введення  $\text{SiO}_2$  слугував гідролізований в кислому середовищі ЕТС – 40;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вводили  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaO}$  вводили  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  вводили  $\text{NbCl}_5$ .

Схему для отримання склопорошку системи  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$  за золь–гель методом приведено на рисунку 2.2.

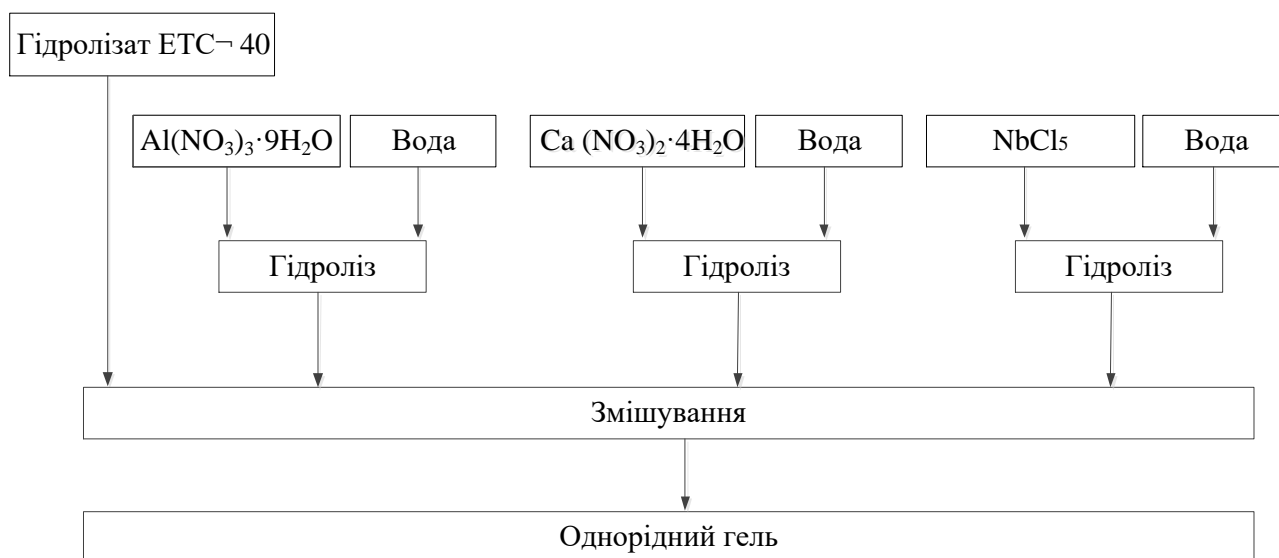


Рис. 2.2. Схема отримання склопорошку системи  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$  за золь–гель технологією.

Для одержання гелів системи  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{MgO}$  сировиною для введення  $\text{SiO}_2$  слугував гідролізований в кислому середовищі ЕТС – 40;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вводили  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaO}$  вводили  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  вводили  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{MgO}$  вводили  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Схему для отримання склопорошку системи  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{MgO}$  за золь–гель методом приведено на рисунку 2.3.

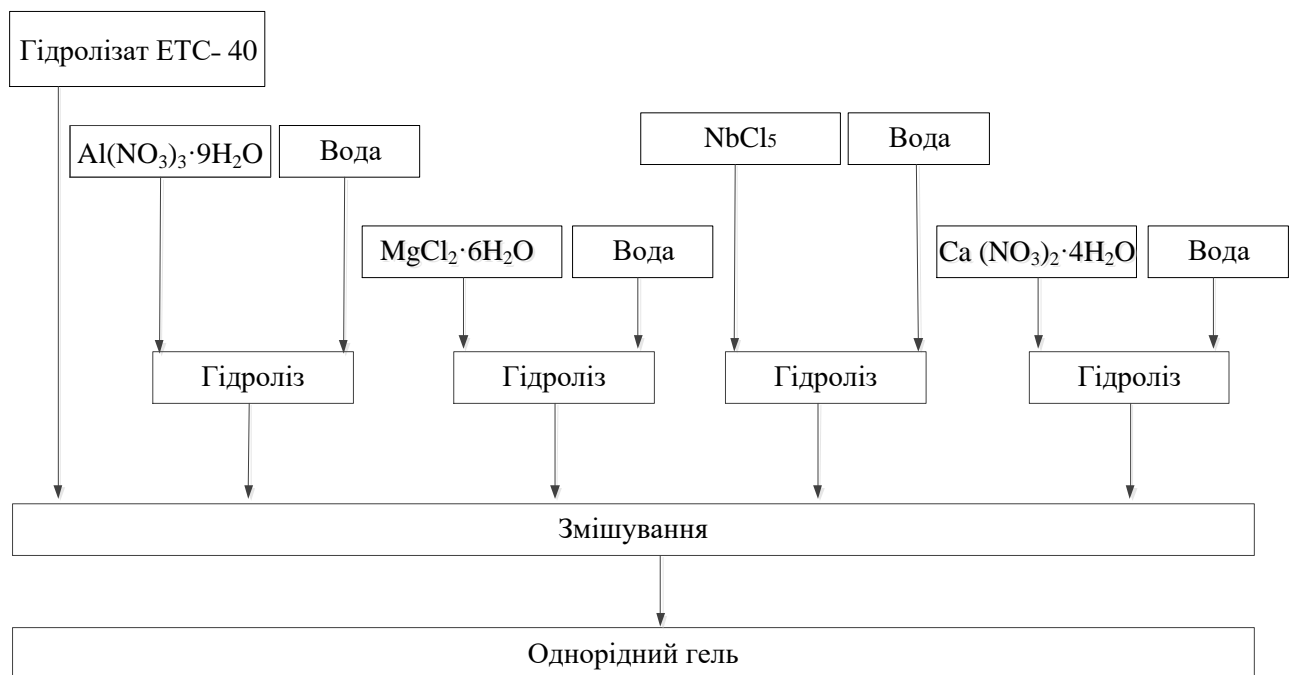


Рис. 2.3. Схеми отримання склопорошку системи  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{MgO}$  за золь–гель технологією.

Для одержання гелів системи  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$  сировиною для введення  $\text{SiO}_2$  слугував гідролізований в кислому середовищі ЕТС – 40;  $\text{CaO}$  вводили  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  вводили їх чистими оксидами.

Схему для отримання склопорошку системи  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$  за золь–гель методом приведено на рисунку 2.4.

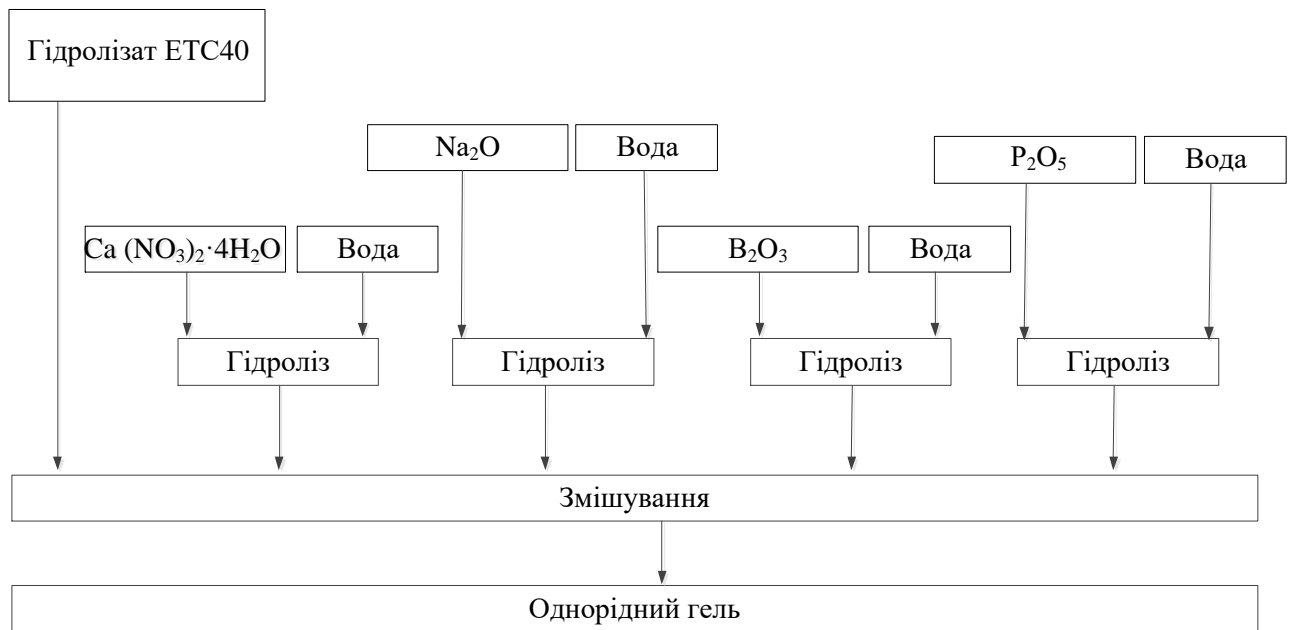


Рис. 2.4. Схема отримання склопорошку системи  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$  за золь-гель технологією.

Для одержання гелів системи  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$  сировиною для введення  $\text{SiO}_2$  слугував гідролізований в кислому середовищі ETC – 40;  $\text{CaO}$  вводили  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  вводили їх чистими оксидами.

Схему для отримання склопорошку системи  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$  за золь-гель методом приведено на рисунку 2.5.

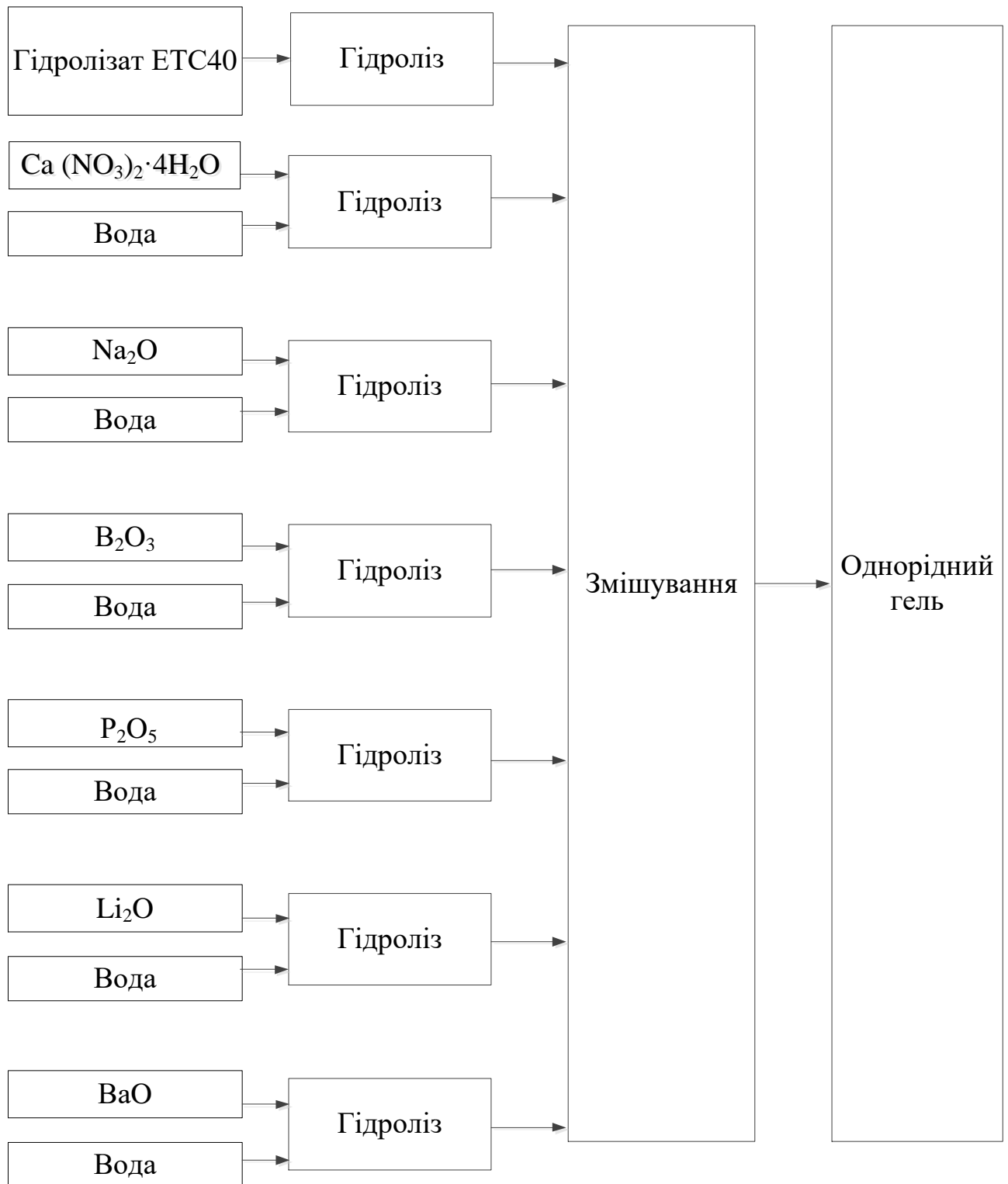


Рис. 2.5. Схема отримання склопорошку системи  $\text{SiO}_2$  -  $\text{CaO}$  -  $\text{Na}_2\text{O}$  -  $\text{Li}_2\text{O}$  -  $\text{BaO}$  -  $\text{B}_2\text{O}_3$  -  $\text{P}_2\text{O}_5$  за золь-гель технологією.

Сушіння гелів проводили згідно розрахованих режимів у лабораторній сушарці типу С-35.

### 2.2.3. Приготування СЦ

Замішування склоіономерного цементу проводили на високоексплуатованому склі для замішування стоматологічних цементів розміром 100 x 150 x 9 мм та блокноті для замішування стоматологічних цементів. Змішування та формування зразків виконували стоматологічною лопаткою–шпателем.

### 2.2.4 Приготування порошку скла

Приготування порошку здійснювали за такою схемою:

I) Відпал скла здійснювали в муфельній електропечі за розрахованим режимом для кожного скла в залежності від складу.

II) Подрібнення відпаленого скла виконували в агатовій ступці.

III) Помел подрібненого скла проводили в кульовому млині у присутності ізопропілового спирту до приблизної тонини 0,063, протягом часу  $\tau = 4,5-7$  год, в залежності від складу та способу синтезу.

IV) Висушували отримані, після розвантаження млина, субстанції висушували на фільтрувальному папері в камерній сушарці при  $T=60^{\circ}\text{C}$ , протягом  $\tau=6$  год.

V) Просіювали склопорошки, після сушіння, через сито №063 перетираючи агатовим пестиком.

### 2.2.5. Приготування полімерного розчинника

Приготування розчинів ненасичених полімерних кислот виконували у хімічно стійкому лабораторному посуді. Кожна кислота окремо розчинялась до певної (попередньо розрахованої) концентрації дистильованою водою чи етиловим 96% спиртом. Розчинення проводили шляхом постійного перемішування за сталої температури з допомогою магнітної мішалки.

Приготування окремих розчинів виконували шляхом поетапного змішування, попередньо приготованих, розчинів ненасичених кислот, заданої

концентрації, у хімічно стійкому посуді використовуючи магнітну мішалку та одноканальний піпет–дозатор фіксованого об'єму.

### 2.3.Методики аналізів та досліджень

Визначення фізико–хімічних властивостей скла, склопорошку, склоіономерних цементів проводилось на сертифікованому лабораторному обладнанні згідно вимог ДСТУ, ГОСТ та ISO.

#### 2.3.1.Водостійкість

I) Визначення водостійкості відпаленого скла виконували згідно ГОСТ 10134.1–82

Визначення водостійкості базується на кількості втраченої на титрування вилужених компонентів 0,01 н розчину хлоридної кислоти ( $\text{cm}^3/\text{г}$ ) при нагріванні подрібнених зразків, що перейшли сита 315К, 0,5К, 0,8К, 1К, в дистильованій воді.

II) Визначення водостійкості СЦ проходить у два етапи. Першим етапом є занурення зразків СЦ у дистильовану воду таких температур  $t = 5^\circ\text{C}$ ,  $18^\circ\text{C}$  та  $37^\circ\text{C}$  за температури повітря в приміщені лабораторії  $t = 18^\circ\text{C}$  на 24 години. Під час першого етапу результатом є наявність осаду на дні лабораторного посуду. При наявності осаду зразки відбраковуються. На другому етапі зразки СЦ, які не мали осаду, підсушувались і розглядались під мікроскопом на наявність тріщин та дефектів поверхні.

III) Визначення корудуючої дії розчину SBF на склоіономерні цементи проводилось аналогічно методиці визначення водостійкості СЦ з урахуванням заміни дистилляту на розчин SBF.

#### 2.3.2.Визначення температурного коефіцієнта лінійного розширення

Визначення ТКЛР з допомогою кварцового дилатометра ДКВ–4 проводили згідно ГОСТу 10978–2014 в інтервалі  $0 - 300^\circ\text{C}$

Для визначення ТКЛР використовували зразки, одержані шляхом виливання скломаси у металеву форму з подальшим відпалом та симетричним ограненням кінців зразка, щоб вони були рівнопаралельні. Для зразків склоіономерних цементів, виконували замішування склопорошку з полімерною складовою та формували циліндри з рівнопаралельними площинами на кінцях.

### 2.3.3. Визначення густини

Визначення густини гідростатичним методом ґрунтується на властивості тіла, зануреного у рідину, зменшуватись за масою, яка дорівнює масі витісненої ними рідини. зважування проводять на гідростатичних вагах. Усі зважування проводять з точністю до 0,0002 г. Вимірювання проводять за сталих температур зважування.

### 2.3.4. Визначення мікротвердості

Визначення МКТ за Віккерсом проводили відповідно до ДСТУ ISO6507–1:2007. Метод базується на відношенні навантаження до площі бокової поверхні відбитка алмазної піраміди. За допомогою мікроскопа та барабана окуляра–мікрометра проводять вимір діагоналей відбитку. Обрахунок мікротвердості проводили при навантаженні індентора  $P=50$  г на приладі ПМТ5.

### 2.3.5. Визначення температури склоутворення

Температура склування  $t_g$  визначалась у градієнтній печі. Інтервал температури становив  $T= 50 \text{ } 1000^\circ\text{C}$ . Температурне значення отримували шляхом порівняння отриманого розтопленого склопорошку з графіком зміни температури від глибини занурення в піч.

### 2.3.6. Деференційно–термічний аналіз

Для визначення фізико–хімічних процесів, що відбуваються при нагріві скла, проводився диференційно термічний аналіз на дериватографі Q–1500 системи F. Paulik J. Paulik L. Erdei системи МОМ (Угорщина). Порошок досліджуваних продуктів просіюється через сито 10000 отв./см<sup>2</sup>. При наважці в



100 мг. похибка маси зразка рівна 0,05%. В інтервалі досліджуваних температур 200–1000°C зі швидкістю  $10^{\circ}/\text{хв}^{-1}$ .

### 2.3.7. Електронна мікроскопія

Морфологію отриманих порошків вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопа ZEISS EVO 40XVPa. Зображення поверхні отримали, реєструючи вторинні електрони шляхом сканування електронним пучком з енергією 20.0 kV та 15.0 kV.

### 2.3.8. Рентгено–фазовий аналіз

Г) Для визначення хімічного складу зразків використовували методику рентгеноспектрального мікроаналізу, яка реалізована в системі скануючого електронного мікроскопа ZEISS EVO 40XVP із детектором INCA Energy 350. Спектральний аналіз характеристичного рентгенівського випромінювання, збудженого первинним електронним пучком з прискорюючою напругою 15 кВ, проводили за енергетичною дисперсією EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy).

### 2.3.9. Визначення границі міцності при стиску

Відформовані зразки розміром 0,7 x 0,7 x 0,7 см піддавались стисненню на пресі 21673 50 (№93.1998) з використанням пускової установки ПУ 15 (№93.1998) через 2 години, 0,5; 1; 6; 20; 24 діб після замішування.

Щоб забезпечити площу навантаження  $25 \text{ см}^2$  згідно ДСТУ Б В.2.7-187:2009 використовували металеві пластини-насадки, а для отримання фіксованої площі навантаження  $16 \text{ см}^2$  згідно ДСТУ EN 196-1:2007 використовували пристосування для пресу для визначення міцності при стиску.

### РОЗДІЛ 3.

## СИНТИЗ, ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ СКЛА ДЛЯ СКЛОІОНОМЕРНОГО ЦЕМЕНТУ

3.1. Високотемпературний синтез скла, вплив його хімічного складу на властивості.

Розробка, модифікація та високотемпературний синтез скла виконаний на підставі результатів, наведених у роботі [62]. Як базову використано систему  $4\text{SiO}_2 - 3\text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{CaO}$ , де  $x$  – мольний вміст  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  змінювався від 0 до 1. В роботі виконано синтез скла, в якому мольний вміст  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , для більш широкого вивчення його впливу на систему та властивості скла розширено і становить 0,25; 0,5 та 0,8. Враховуючи відомий вплив  $\text{MgO}$  на властивості скла[51], зокрема кристалізаційну здатність, міцність та твердість, здійснено заміну певних оксидів у склі складу №1, та №3 оксидом  $\text{MgO}$  у кількості 5 %(мас.): замість  $\text{CaO}$  (склад № 5,6) та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (склад № 4). Приготування та синтез скла виконано згідно методики 2.2.1., 2.2.4..

Склади скла (серія 1) у перерахунку на %(мас.) наведено у табл. 3.1. Температура варіння скла становила 1490–1500 °С.

Таблица 3.1.

#### Хімічний склад скла (серія 1)

Оксид	Вміст, %(мас), для складів №					
	1	2	3	4	5	6
$\text{SiO}_2$	35,8	32,9	29,75	29,75	35,8	35,8
$\text{Al}_2\text{O}_3$	40,5	37,2	33,45	35,45	40,5	33,5
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	8,8	16,2	24,71	24,71	8,8	8,8
$\text{CaO}$	14,9	13,7	12,27	7,24	9,9	19,9
$\text{MgO}$	–	–	–	5	5	5

### 3.1.1. Визначення властивостей синтезованого скла

Дослідження властивостей синтезованого скла виконано згідно чинних стандартів та методик 2.3. Визначені властивості наведено в таблицях 3.2, 3.3 та 3.5, 3.6.

Розрахунок та визначення густини зразків скла методом гідралічного зважування виконано згідно методики 2.3.3. Результати вимірювання занесено до таблиці 3.3. Дослідження проводили при температурі  $t=14^{\circ}\text{C}$ , якій відповідають значення густини води та повітря  $\rho_{\text{в}}=0.99927 \text{ г/см}^3$  та  $\rho_{\text{п}}=0,001181 \text{ г/см}^3$ . Результати властивостей приведені в таблиці 3.3. Графічна зміна густини в залежності від хімічного складу для серії 1 приведена на рис. 3.1.

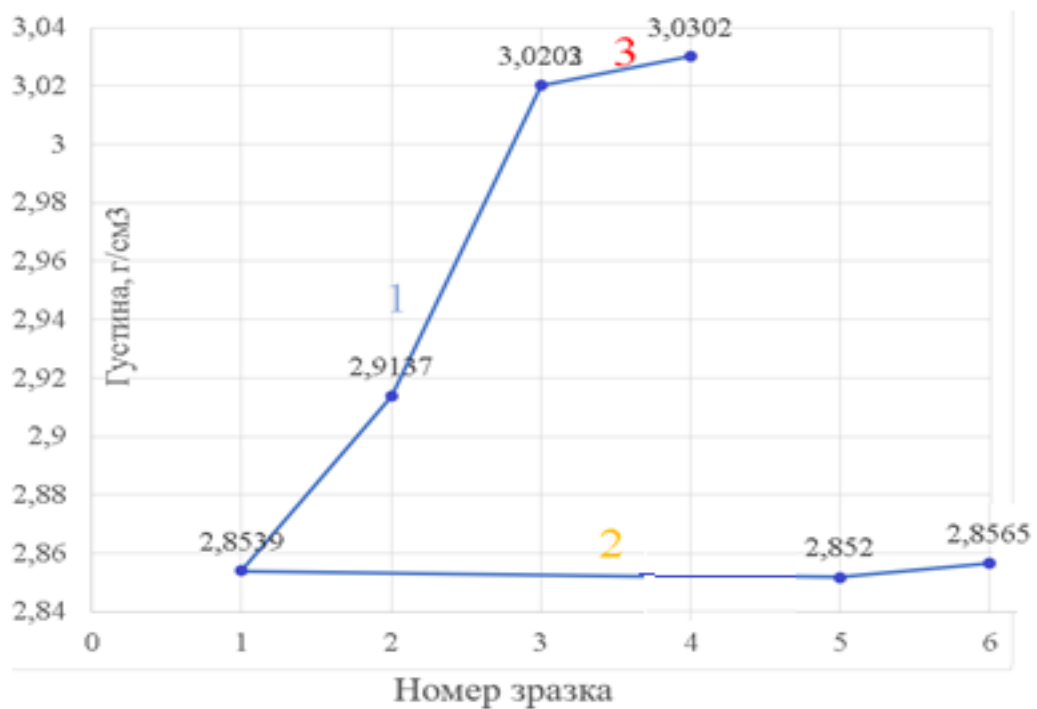


Рис. 3.1. Густина ( $\text{г/см}^3$ ) скла серії 1 в залежності від: 1 – вмісту  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; 2 – заміни частини  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{CaO}$  на  $\text{MgO}$  для скла №1; 3 – заміни частини  $\text{CaO}$  на  $\text{MgO}$  для скла №3.

На графіку (рис. 3.1, крива №1) можна спостерігати збільшення густини матеріалу зі збільшенням вмісту  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  що пояснюється властивостями ніобій оксиду, а саме його густиною  $4,6 \text{ г/см}^3$ , яка є найбільшою серед оксидів скла №1 –

3. Отже,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  є лімітуючим оксидом для густини скла. Подальша модифікація складів скла №1 та 3  $\text{MgO}$ , показала незначну зміну густини (криві 2 та 3, рис. 3.1), що узгоджується з властивостями  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  та  $\text{MgO}$ . При частковій заміні  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на  $\text{MgO}$  (скло №4) густина зменшується через більшу густину алюміній оксиду, а при заміні частини  $\text{CaO}$  на  $\text{MgO}$  (скло № 5 та 6) збільшується за рахунок меншої густини кальцій оксиду в порівнянні з магній оксидом.

Результати визначення мікротвердості синтезованого скла показали, що скло зі збільшенням вмісту  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  стає твердішим (лінія 1 на рис. 3.2). Значення мікротвердості скла № 2 порівняно з № 1 зростає на 8 %, а № 3 порівняно з № 1 зростає на 11,3 %. Варто зазначити, що заміна  $\text{CaO}$  на  $\text{MgO}$  за вмісту  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  8,8 % позитивно впливає на мікротвердість і навіть на 1,7% вища за попередній показник мікротвердості скла із вмістом 16,2 %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (лінія 2 на рисунку 3.2), також заміна  $\text{CaO}$  на  $\text{MgO}$  за вмісту  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  24,71% позитивно впливає на мікротвердість (лінія 3 на рисунку 3.2).

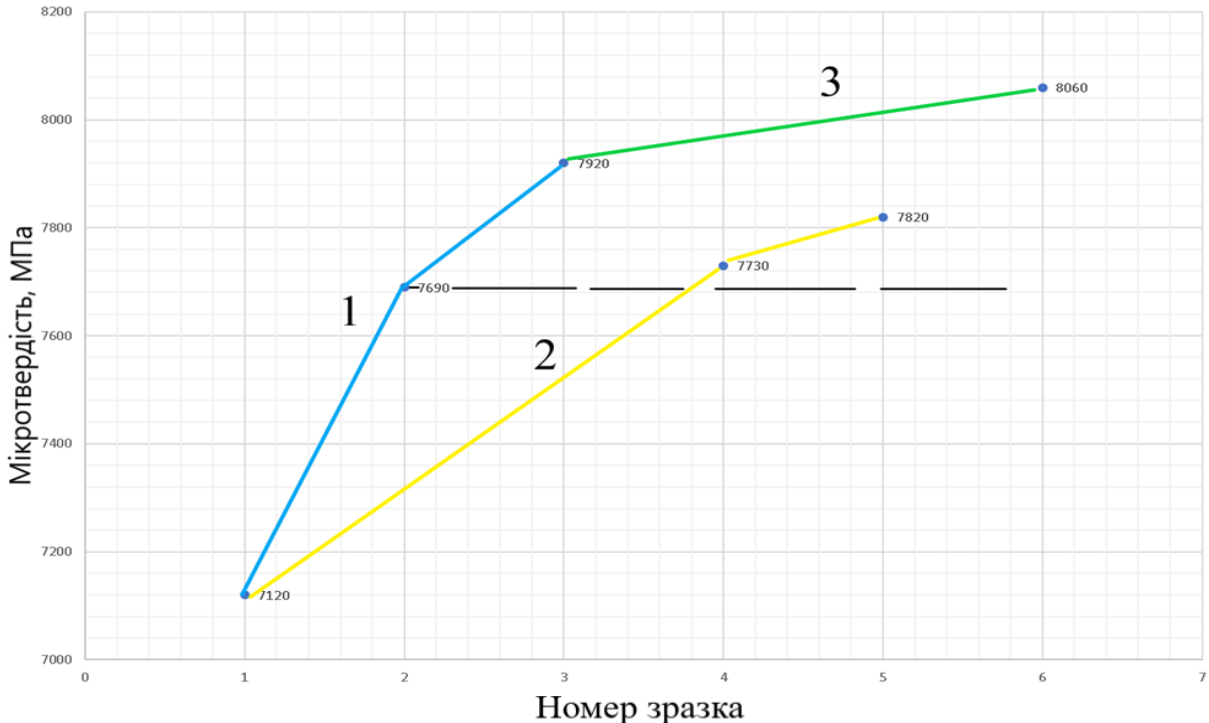


Рис. 3.2. Мікротвердість скла в залежності від: 1– вмісту  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; 2 – заміни частини  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{CaO}$  на  $\text{MgO}$  для скла №1; 3 – заміни частини  $\text{CaO}$  на  $\text{MgO}$  для скла №3.

Дослідження та розрахунок ТКЛР виконано згідно методики 2.3.2. та внесені до таблиці 3.3. Для кожного зразка побудовано графік видовження від температури ( $\Delta t=3^{\circ}\text{C}$ ) з яких встановлено температури склування ( $t_g$ ), пом'якшення ( $t_f$ ), а також інтервал склування ( $t_g-t_f$ ), які внесені до таблиці 3.2. Також, для зразків №1-3 побудовано графік залежності ТКЛР від вмісту  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  у матеріалі, рис. 3.3.

Таблиця 3.2.

Визначення  $t_g$  та  $t_f$  (серія 1)

№ зразка	Температура склування ( $t_g$ ), $^{\circ}\text{C}$	Температура пом'якшення ( $t_f$ ), $^{\circ}\text{C}$	Температурний інтервал склування, $^{\circ}\text{C}$
1	693	773	80
2	792	862	70
3	805	866	61
4	693	783	90
5	827	860	33
6	810	835	25

Аналіз отриманих результатів (табл. 3.2), дає змогу стверджувати, що зі збільшенням вмісту оксиду ніобію температури склування та пом'якшення збільшуються, проте інтервал температур склування зменшується, що в свою чергу зменшує температурні межі в яких можна обробляти матеріал. При частковій заміні  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на  $\text{MgO}$ , для скла № 4 спостерігається зниження температур склування на  $100^{\circ}\text{C}$ , пом'якшення на  $90^{\circ}\text{C}$ , таке зниження температур розширює інтервал склування та пов'язано зі зростанням величини стрибка ТКЛР, що узгоджується з [63]. При частковій заміні  $\text{CaO}$  на  $\text{MgO}$ , для зразків скла №5 та 6 температура склування підвищується, а пом'якшення зменшується, такі зміни температур звужують інтервал склування вдвічі. Отже, модифікація складів  $\text{MgO}$  цілком узгоджується з роботою [63] в якій визначають

вплив кількості лужних оксидів на структуру, каркас та теплофізичні властивості в інтервалі склування скла. Тому, можна стверджувати, що MgO, як окремий оксид не значно впливає на ТКЛР та інтервал склування, проте для зразка скла №4 де за рахунок введення MgO збільшується кількість лужних оксидів, що в свою чергу збільшує вимірність певних зв'язків, тоді структура скла розпушується, що пояснюється почерговим формуванням шарів, наприклад двовимірні шари з'єднуються зв'язками третього виміру. Так для зразка №4 у структурі присутні не лише зв'язки Si–O–Nb та Si–O–Si, як для решти п'яти зразків серії 1, а й Si–O–Ca(Mg)–O–Nb, що й значно підвищує ТКЛР.

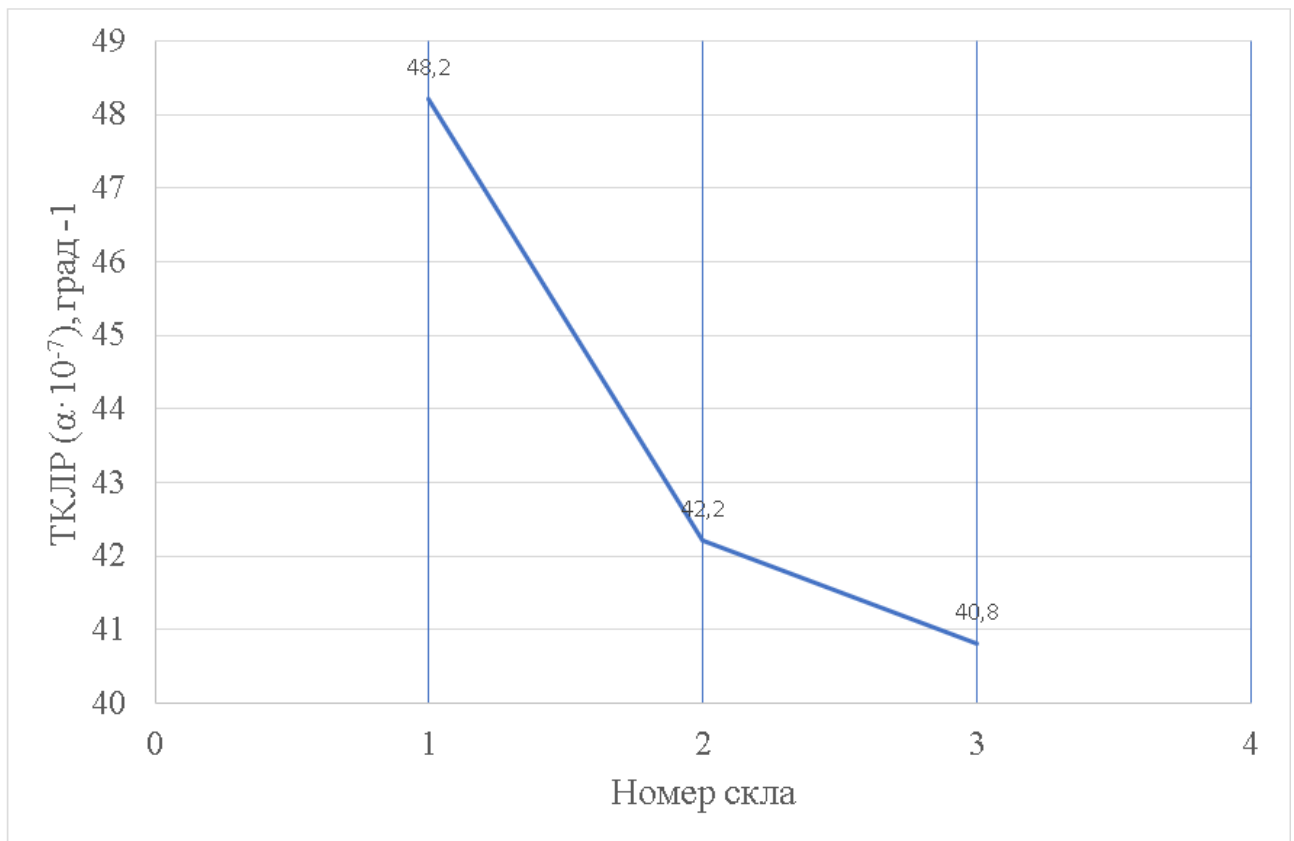


Рис. 3.3. Температурний коефіцієнт лінійного розширення скла в залежності вмісту Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Вплив Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на ТКЛР скла є очевидним. Збільшення вмісту у складі скла Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> з 8,8 до 24,71 % призводить до різкого зменшення ТКЛР, який становить 40,8·10<sup>-7</sup> град-1 (склад № 3) рис. 3.3.

Таблиця 3.3

## Властивості скла (серія 1)

Номер скла	Густина, г/см <sup>3</sup>	Мікротвердість, МПа	ТКЛР×10 <sup>7</sup> , г рад <sup>-1</sup>
1	2,8539	7120	48,2
2	2,9137	7690	42,2
3	3,0203	7920	40,8
4	2,8520	7730	48,6
5	2,8565	7820	44,0
6	3,0302	8060	41,0

Дослідження властивостей скла дають змогу стверджувати, що густина скла зі збільшенням вмісту Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> від 8,8 до 24,71 %(мас.) зростає, а додавання MgO замість частини Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та CaO практично не змінює густину. Така ж залежність спостерігається і для мікротвердості.

Результати ТКЛР цілком узгоджуються з результатами роботи [64], в якій вказано на утворення міцних зв'язків у структурі скла Si–O–Nb. Введення MgO до складу скла практично не впливає на зміну його ТКЛР.

Для пониження температури синтезу скла частину Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у його складі запропоновано замінити на лужні оксиди Na<sub>2</sub>O та K<sub>2</sub>O. Заміщення Na<sub>2</sub>O та K<sub>2</sub>O, також, забезпечує полілужний ефект, який підвищує стійкість скла у вологому середовищі [2].

Враховуючи дію іонів F<sup>-</sup> на зв'язаність силіційкисневого каркасу, для приготування шихти складу № 8 та №10 використовували кріоліт Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>. Також, F<sup>-</sup> у стоматології вводять у склад скла для забезпечення зміцнення структури дентину та емалі, що перешкоджатиме життєдіяльності бактерій на клинці контакту, а також для попередження рецидиву карієсу.

Склади скла серії 2 наведено у табл. 3.4. Температура варіння скла становила 1430–1440 °С.

Таблиця 3.4

## Хімічний склад скла (серія 2)

Оксид	Вміст, %(мас), для складів №			
	7	8	9	10
SiO <sub>2</sub>	35	35	35	35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	30	30	30
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8,8	8,8	8,8	8,8
CaO	13,7	13,7	9,7	9,7
MgO	–	–	5	5
Na <sub>2</sub> O	10	10	10	10
K <sub>2</sub> O	2,5	2,5	2	2
F <sup>-</sup>	–	12,26	–	12,26

Розрахунок та дослідження густини зразків скла виконано згідно методики 23.3. Результати вимірювання занесено до таблиці 3.6. Дослідження проводили при температурі  $t=14^{\circ}\text{C}$ , якій при розрахунку за формулою (3.1.1) відповідають густини води та повітря  $\rho_{\text{в}}=0.99927 \text{ г/см}^3$  та  $\rho_{\text{п}}=0,001181 \text{ г/см}^3$  відповідно.

Одержані результати властивостей внесені до таблиці 3.6., також, побудовано графік зміни густини в залежності від хімічного складу для серії 2 (рис.10).

Згідно отриманих даних з графіка на рис.3.4, можна стверджувати що збільшення густини складів №8 та 10 залежать від введення іонів F<sup>-</sup> поверх 100% мас шихти. Збільшення густини складу скла № 9 та 10 пояснюються частковою заміною MgO на CaO, за рахунок меншої густини CaO в порівнянні з MgO.





Рис. 3.4. Густина скла в залежності від хімічного складу.

Дослідження та розрахунки мікротвердості здійснено згідно методики 2.3.4..

На основі отриманих даних побудовано графік залежності значень мікротвердості від хімічного складу скла серії 2 рис 3.5.

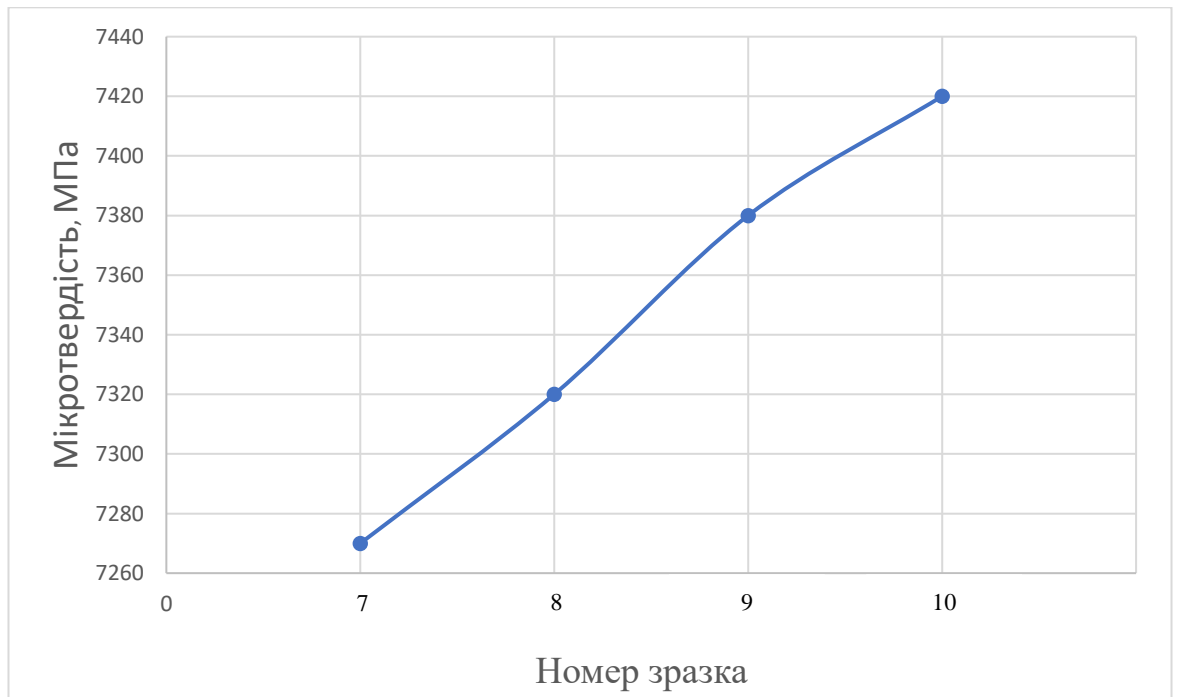


Рис. 3.5. Мікротвердості скла в залежності від хімічного складу скла.

Дослідження впливу MgO та іонів F<sup>-</sup> на мікротвердість скла (рис.3.5.) показали, що F<sup>-</sup> підвищує МКТ на 50 МПа, а MgO на 110 МПа. Таке підвищення мікротвердості узгоджується з [65] та з твердженням про вплив іонів F<sup>-</sup> на зв'язність силіцій кисневого каркасу. А при введенні до скла одразу двох модифікаторів можна спостерігати значний стрибок мікротвердості до 7420 МПа, який збільшується на 40МПа в порівнянні зі зразком №9, на 100МПа зі зразком №8 та 150 МПа з зразком №7. Отже, часткове заміщення СаО на MgO та введення іонів F<sup>-</sup> позитивно впливають на МКТ скла.

Дослідження та розрахунок ТКЛР внесені до таблиці 3.5. Для кожного зразка побудовано графік видовження від температури ( $\Delta t=3^{\circ}\text{C}$ ) з яких встановлено температури склування ( $t_g$ ), пом'якшення ( $t_f$ ), а також інтервал склування ( $t_g-t_f$ ), які внесені до таблиці 3.5. Згідно проведених розрахунків побудовано графік залежності ТКЛР від хімічного складу скла рис. 3.6.

Таблиця 3.5

Визначення  $t_g$  та  $t_f$  (серія 2)

№ зразка	Температура склування ( $t_g$ ), °C	Температура пом'якшення ( $t_f$ ), °C	Температурний інтервал склування, °C
7	540	610	70
8	512	610	98
9	555	600	45
10	512	600	88

Згідно таблиці 3.5 можна стверджувати що модифікація іонами F<sup>-</sup> та MgO незначно впливають на температуру склування та пом'якшення. Та все ж, варто відмітити що іони F<sup>-</sup> збільшують інтервал склування за рахунок малої

нижньої температури відпалу, яку обумовлює висока кристалізаційна здатність фтору.

Порівнюючи графіки зміни ТКЛР від хімічного складу обох серій (рис. 3.3. та 3.6.), можна стверджувати, що введення до складу скла 12,5 % лужних оксидів різко підвищує його значення майже вдвічі (склад №7).

При модифікації складу №7 MgO за рахунок часткової заміни CaO спостерігається незначне підвищення ТКЛР (зразки скла №9 та 10), а введення іонів F<sup>-</sup> до скла зменшують ТКЛР.

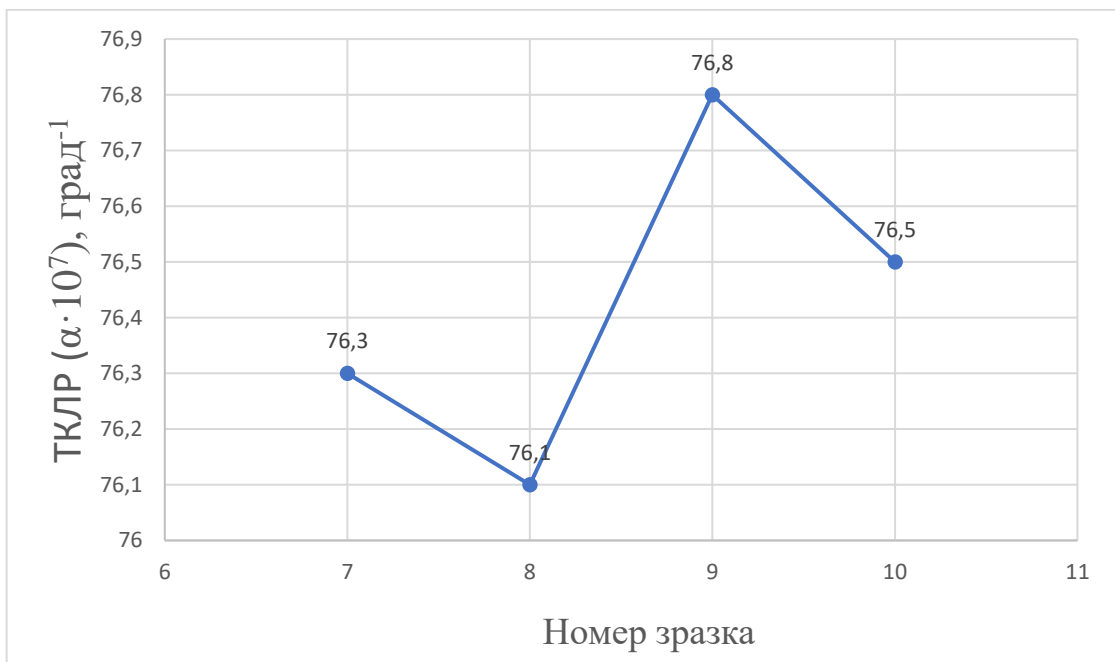


Рис. 3.6. Температурний коефіцієнт лінійного розширення скла в залежності від хімічного складу серії 2.

Таблиця 3.6

Властивості скла (серія 2)

Номер скла	Густина, г/см <sup>3</sup>	Мікротвердість, МПа	ТКЛР×10 <sup>7</sup> , г рад <sup>-1</sup>
7	2,7193	7270	76,3
8	2,7875	7320	76,1
9	2,9654	7380	76,8
10	2,9841	7420	76,5

Аналіз результатів властивостей, визначених для скла серії 2, показав цілком прогнозовану картину за рахунок заміни  $Al_2O_3$  у його складі на лужні оксиди  $Na_2O$  та  $K_2O$ . Зокрема, значні зміни спостерігаються під час визначення ТКЛР. Також, варто зазначити, що введення іонів  $F^-$  знижують ТКЛР (рис. 3.6.), підвищують мікротвердість скла (рис. 3.5.) і це повною мірою узгоджується з твердженням про їх вплив на зв'язність силіційкисневого каркасу.

Мікротвердість та густина скла складів серії 2 змінились не значно порівняно зі склом серії 1 та залишаються на високому рівні. Введення  $MgO$  позитивно впливає на мікротвердість і підвищує значення МКТ зразка №9 в порівнянні зі зразком №7 (рис. 3.5.), що узгоджується з твердженням [65] про підвищення міцності та твердості при модифікації скла магній оксидом.

Для контролю поведінки скла під час нагрівання (склади скла серій 1 та 2) здійснено (ДТА) диференціотермічний аналіз (рис. 3.7.–8.). Важливими з погляду на характеристику склоподібного стану є криві ДТА, котрі дають змогу оцінити стійкість матеріалу до кристалізації. Скло складів № 1–3 має дуже низьку схильність до кристалізації, про що свідчать їх малоінтенсивні та розмиті піки екзоэффекту. На кривих ДТА скла складу № 4–5 спостерігається незначний ендоефект (820 °C та 805 °C відповідно) та інтенсивний екзоэффект (950 °C та 885 °C), що характерно для скла з високою кристалізаційною здатністю (рис. 3.7.). На кривій ДТА скла складу № 6 спостерігається незначний ендоефект (830 °C) та малоінтенсивний і розмитий екзоэффект, що характерно для скла з низькою кристалізаційною здатністю (рис. 3.7.). На кривих ДТА (рис. 3.8.) склади скла № 7–10 спостерігається незначний ендоефект (640 °C, 605 °C, 755 °C, та 700 °C відповідно) та інтенсивний екзоэффект (720 °C, 690 °C, 880 °C, та 780 °C відповідно), що характерно для скла з високою кристалізаційною здатністю. Температура екзоэффекту зразків скла № 4, 5, 7–10 є доволі висока, та однак не може впливати на професійне застосування цього скла.

Слід зазначити, що зі збільшенням вмісту  $Nb_2O_5$ , згідно кривих ДТА (рис. 3.7.), зразки скла збільшують свою кристалізаційну стійкість. Варто відзначити

зразок скла № 6, який містить 24,71 %(мас)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , має розмиті та не інтенсивні термoeфекти завдяки підвищеному в майже 3 рази вмісту ніобій оксиду на відміну від зразків № 4 та 5.

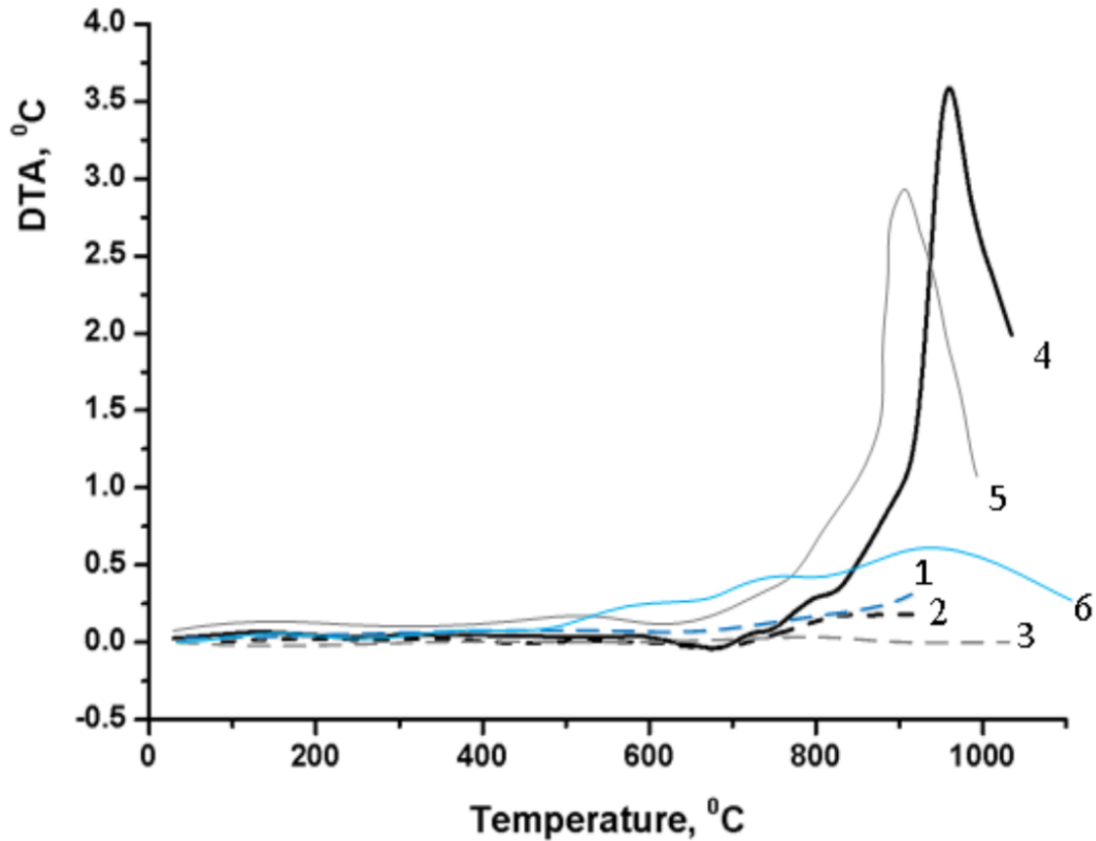


Рис. 3.7. Криві ДТА скла серії 1.

Із зниженням температури синтезу скла, (№ 7–10), також знижується і його кристалізаційна здатність (рис. 3.8.). Модифікація складів № 7 та 9 іонами  $\text{F}^-$  зміщують температурний термoeфект в область нижчих температур на 70...100 °C, що можна спостерігати на рис.3.8. Також, з рисунка 3.8. можна стверджувати, що ріст кристалів відбувається при значній швидкості та у вузькому інтервалі температур.

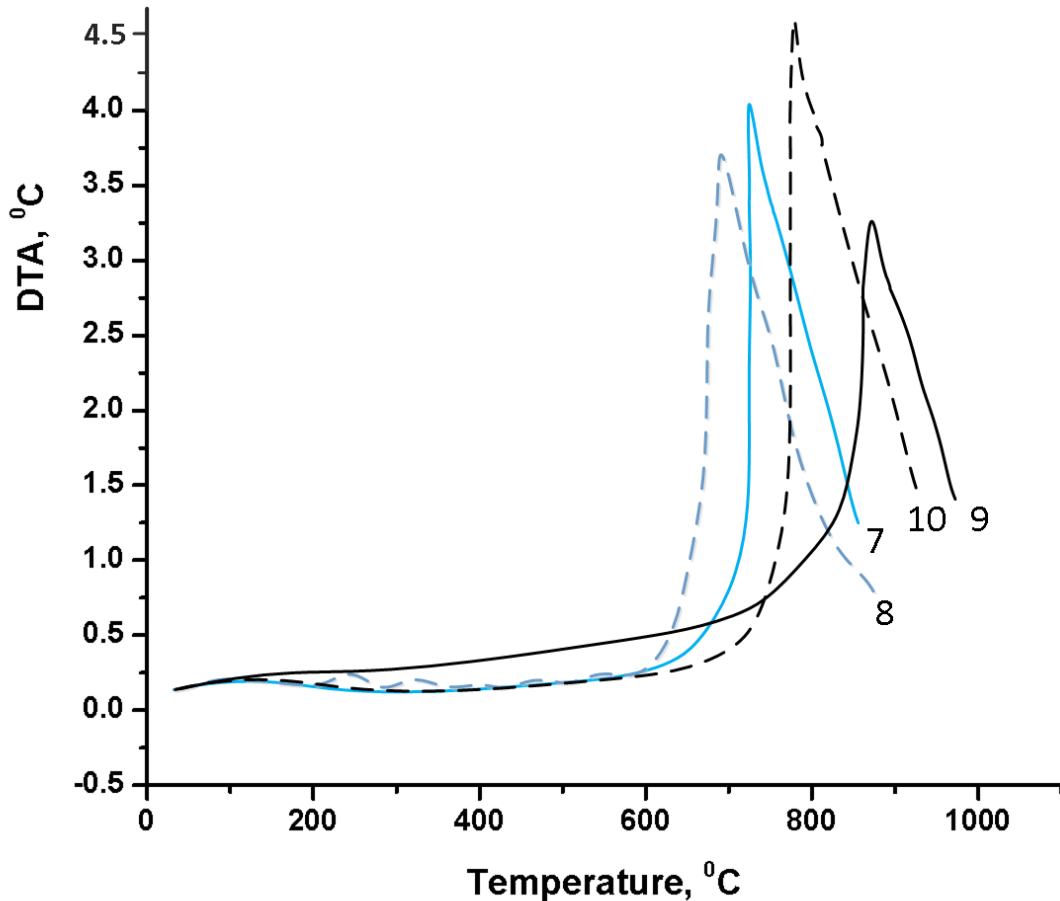


Рис. 3.8. Криві ДТА скла серії 2.

Отже, на підставі проведених досліджень на системі скла  $4\text{SiO}_2 - 3\text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{CaO}$  встановлено, що скло є тугоплавким і його температура синтезу становить  $\approx 1500^\circ\text{C}$ , а вміст  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  практично не впливає на температуру варіння. Проте, вміст  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  значно впливає на властивості скла. Збільшується густина та мікротвердість, зменшується ТКЛР. Модифікація скла  $\text{MgO}$  практично не змінює властивостей скла серії 1.

Використання одночасно двох видів лужних оксидів  $\text{Na}_2\text{O}$  та  $\text{K}_2\text{O}$  замінивши частину  $\text{Al}_2\text{O}_3$  дали змогу зменшити температуру варіння скла на  $\approx 100^\circ\text{C}$ .

Результати ДТА свідчать, що збільшення вмісту  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  розширює температурну область склоутворення.

### 3.2. Золь–гель синтез скло–порошків

Синтез скло–порошків за золь–гель технологією виконували згідно методики наведеної у розділі 2.2.2. [66] Сировиною для синтезу слугували речовини наведені у розділі 2.1.1. Якісний та кількісний склад склопорошків наведений в таблицях 3.7.,3.8..

Таблиця 3.7.

Склади склопорошків СП1 та СП2

№	SiO <sub>2</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	BaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
СП1	50	20	10	0	0	10	10
СП2	50	20	10	5	5	0	10

Таблиця 3.8.

Склади склопорошків СП1 та СП2

№	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
СП3	35,8	40,5	14,9	0	8,8
СП4	32,9	37,2	13,7	0	16,2
СП5	29,7	33,45	12,14	0	24,71
СП6	35,8	35,5	14,9	5	8,8
СП7	29,7	33,45	7,14	5	24,71

Необхідно визначити особливості приготування прекурсорів для введення SiO<sub>2</sub> та Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Технологію їх отримання та підбір реактивів розроблялись для цієї роботи експериментально. Особливості приготування розчинів прекурсорів наведено нижчу у розділі 3.2.2 та 3.2.3.

### 3.2.2. Особливості приготування прекурору SiO<sub>2</sub>

Враховуючи примхливість процесу гідролізу етилсилікату, а також механізм і швидкість поліконденсації, для отримання золю прийняли низку умов.

Гідроліз ЕТС здійснювали за наявності кислотного каталізатора з співвідношенням  $n\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{O} = 3$  відповідно до проведеної реакції

$$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_3 + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}.$$

В якості кислотного каталізатора використовували концентровану нітратну кислоту в кількості 0,2–0,8% відносно сумарного вмісту ЕТС та води, щоб забезпечити рН розчину 1–2. З використанням гідролізату планується отримання багатокомпонентних гелів з додаванням в них нітратів відповідних металів, тому для забезпечення хімічної однорідності використовували саме нітратну кислоту як каталізатор. Протягом всього процесу рН гідролізату практично не змінювався і в середньому становив 1,5 – 1,6. Насамперед до дистилляту додавали концентровану нітратну кислоту кількість якої розраховували в залежності її концентрації. Отриманий розчин вводився до ЕТС-40 рівномірно маленькими краплями та при постійному перемішуванні, яке забезпечувало повноту проходження реакції гідролізу, оскільки ЕТС та вода є взаємо нерозчинними, наслідком чого гідроліз проходить виключно на поверхні розподілу фаз рідина – рідна.

Також, для процесу гідролізу ЕТС-40 експериментально встановлено вплив температури вихідних компонентів. Для проведення експерименту використовували компоненти, що охолоджувались до температури 2–5°C (зразки належать до серії NO) і компоненти з температурою навколишнього середовища 18–20°C (зразки належать до серії NP).

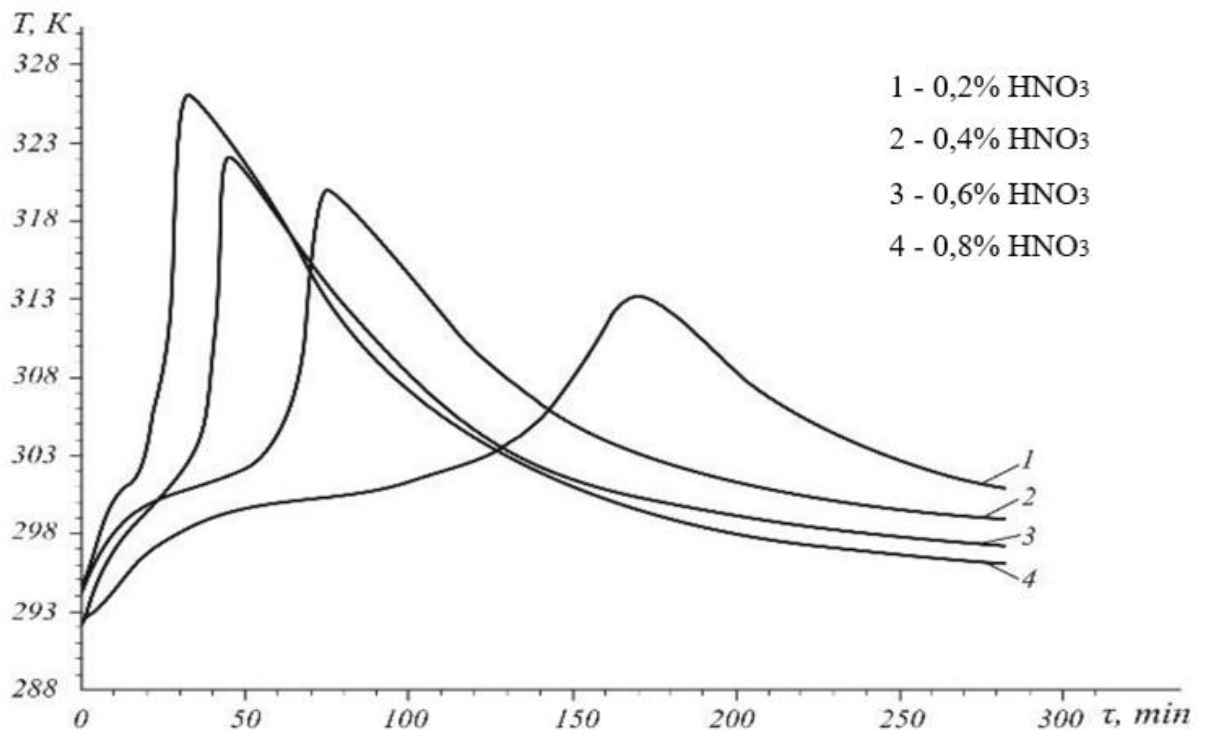
Згідно методики описаної у розділі 2.3.6. побудовано таблиці з параметрами процесу гідролізу (табл. 3.9.; 3.10.) та графік залежності росту температури гідролізату (до максимальної) від концентрації нітратної кислоти (0,2%; 0,4%; 0,6%; 0,8%) за часом.



Таблиця 3.9.

## Параметри процесу гідролізу ЕТС-40 для серії NP

Шифр	Вміст $\text{HNO}_3$ , %	Максимальна температура гідролізату, $^{\circ}\text{C}$	Час досягнення максимальної температури, хв
NP1	0,2	40	170
NP2	0,4	47	74
NP3	0,6	49	44
NP4	0,8	53	32

Рис. 3.9.  $T_{\max} = f(c_{\text{к-ти}}, \tau)$  серія NP з різною концентрацією  $\text{HNO}_3$ .

Для серії, де температура композитів відповідала температурі навколишнього середовища (серія NP) при введенні 0,2%  $\text{HNO}_3$   $T_{\max} = 40^{\circ}\text{C}$  досягається за  $\tau = 170$  хв. Як видно з рисунку 3.9. подальше збільшення концентрації кислотного каталізатора до 0,8% значно збільшує інтенсифікацію реакції гідролізу ЕТС-40. Отже, збільшення концентрації  $\text{HNO}_3$  призводить до збільшення температури гідролізату та зменшення часу досягнення  $T_{\max}$ , проте

система із вмістом 0,8% кислотного каталізатора внаслідок гідролізу переходить у в'язкий стан, внаслідок цього переходу, вважається недоцільним збільшувати кількість кислотного каталізатора для гідролізу ЕТС–40. Параметри проміжних концентрацій  $\text{HNO}_3$  для процесу гідролізу наведено в таблиці 3.9.

Згідно напрацювань вчених [62] відомо, що для забезпечення хімічної чистоти гелю потрібно збільшити тривалість гідролізу для вільного випаровування летких продуктів, а для зменшення розмірів частинок золю потрібно знизити температуру гідролізату за умови поєднання з параметром тривалості процесу гідролізу. Тому, для досягнення гомогенізації розчинів ЕТС прийнято рішення охолоджувати кислотний каталізатор (серія NO) до  $T = 2-5^\circ\text{C}$ .

Таблиця 3.10.

Параметри процесу гідролізу ЕТС–40 для серії NO

Шифр	Вміст $\text{HNO}_3$ , %	Максимальна температура гідролізату, $^\circ\text{C}$	Час досягнення максимальної температури, хв
NO1	0,2	30	260
NO2	0,4	40	195
NO3	0,6	45	170
NO4	0,8	47	65

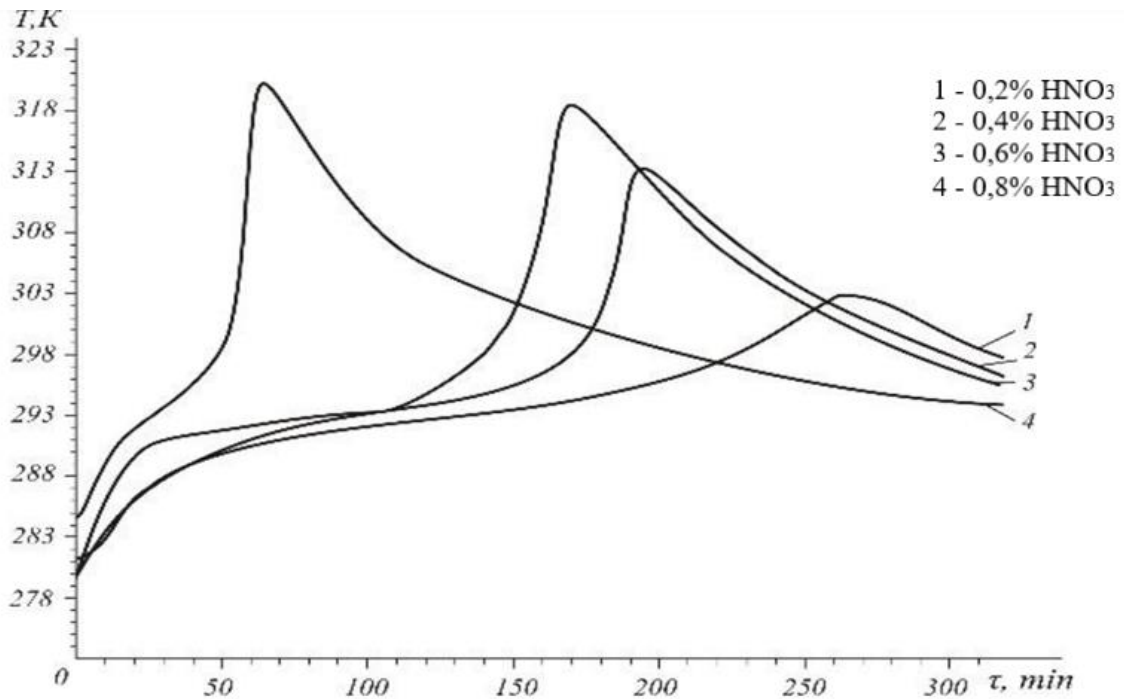


Рис. 3.10.  $T_{\max}=f(c_{\text{к-ти}}, \tau)$  серія NO з різною концентрацією  $\text{HNO}_3$ .

Порівнюючи графіки рис. 3.9. та 3.10. бачимо, що охолодження кислотного каталізатора сприяє кращій гомогенізації розчинів етилсилікатних зв'язок за рахунок збільшення часу гідролізу до  $T_{\max}$  в 2–3 рази та зниженню максимальної температури гідролізу в середньому на  $10^\circ\text{C}$ .

Для повноти інформації щодо кінетики конденсації, а саме морфології і структури етилсилікату згідно обраних режимів проведено аналіз частинок на електронному мікроскопі у структурі свіжозламаного ксерогелю. При огляді поверхні зламу кожного зразка ксерогелю, можна помітити, що на фоні основного матричного ксерогелю присутні аморфні частинки різного розміру невизначеної форми.

З допомогою енергодисперсійного аналізу визначено вміст усіх елементів в утворених аморфних частинках, які було помічено на фоні основного матричного гелю. На рисунку 3.11. зображено, а також встановлено, що в склад частинок входять Оксиген та Силіцій (табл. 3.11.) на підставі аналізів та отриманих даних, можна стверджувати, що кожна присутня частинка в матричному гелі складаються з кремнезему.

Таблиця 3.11.

## Кількісний склад ксерогелю

Елемент		
O	22,49	33,75
Si	77,51	66,25
Загальна кількість	100	

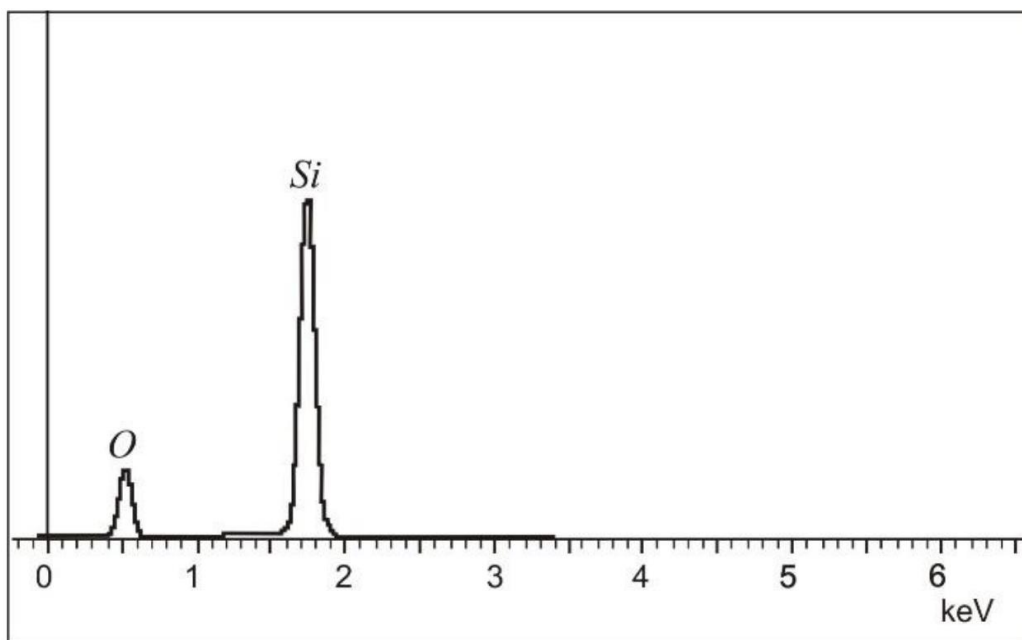
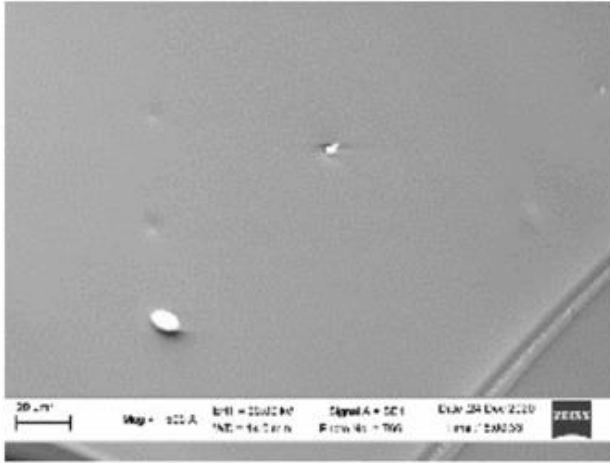


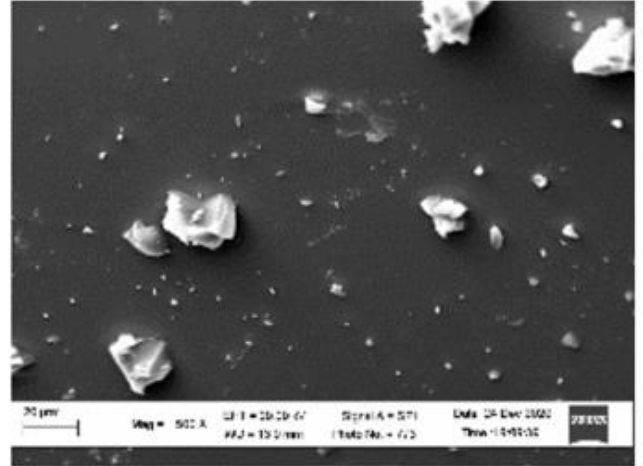
Рис. 3.11. Енергодисперсійний аналіз утворених аморфних частинок на фоні матричного гелю

На основі кремнеземистих частинок ксерогелів, котрі були отримані гідролізом з кислотним каталізатором концентрація якого знаходилась в межах 0,2–0,8%  $\text{HNO}_3$  та за температур навколишнього середовища (серія NP) та  $2-3^\circ\text{C}$  (серія NO), було проведено порівняльний аналіз для встановлення впливу температури вихідних компонентів на їх основні параметри. Проведене дослідження підтвердило твердження бразильських науковців [62] про вплив температури та концентрацій  $\text{HNO}_3$  на процес гідролізу. Отже, зміна концентрації нітратної кислоти суттєво впливає на розмір та кількість частинок на окремих ділянках. Наочно підтвердити висновки проведених експериментів

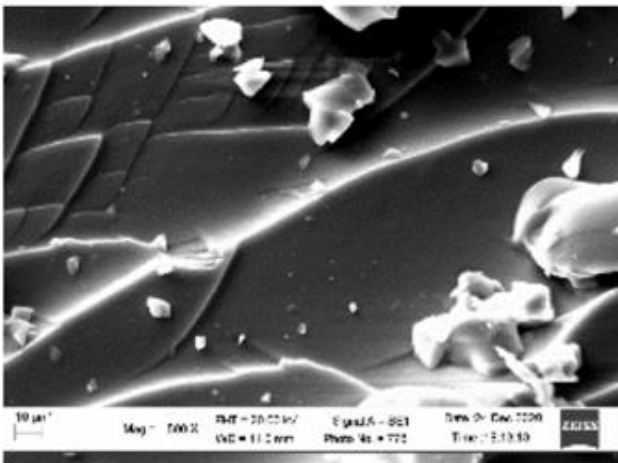
можна звернувши увагу на рисунки 3.12. та 3.13. Також, з мікрофотографій (рис. 3.12., 3.13.) підраховували кількість частинок в місцях їх максимального скупчення на  $S=100\mu\text{m}^2$ .



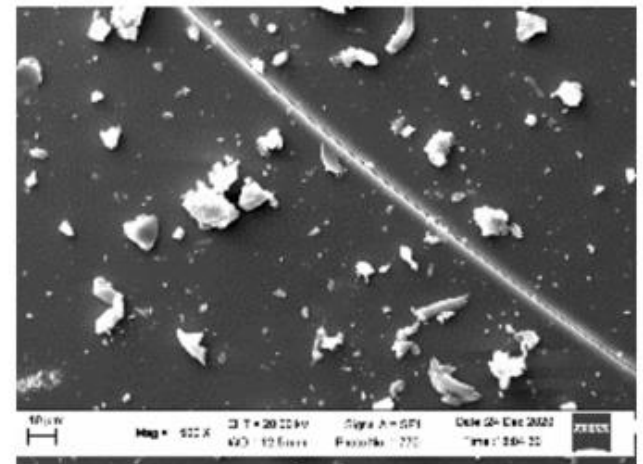
а



б

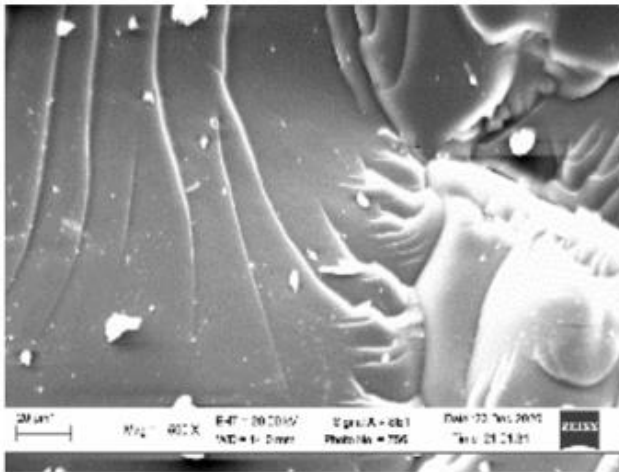


в

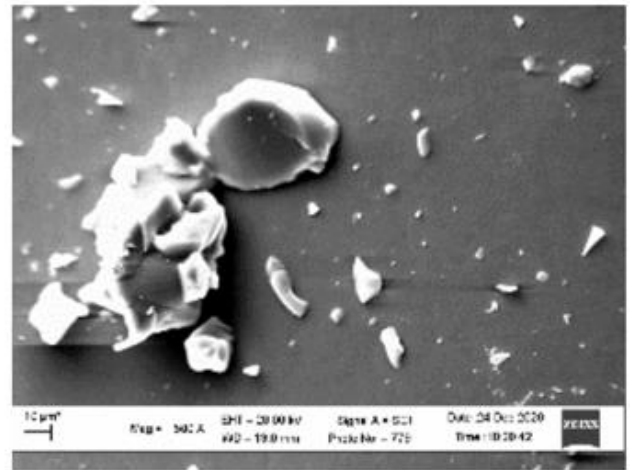


г

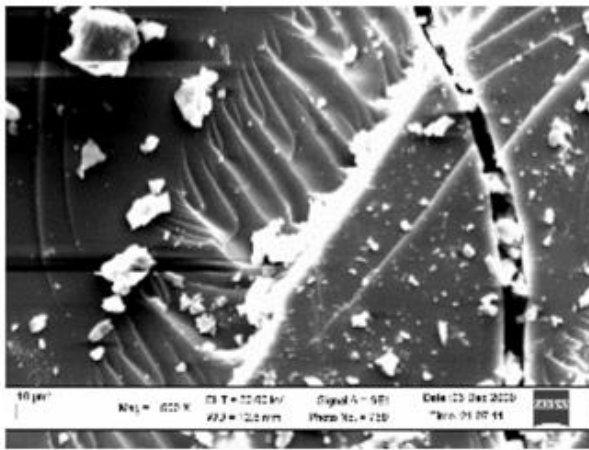
Рис. 3.12. Структура свіжого злому ксерогелю з вмістом концентрованої  $\text{HNO}_3$ , %: а 0,2, б 0,4, в 0,6, г 0,8.



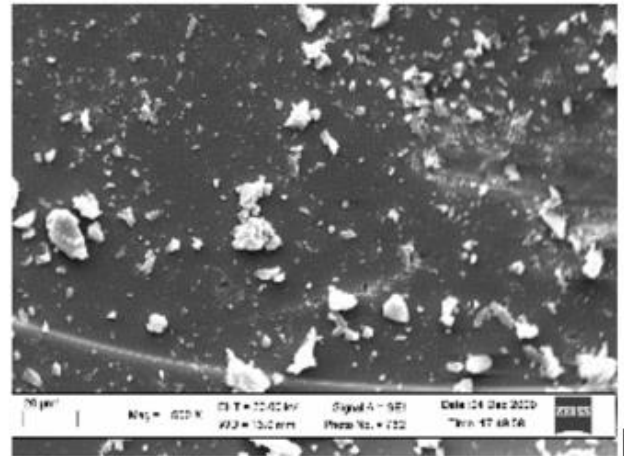
а



б



в



г

Рис. 3.13. Структура свіжого злому ксерогелю з вмістом концентрованої  $\text{HNO}_3$ , %: а 0,2, б 0,4, в 0,6, г 0,8.

Порівнюючи мікрофоторграфії серії NP та NO чітко видно, що температура кислотного каталізатора впливає, як на кількість так і на розмір кремнеземистих частинок. За вмісту  $\text{HNO}_3$  0,2% (рис. 3.12. а) спостерігається лише одна кремнеземиста частинка розміром 10 мкм. На рисунку 3.12. б, де вміст  $\text{HNO}_3$  становить 0,4% налічується 5 кремнеземистих частинок розмір яких варіюється від 0,1 до 5 мкм. На рисунку 3.12. в, за вмісту  $\text{HNO}_3$  0,6% налічується 7 кремнеземистих частинок, 5 з яких мають розмір 2–5 мкм, а 2 частинки досягають 20 мкм. В присутності  $\text{HNO}_3$  0,8% різко зросла кількість частинок до

10 з розмірами 0,5–10 мкм (рис 3.12. г). На рисунку 3.13. а, де вміст  $\text{HNO}_3$  0,2% налічується 5 кремнеземистих частинок, що в 5 разів більше, ніж у серії NP, розміром 1–15 мкм.. Аналізуючи мікрофотографії на рисунках 3.13. (б–г) видно, що подальше збільшення  $\text{HNO}_3$  від 0,4% до 0,8% суттєво збільшує кількість частинок та зменшує розмір більшості частинок до 0,5–2 мкм. Отже, в залежності від  $T$  каталізатора кількість частинок збільшується майже вдвічі за тієї ж концентрації  $\text{HNO}_3$ .

Результати отриманих мікрофотографій приведено таблиці 3.12..

Таблиця 3.12.

#### Опис мікрофотографій

Шифр зразка	Вміст $\text{HNO}_3$ %	Кількість частинок, одиниці.	Розмір частинок, мкм
NP1	0,2	1	10
NP2	0,4	2–4	0,1–5
NP3	0,6	5–7	1–20
NP4	0,8	6–7	0,5–15
NO1	0,2	5	1–15
NO2	0,4	7	1–10
NO3	0,6	6–9	0,5–8
NO4	0,8	11–12	0,5–5

На основі виконаних експериментальних досліджень, встановлено, що кислотний каталізатор є ефективним чинником швидкості реакції гідролізу ЕТС–40. Вміст каталізатора є важливим, так при збільшенні вмісту від 0,2% до 0,8%  $\text{HNO}_3$  швидкість процесу гідролізу зменшується до 5 разів. Отже, визначено що вміст кислотного каталізатора повинен знаходитись в межах 0,4–0,6% з температурою 2–5°C [67]

### 3.2.3. Особливість приготування прекурсору $\text{Nb}_2\text{O}_5$

Основною особливістю приготування розчину прекурсору  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  з  $\text{NbCl}_5$  є нерозчинність ніобійвмістних сполук у воді. Так, для розчинення ніобій хлориду було обрано 4 органічних розчинника, вибір котрих здійснювався, виходячи з їх доступності та поширеності. Як розчинники для  $\text{NbCl}_5$  обрано амонію оксалат, хлороформ, ацетон, ізопропіловий спирт. Характеристика та перелік отриманих розчинів наведено в таблиці 3.13.

Таблиця 3.13.

#### Характеристика розчинів ніобій хлориду

№ зп	Розчинник	Характеристика розчинів $\text{NbCl}_5$
1	амонію оксалат $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	осад білого кольору
2	хлороформ $\text{CHCl}_3$	осад бурого кольору
3	ацетон $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	ненасичений однорідний коричневий розчин
4	ізопропіловий спирт $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	незначна кількість осаду білого кольору
5	ацетон + ізопропіловий спирт	істинний розчин світло-коричневого кольору

Проведеним дослідженням встановлено, що для розчинення ніобію хлориду оптимальною є комбінація двох розчинників, а саме ацетону та ізопропілового спирту у співвідношенні 1 : 1.

### 3.2.4. Структура і властивості синтезованих скло порошоків.

Для підтвердження наявності аморфного стану в отриманих після відпалу золь-гель порошоків проведено рентгено-фазовий аналіз згідно методики 2.3.8.

Отримані рентгенограми показують, що прожарений порошок при температурі  $T=800^\circ\text{C}$  є аморфним, що притаманне склу, а прожарені порошки



при температурі  $T=1000^{\circ}\text{C}$  (рис.3.13) містять в собі кристалічну структуру. Така поведінка однакова для всіх ніобійвмісних порошків, що вказує на те, що  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  впливає на характеристики скла, а саме кристалізацію скла при високих температурах прожарювання склопорошків.

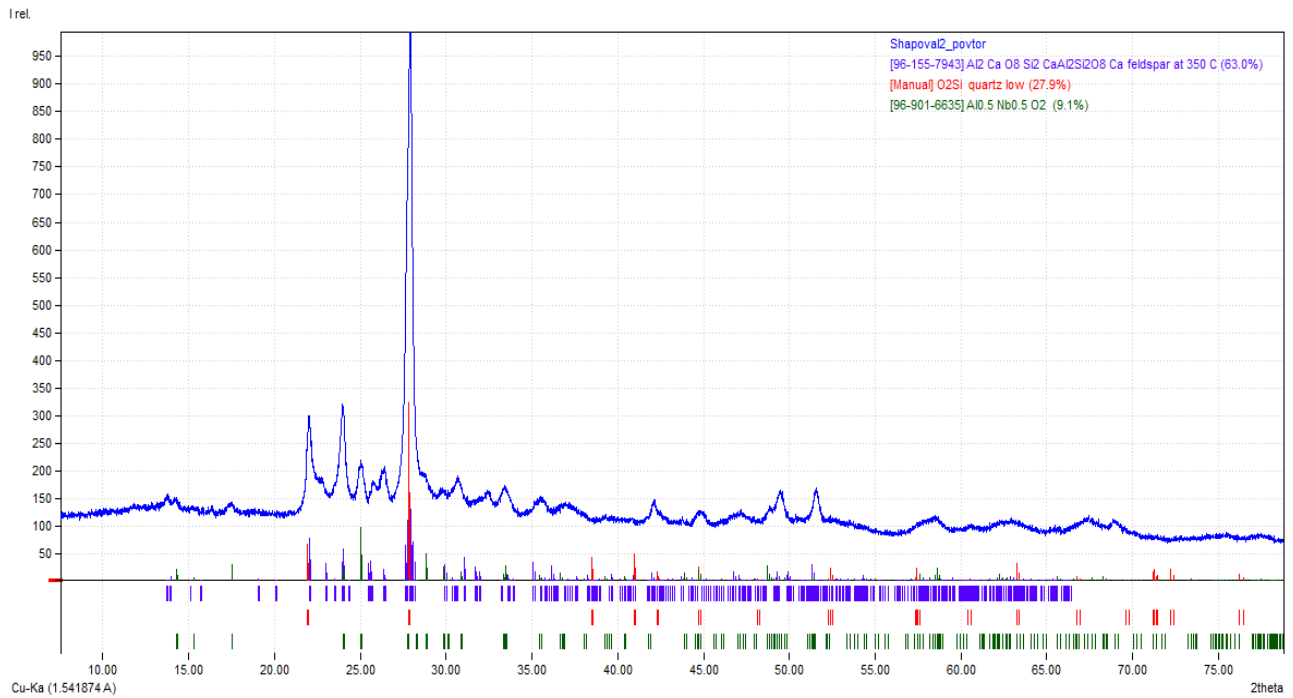


Рис. 3.13. Дифрактограма зразка склопорошку СП4

Таблиця 3.14

Ймовірні наявні фази у зразку.

$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , Feldspar, польовий шпат)	63,0 %
$\text{SiO}_2$ (Кварц)	27,9 %
$\text{AlNbO}_4$	9,1 %

Підсумовуючи отримані результати, можна зробити висновок, що метод полімерного прекурсору дозволяє отримувати скло в певному температурному інтервалі. Такий температурний інтервал ( $T=800-900^{\circ}\text{C}$ ) є значно нижчим від температури одержання скла традиційним методом топлення ( $T=1500^{\circ}\text{C}$ ).

### 3.3. Висновки до розділу синтез скла для СЩ

1. Розроблено дві серії ніобійвмісних складів скла з різницею взаємозамінною модифікаторів.

2. Експериментально встановлено, що із збільшенням вмісту  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в склі підвищується температура варіння, зростає густина, мікротвердість, проте зменшується ТКЛР.

3. Часткове заміщення  $\text{CaO}$  на  $\text{MgO}$  та введення іонів  $\text{F}$  підвищують мікротвердість скла, розширюють температурний інтервал склування та ТКЛР.

4. На підставі отриманих результатів ДТА можна стверджувати, що більшість складів синтезованого скла характеризуються низькою кристалізаційною здатністю. В основному ця залежність визначається вмістом  $\text{CaO}$  на  $\text{MgO}$ . Присутність в склі лужних оксидів та іонів  $\text{F}$  зсуває область кристалізації в зону вищих температур.

5. Розроблено технологічні параметри приготування прекурсорів для введення в склад розчинів  $\text{SiO}_2$  та  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Встановлено, що для гідролізу етилсилікату оптимальний вміст кислотного каталізатора  $\text{HNO}_3$  повинен становити 0.4 0,6% з температурою  $25^\circ\text{C}$ .

Для розчинення нібію хлориду оптимальною є комбінація з двох розчинників ацетону та ізопропілового спирту у співвідношенні 1 : 1.

## РОЗДІЛ 4. МОРФОЛОГІЯ ТА МІЦНІСТЬ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ЗОЛЬ–ГЕЛЬ ПОРОШКІВ.

Процес приготування склоіономерного цементу включає в себе дві стадії підготовки матеріалів. Першим етапом є підготовка скла до замішування, процеси які виконувались для нього описано у розділі 4.1.. Наступним, другим етапом, є приготування розчинника, опис якого наведено у розділі 4.2.

### 4.1.Отримання склопорошків для приготування склоіономерного цементу

Приготування скло порошку виконано згідно методики представленої у розділі 2.2.4.

Технологічна схема оброблення скла для отримання склопорошку наведено на рисунках 4.1., 4.2.

Отримані зразки склопорошку зберігались у герметичній та промаркованій тарі.

Скло, отримане високотемпературним синтезом, відпалювали у муфельній печі за  $T=600^{\circ}\text{C}$ , а також за  $T=450^{\circ}\text{C}$  для зразків, які в своєму складі містили F. Попереднє подрібнення в агатовій ступці та просіювання виконували для забезпечення якісного помолу у кульовому млині. Розмелювання проводили з додаванням ізопропілового спирту, для запобігання налипання матеріалу на мелючі тіла. Сушіння проводили за температури  $T=100^{\circ}\text{C}$ , яка дає змогу позбутись ізопропілового спирту у складі склопорошку. Просіювали склопорошок на ситі 063 відповідно до вимог ISO 9917–1 [68].



Рис. 4.1. Технологічна схема приготування склопорошку зі скла отриманого високотемпературним синтезом

Скло, отримане золь-гель синтезом, прожарювали у муфельній печі за  $T=700-1000^{\circ}\text{C}$ , для одержання аморфної фази, що притаманна склу. Попереднє подрібнення в агатовій ступці та просіювання виконували для зменшення часу сушіння. Сушіння проводили за температури  $T=100^{\circ}\text{C}$ , яка дає змогу подрібнити теплий матеріал до проходження його через сито 063 відповідно до вимог ISO 9917-1[68].



Рис. 4.2. Технологічна схема приготування склопорошку зі скла отриманого за золь–гель технологією

#### 4.2. Приготування розчинів кополімерів

Приготування розчинів кополімерів виконували відповідно методики 2.2.5.

Концентрації малеїнової, акрилової та ітаконової кислот вибрано згідно рекомендацій [69], де концентрація цих кислот становила 35%. Крім цього, готували розчин з ітаконової кислоти концентрацією 30%. Приготовано два розчини оптично активної винної кислоти з концентраціями 5 та 15%.

Розчинення, окремих розчинів, малеїнової акрилової та винної кислот проводилось згідно попередньо розрахованих параметрів у дистильованій воді та ітаконової кислоти у 96% етиловому спирті за температури приміщення 18°C.

Розчини зберігали в окремих герметичних та промаркованих тарах, для подальшого використання.

Проведено розрахунок вмісту полімерних кислот, згідно яких виконано 7 розчинів кополімерів для замішування СІЦ. Склади цих розчинів наведені у таблиці 4.1.

Таблиця 4.1.

Склади розчинів кополімеру (в частинах) на 50 мл для замішування СІЦ

Назва зразка	Малеїнова кислота 35%	Акрилова кислота 35%	Винна кислота		Ітаконова кислота	
			5%	15%	30%	35%
CLP1	14	14	0	40	0	0
CLP 2	30	30	0	80	0	0
CLP 3	26,6	26,6	0	26,6	0	20,2
CLP 4	23,4	23,4	0	0	0	13,4
CLP 5	130	130	0	40	100	0
CLP 6	65	65	0	20	50	0
CLP 7	86	86	60	0	68	0

#### 4.3. Приготування зразків СІЦ

Приготування зразків склоіономерного цементу виконано згідно методики розділу 2.2.3. Для замішування зразків цементів вибрано склади скла отриманого золь-гель синтезом наведені в таблицях 4.2 4.3.. Також складені

таблиці опису зміни консистенції композиту від замішування до часу набору міцності (табл.4.4 4.5).

Таблиця 4.2.

Склад склоіономерних цементів (в частинах), на основі скла СП1.

Назва зразка	Скло порошок СП1	Малеїнова кислота 35%	Акрилова кислота 35%	Винна кислота		Ітаконова кислота	
				5%	15%	30%	35%
GICSP1.1	1	0,07	0,07		0,2		
GICSP1.2	1	0,15	0,15		0,4		
GICSP1.3	1	0,133	0,133		0,133		0,101
GICSP1.4	1	0,117	0,117				0,067
GICSP1.5	1	0,65	0,65		0,2	0,5	
GICSP1.6	1	0,325	0,325		0,1	0,25	
GICSP1.7	1	0,43	0,43	0,3		0,34	

Таблиця 4.3.

Склад склоіономерних цементів (в частинах), на основі скла СП2.

Назва зразка	Скло порошок	Малеїнова кислота 35%	Акрилова кислота 35%	Винна кислота		Ітаконова кислота	
				5%	15%	30%	35%
1	2	3	4	5	6	7	8
GICSP2.1	1	0,07	0,07		0,2		
GICSP2.2	1	0,15	0,15		0,4		
GICSP2.3	1	0,133	0,133		0,133		0,101

Продовження табл. 4.3

1	2	3	4	5	6	7	8
GICSP2.4	1	0,117	0,117				0,067
GICSP2.5	1	0,65	0,65		0,2	0,5	
GICSP2.6	1	0,325	0,325		0,1	0,25	
GICSP2.7	1	0,43	0,43	0,3		0,34	

Таблиця 4.4.

Зміна консистенції композитів на основі скла СП1. від замішування до часу набору міцності

GICSP1.№	Співвідношення		Опис замішування
	Скло порошок	Розчин кополімерів	
1	2	3	4
GICSP1.1	1	0,34	<p>При замішуванні композит в'язкий, загуснення до консистенції рідкого тіста відбувається до 1хв після замішування, набуває пластичності через 2 хв.</p> <p>Тверднення починається через 3 хв.</p> <p>На вигляд гладке, білого кольору.</p> <p>Набуває мінімальної міцності та тримає форму через 10 хв після замішування та формування.</p>
GICSP1.2	1	0,7	<p>При замішуванні композит дуже в'язкий, загуснення до консистенції рідкого тіста відбувається одразу після замішування, набуває пластичності</p>



Продовження табл. 4.4

1	2	3	4
			<p>через 10 хв. Тверднення починається через 15 хв.</p> <p>На вигляд гладке, білого кольору. Набуває міцності та тримає форму через 20-25 хв після замішування та формування.</p>
GICSP1.3	1	0,5	<p>При замішуванні композит в'язкий, загуснення до консистенції рідкого тіста відбувається через 4 хв після замішування, набуває пластичності через 8 хв. Тверднення починається через 12 хв.</p> <p>На вигляд гладке, білого кольору. Набуває міцності та тримає форму через 20-25 хв після замішування та формування.</p>
GICSP1.4	1	0,3	<p>При замішуванні композит в'язкий, загуснення до консистенції рідкого тіста відбувається через 4 хв після замішування, набуває пластичності через 8 хв. Тверднення починається через 12 хв.</p> <p>На вигляд гладке, білого кольору. Набуває міцності та тримає форму через 20-25 хв після замішування та формування.</p>

Продовження табл. 4.4

1	2	3	4
GICSP1.5	1	2	<p>При замішуванні композит текучий, загуснення до консистенції рідкого тіста відбувається через 2 хв після замішування, набуває пластичності через 8 хв. Тверднення починається через 15 хв .</p> <p>На вигляд гладке, білого кольору. Набуває міцності та тримає форму через 40 хв після замішування та формування.</p>
GICSP1.6	1	1	<p>При замішуванні композит в'язкий, загуснення до консистенції рідкого тіста відбувається через 2 хв після замішування, набуває пластичності через 8 хв. Тверднення починається через 15 хв.</p> <p>На вигляд гладке, білого кольору. Набуває міцності та тримає форму через 30 хв після замішування та формування.</p>
GICSP1.7	1	1,5	<p>При замішуванні композит текучий, загуснення до консистенції рідкого тіста відбувається через 5 хв після замішування, набуває пластичності через 12 хв. Тверднення починається через 17 хв .</p> <p>На вигляд гладке, білого кольору. Набуває міцності та тримає форму через 35-40 хв після замішування та формування.</p>

Таблиця 4.5.

Зміна консистенції композитів на основі скла СП2 від замішування до часу набору міцності

GICSP2. №	Співвідношення		Опис замішування
	Скло порошок	Розчин кополімерів	
1	2	3	4
GICSP1.1	1	0,34	<p>При замішуванні композит в'язкий, загуснення до консистенції рідкого тіста відбувається через 1хв після замішування, набуває пластичності через 2 хв. Тверднення починається через 35 хв.</p> <p>На вигляд гладке, білого кольору. Набуває мінімальної міцності та тримає форму через 710 хв після замішування та формування.</p>
GICSP1.2	1	0,7	<p>При замішуванні композит дуже в'язкий, загуснення до консистенції рідкого тіста відбувається одразу після замішування, набуває пластичності через 10 хв. Тверднення починається через 11 хв.</p> <p>На вигляд гладке, білого кольору. Набуває міцності та тримає форму через 20-25 хв після замішування та формування.</p>

Продовження табл. 4.5

1	2	3	4
GICSP2.3	1	0,5	<p>При замішуванні композит в'язкий, загуснення до консистенції рідкого тіста відбувається через 4 хв після замішування, набуває пластичності через 10 хв. Тверднення починається через 12 хв.</p> <p>На вигляд гладке, білого кольору. Набуває міцності та тримає форму через 20-25 хв після замішування та формування.</p>
GICSP2.4	1	0,3	<p>При замішуванні композит в'язкий, загуснення до консистенції рідкого тіста відбувається через 4 хв після замішування, набуває пластичності через 10 хв. Тверднення починається через 12 хв.</p> <p>На вигляд гладке, білого кольору. Набуває міцності та тримає форму через 20-25 хв після замішування та формування.</p>
GICSP2.5	1	2	<p>При замішуванні композит текучий, загуснення до консистенції рідкого тіста відбувається через 3 хв після замішування, набуває пластичності через 8 хв. Тверднення починається через 15 хв .</p> <p>.</p>

Продовження табл. 4.5

1	2	3	4
			<p>На вигляд гладке, білого кольору.</p> <p>Набуває міцності та тримає форму через 30 хв після замішування та формування</p>
GICSP2.6	1	1	<p>При замішуванні композит в'язкий, загуснення до консистенції рідкого тіста відбувається через 3 хв після замішування, набуває пластичності через 8 хв. Тверднення починається через 15 хв.</p> <p>На вигляд гладке, білого кольору.</p> <p>Набуває міцності та тримає форму через 30 хв після замішування та формування.</p>
GICSP2.7	1	1,5	<p>При замішуванні композит текучий, загуснення до консистенції рідкого тіста відбувається через 3 хв після замішування, набуває пластичності через 10 хв. Тверднення починається через 17 хв .</p> <p>На вигляд гладке, білого кольору.</p> <p>Набуває міцності та тримає форму через 40 хв після замішування та формування.</p>

На підставі аналізу визначених властивостей СЩ, для складів цих серій замішування, що приведені нижче в розділі 4.4. було відкориговано склади склоіономерних цементів для наступних серій синтезу таблиці 4.6 4.10.

Таблиця 4.6.

Склад склоіономерних цементів (в частинах), на основі скла СПЗ.

Назва зразка	Скло порошок	Малеїнова кислота 35%	Акрилова кислота 35%	Винна кислота		Ітаконова кислота	
				5%	15%	30%	35%
GICSP3.1	1	0,133	0,133		0,133		0,101
GICSP3.2	1	0,117	0,117				0,067
GICSP3.3	1	0,65	0,65		0,2	0,5	
GICSP3.4	1	0,325	0,325		0,1	0,25	
GICSP3.5	1	0,43	0,43	0,3		0,34	

Таблиця 4.7.

Склад склоіономерних цементів (в частинах), на основі скла СП4.

Назва зразка	Скло порошок	Малеїнова кислота 35%	Акрилова кислота 35%	Винна кислота		Ітаконова кислота	
				5%	15%	30%	35%
GICSP4.1	1	0,133	0,133		0,133		0,101
GICSP4.2	1	0,117	0,117				0,067
GICSP4.3	1	0,65	0,65		0,2	0,5	
GICSP4.4	1	0,325	0,325		0,1	0,25	
GICSP4.5	1	0,43	0,43	0,3		0,34	

Таблиця 4.8.

Склад склоіономерних цементів (в частинах), на основі скла СП5.

Назва зразка	Скло порошок	Малеїнова кислота 35%	Акрилова кислота 35%	Винна кислота		Ітаконова кислота	
				5%	15%	30%	35%
GICSP5.1	1	0,133	0,133		0,133		0,101
GICSP5.2	1	0,117	0,117				0,067
GICSP5.3	1	0,65	0,65		0,2	0,5	
GICSP5.4	1	0,325	0,325		0,1	0,25	
GICSP5.5	1	0,43	0,43	0,3		0,34	

Таблиця 4.9.

Склад склоіономерних цементів (в частинах), на основі скла СП6.

Назва зразка	Скло порошок	Малеїнова кислота 35%	Акрилова кислота 35%	Винна кислота		Ітаконова кислота	
				5%	15%	30%	35%
GICSP6.1	1	0,133	0,133		0,133		0,101
GICSP6.2	1	0,117	0,117				0,067
GICSP6.3	1	0,65	0,65		0,2	0,5	
GICSP6.4	1	0,325	0,325		0,1	0,25	
GICSP6.5	1	0,43	0,43	0,3		0,34	

Таблиця 4.10.

Склад склоіономерних цементів (в частинах), на основі скла СП7.

Назва зразка	Скло порошок	Малеїнова кислота 35%	Акрилова кислота 35%	Винна кислота		Ітаконова кислота	
				5%	15%	30%	35%
GICSP7.1	1	0,133	0,133		0,133		0,101
GICSP7.2	1	0,117	0,117				0,067
GICSP7.3	1	0,65	0,65		0,2	0,5	
GICSP7.4	1	0,325	0,325		0,1	0,25	
GICSP7.5	1	0,43	0,43	0,3		0,34	

Таблиця 4.11.

Зміна консистенції композитів на основі скла СП3 СП5. від замішування до часу набору міцності

GICSP3-5.№	Співвідношення		Опис замішування
	Скло порошок	Розчин кополімерів	
1	2	3	4
GICSP3.1 GICSP4.1 GICSP5.1	1	0,5	<p>При замішуванні композити в'язкий та схожий за консистенцією до рідкого тіста через 1хв стає пластичним. Тверднення починається через 5 хв після замішування.</p> <p>Після набування матеріалу мінімальної міцності зразок білого кольору втрачає глянцеvu текстуру і</p>



Продовження табл. 4.10

1	2	3	4
			<p>з'являється шорсткість поверхні. Тримає форму через 34 хв після формування зразка.</p>
<p>GICSP3.2 GICSP4.2 GICSP5.2</p>	<p>1</p>	<p>0,3</p>	<p>При замішуванні композит в'язкий, загуснення до консистенції рідкого тіста відбувається через 4 хв після замішування, набуває пластичності через 10 хв. Тверднення починається через 12 хв.</p> <p>На вигляд фактура зразка схожа на порцеляну, білого кольору. Набуває міцності та тримає форму через 20 хв після формування.</p>
<p>GICSP3.3 GICSP4.3 GICSP5.3</p>	<p>1</p>	<p>2</p>	<p>При замішуванні композит текучий, загуснення до консистенції рідкого тіста відбувається через 3 хв після замішування, набуває пластичності через 5 хв. Тверднення починається через 11 хв .</p> <p>На вигляд фактура зразка схожа на порцеляну, білого кольору. Набуває міцності та тримає форму через 15 хв після формування.</p>
<p>GICSP3.4 GICSP4.4 GICSP5.4</p>	<p>1</p>	<p>1</p>	<p>При замішуванні композит доволі в'язкий, загуснення до консистенції рідкого тіста відбувається через 1 хв після замішування, набуває пластичності через 5 хв після.</p>

Продовження табл. 4.11

1	2	3	4
			<p>замішування. Тверднення починається через 10 хв після замішування.</p> <p>На вигляд фактура зразка схожа на порцеляну, білого кольору. Набуває міцності та тримає форму через 20 хв після формування</p>
<p>GICSP3.5</p> <p>GICSP4.5</p> <p>GICSP5.5</p>	1	1,5	<p>При замішуванні композит текучий, загуснення до консистенції рідкого тіста відбувається через 4 хв після замішування, набуває пластичності через 7 хв. Тверднення починається через 17 хв .</p> <p>На вигляд фактура зразка схожа на порцеляну, білого кольору. Набуває міцності та тримає форму через 30 хв після замішування та формування.</p>

Таблиця 4.12.

Зміна консистенції композитів на основі скла СП6СП7. від замішування до часу набору міцності

GICSP6- 7.№	Співвідношення		Опис замішування
	Скло порошок	Розчин кополімерів	
1	2	3	4
<p>GICSP6.1</p> <p>GICSP7.1</p>	1	0,5	При замішуванні композит в'язкий, загуснення до консистенції рідкого тіста

Продовження табл. 4.12

1	2	3	4
			<p>відбувається через 5 хв після замішування, набуває пластичності через 7 хв після замішування.</p> <p>Тверднення починається через 5 хв після того коли матеріал залишають в спокої, тобто, припиняють його формування та трамбування.</p> <p>На вигляд поверхня зразка гладка, білого кольору. Набуває міцності та тримає форму через 10 хв після формування зразка.</p>
GICSP6.2 GICSP7.2	1	0,3	<p>При замішуванні композит в'язкий, загуснення до консистенції рідкого тіста відбувається через 5 хв після замішування, набуває пластичності через 10 хв. Тверднення починається через 15 хв.</p> <p>На вигляд поверхня зразка гладка, білого кольору. Набуває міцності та тримає форму через 20 хв після формування.</p>
GICSP6.3 GICSP7.3	1	2	<p>При замішуванні композит текучий, загуснення до консистенції рідкого тіста відбувається через 3 хв після замішування, набуває пластичності через 5 хв. Тверднення починається через 11 хв .</p>

Продовження табл. 4.12

1	2	3	4
			<p>На вигляд поверхня зразка гладка, білого кольору. Набуває міцності та тримає форму через 15 хв після формування</p>
<p>GICSP6.4 GICSP7.4</p>	<p>1</p>	<p>1</p>	<p>При замішуванні композит доволі в'язкий, загуснення до консистенції рідкого тіста відбувається через 1 хв після замішування, набуває пластичності через 5 хв після замішування. Тверднення починається через 10 хв після замішування.</p> <p>На вигляд поверхня зразка гладка, білого кольору. Набуває міцності та тримає форму через 20 хв після формування.</p>
<p>GICSP6.5 GICSP7.5</p>	<p>1</p>	<p>1,5</p>	<p>При замішуванні композит текучий, загуснення до консистенції рідкого тіста відбувається через 4 хв після замішування, набуває пластичності через 7 хв. Тверднення починається через 17 хв .</p> <p>На вигляд поверхня зразка гладка, білого кольору. Набуває міцності та тримає форму через 30 хв після замішування та формування.</p>

Аналізуючи вплив полімерної складової на властивості склоіономерних цементів складів наведених в таблицях 4.13, 4.15, 4.17,4.18 здійснено ще одне корегування складу табл.4.14.,4.16., 4.19.

Таблиця 4.13.

Склад склоіономерних цементів (в частинах), на основі скла №1; 2; 3.

Назва зразка	Скло порошок	Малеїнова кислота 35%	Акрилова кислота 35%	Винна кислота		Ітаконова кислота	
				5%	15%	30%	35%
GIC1.1	1	0,133	0,133		0,133		0,101
GIC1.2	1	0,325	0,325		0,1	0,25	
GIC1.3	1	0,43	0,43	0,3		0,34	
GIC2.1	1	0,133	0,133		0,133		0,101
GIC2.2	1	0,325	0,325		0,1	0,25	
GIC2.3	1	0,43	0,43	0,3		0,34	
GIC3.1	1	0,133	0,133		0,133		0,101
GIC 3.2	1	0,325	0,325		0,1	0,25	
GIC3.3	1	0,43	0,43	0,3		0,34	

Таблиця 4.14.

Зміна консистенції композитів на основі скла №1; 2; 3. від замішування до часу набору міцності

GIC1-3.№	Співвідношення		Опис замішування
	Скло порошок	Розчин кополімерів	
1	2	3	4
GIC1.1 GIC2.1 GIC3.1	1	0,5	<p>При замішуванні композити в'язкий та схожий за консистенцією до рідкого тіста через 1хв стає пластичним. Тверднення починається через 5 хв після замішування.</p> <p>Після набування матеріалу мінімальної міцності зразок білого кольору втрачає глянцеvu текстуру і з'являється шорсткість поверхні. Тримає форму через 34 хв після формування зразка.</p>
GIC1.2 GIC2.2 GIC3.2	1	1	<p>При замішуванні композит доволі в'язкий, загуснення до консистенції рідкого тіста відбувається через 1 хв після замішування, набуває пластичності через 5 хв після замішування. Тверднення починається через 10 хв після замішування.</p> <p>На вигляд фактура зразка схожа на порцеляну, білого кольору. Набуває міцності та тримає форму через 20 хв після формування.</p>

Продовження табл. 4.14

1	2	3	4
GIC1.3 GIC2.3 GIC3.3	1	1,5	<p>При замішуванні композит текучий, загуснення до консистенції рідкого тіста відбувається через 4 хв після замішування, набуває пластичності через 7 хв. Тверднення починається через 17 хв .</p> <p>На вигляд фактура зразка схожа на порцеляну, білого кольору. Набуває міцності та тримає форму через 30 хв після замішування та формування.</p>

Таблиця 4.15.

Склад склоіономерних цементів (в частинах), на основі скла №4; 5; 6.

Назва зразка	Скло порошок	Малеїнова кислота 35%	Акрилова кислота 35%	Винна кислота		Ітаконова кислота	
				5%	15%	30%	35%
1	2	3	4	5	6	7	8
GIC4.1	1	0,133	0,133		0,133		0,101
GIC4.2	1	0,325	0,325		0,1	0,25	
GIC4.3	1	0,43	0,43	0,3		0,34	
GIC5.1	1	0,133	0,133		0,133		0,101
GIC5.2	1	0,325	0,325		0,1	0,25	
GIC5.3	1	0,43	0,43	0,3		0,34	

## Продовження табл. 4.15

1	2	3	4	5	6	7	8
GIC6.1	1	0,133	0,133		0,133		0,101
GIC6.2	1	0,325	0,325		0,1	0,25	
GIC6.3	1	0,43	0,43	0,3		0,34	

Таблиця 4.16.

Зміна консистенції композитів на основі скла № 4, 5, 6. від замішування до часу набору міцності

GIC4-6.№	Співвідношення		Опис замішування
	Скло порошок	Розчин кополімерів	
1	2	3	4
GIC4.1 GIC5.1 GIC6.1	1	0,5	<p>При замішуванні композит в'язкий, загуснення до консистенції рідкого тіста відбувається через 5 хв після замішування, набуває пластичності через 7 хв після замішування.</p> <p>Тверднення починається через 5 хв після того коли матеріал залишають в спокої, тобто, припиняють його формування та трамбування.</p> <p>На вигляд поверхня зразка гладка, білого кольору. Набуває міцності та тримає форму через 10 хв після формування зразка.</p>



Продовження табл. 4.16

1	2	3	4
GIC4.2 GIC5.2 GIC6.2	1	1	<p>При замішуванні композит доволі в'язкий, загуснення до консистенції рідкого тіста відбувається через 1 хв після замішування, набуває пластичності через 5 хв після замішування. Тверднення починається через 10 хв після замішування.</p> <p>На вигляд поверхня зразка гладка, білого кольору. Набуває міцності та тримає форму через 20 хв після формування.</p>
GIC4.3 GIC5.3 GIC6.3	1	1,5	<p>При замішуванні композит текучий, загуснення до консистенції рідкого тіста відбувається через 4 хв після замішування, набуває пластичності через 7 хв. Тверднення починається через 17 хв .</p> <p>На вигляд поверхня зразка гладка, білого кольору. Набуває міцності та тримає форму через 30 хв після замішування та формування.</p>

Порівнявши властивості склоіономерного цементу (табл. 4.114.12 та 4.16) за час набуття міцності, можна зробити висновок, що спосіб синтезу склопорошків не впливає на якість СЦ та терміни його тверднення.

Таблиця 4.17.

Склад склоіономерних цементів (в частинах), на основі скла №7; 9.

Назва зразка	Скло порошок	Малеїнова кислота 35%	Акрилова кислота 35%	Винна кислота		Ітаконова кислота	
				5%	15%	30%	35%
GIC7.1	1	0,133	0,133		0,133		0,101
GIC7.2	1	0,325	0,325		0,1	0,25	
GIC7.3	1	0,43	0,43	0,3		0,34	
GIC9.1	1	0,133	0,133		0,133		0,101
GIC9.2	1	0,325	0,325		0,1	0,25	
GIC9.3	1	0,43	0,43	0,3		0,34	

Таблиця 4.18.

Склад склоіономерних цементів (в частинах), на основі скла №8; 10.

Назва зразка	Скло порошок	Малеїнова кислота 35%	Акрилова кислота 35%	Винна кислота		Ітаконова кислота	
				5%	15%	30%	35%
GIC8.1	1	0,133	0,133		0,133		0,101
GIC8.2	1	0,325	0,325		0,1	0,25	
GIC8.3	1	0,43	0,43	0,3		0,34	
GIC10.1	1	0,133	0,133		0,133		0,101
GIC10.2	1	0,325	0,325		0,1	0,25	
GIC10.3	1	0,43	0,43	0,3		0,34	

Таблиця 4.19.

Зміна консистенції композитів на основі скла № 7, 8, 9, 10 від  
замішування до часу набору міцності

GIC7- 10.№	Співвідношення		Опис замішування
	Скло порошок	Розчин кополімерів	
1	2	3	4
GIC7.1 GIC8.1 GIC9.1 GIC10.1	1	0,5	<p>При замішуванні композит в'язкий, загуснення до консистенції рідкого тіста відбувається через 5 хв після замішування, набуває пластичності через 7 хв після замішування.</p> <p>Тверднення починається через 5 хв після того коли матеріал залишають в спокої, тобто, припиняють його формування та трамбування.</p> <p>На вигляд поверхня зразка гладка з сильним блиском, білого кольору. Набуває міцності та тримає форму через 12 хв після формування зразка.</p>
GIC7.2 GIC8.2 GIC9.2 GIC10.2	1	1	<p>При замішуванні композит доволі в'язкий, загуснення до консистенції рідкого тіста відбувається через 1 хв після замішування, набуває пластичності через 5 хв після замішування. Тверднення починається через 10 хв після замішування.</p> <p>На вигляд поверхня зразка гладка з сильним блиском, білого кольору.</p>

Продовження табл. 4.19

1	2	3	4
			Набуває міцності та тримає форму через 20 хв після формування.
GIC7.3 GIC8.3 GIC9.3 GIC10.3	1	1,5	<p>При замішуванні композит текучий, загуснення до консистенції рідкого тіста відбувається через 4 хв після замішування, набуває пластичності через 7 хв. Тверднення починається через 17 хв .</p> <p>На вигляд поверхня зразка гладка з сильним блиском, білого кольору.</p> <p>Набуває міцності та тримає форму через 20 хв після замішування та формування.</p>

Отже, аналізуючи описи замішування СЦ на основі склопорошків різного складу, отримуємо такі висновки:

1. Хімічний склад скла впливає на текстуру та час роботи з матеріалом.
2. Склад полімерної складової суттєво впливає лише на час роботи з матеріалом.

Для кращого розуміння утворення цементного композиту на рисунку 4.3. зображено схему основних стадій твердіння.

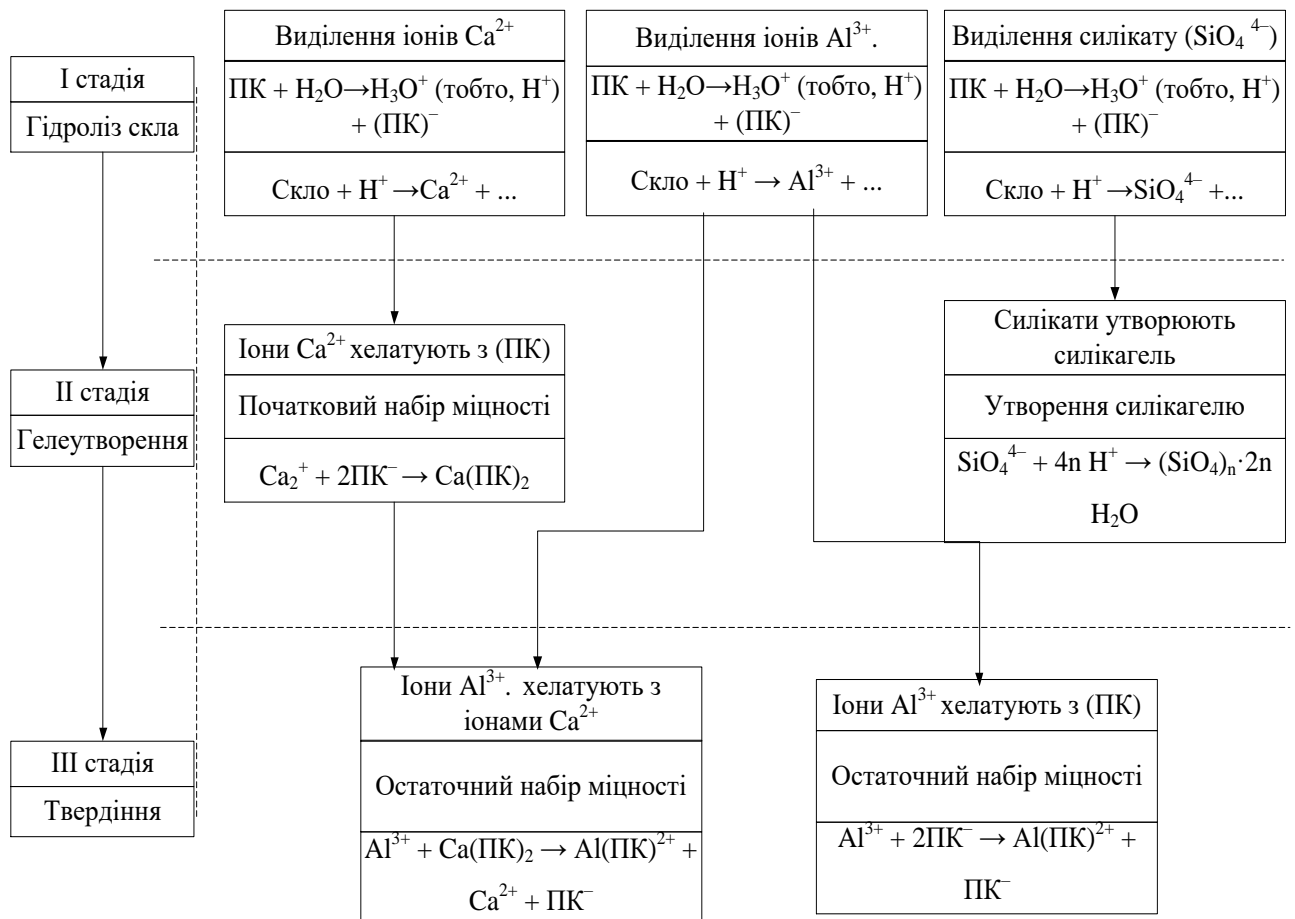


Рис. 4.3. Схема реакцій проходження процесів схоплення та тверднення СЦ, де ПК – набір поліакрилових кислот.

#### 4.4.Визначення властивостей СЦ

##### 4.4.1.Визначення здатності до взаємодії СЦ з водою та штучною слиною (SBF)

Вологостійкість СЦ, як і будь якого пломбувального матеріалу, є одною з основних властивостей. До вологостійкості відносять властивість матеріалу не взаємодіяти з вологим середовищем, сюди відносяться, як вода, так кислоти і луги.

Визначення водостійкості та стійкості матеріалу у SBF розчині визначали згідно методик 2.3.1. III. Результати визначення водостійкості СЦ внесені до таблиці 4.20.

Таблиця 4.20.

## Водостійкість СІЦ

Зразки	І–й етап, взаємодія зразка	ІІ–й етап, цілісність зразка
1	2	3
GICSP1.1 та GICSP1.2 GICSP2.1 та GICSP2.2	Розмиті ребра та гані утворювали осад на дні склянки	Не проводилось
GICSP1.3. GICSP1.7 GICSP2.3. GICSP2.7 GICSP6.3. GICSP6.7 GICSP7.3. GICSP7.7	Осаду не виявлено, по об'єму зразки не зазнали змін	При огляді поверхні зразків на електронному мікроскопі пошкоджень поверхні не виявлено
GICSP3.3. GICSP3.7 GICSP4.3. GICSP4.7 GICSP5.3. GICSP5.7 GIC1.1 GIC1.3 GIC2.1 GIC2.3 GIC3.1 GIC3.3	Осаду не виявлено, по об'єму зразки не зазнали змін	При огляді поверхні зразків на електронному мікроскопі виявив легку шорсткість поверхні (рис 4.4)
GIC4.1 GIC4.3 GIC5.1 GIC5.3 GIC6.1 GIC6.3	Осаду не виявлено, по об'єму зразки не зазнали змін.	При огляді поверхні зразків на електронному мікроскопі пошкоджень поверхні не виявлено. Спостерігається утворення кристалів на поверхні (рис 4.5).
GIC7.1 GIC7.3 GIC9.1 GIC9.3	Осаду не виявлено, по об'єму зразки не зазнали змін, проте на грані, що	При огляді поверхні зразків на електронному мікроскопі пошкоджень поверхні не виявлено

Продовження табл. 4.20

1	2	3
	лежала на дні утворилось намілення.	
GIC8.1 GIC8.3 GIC10.1 GIC10.3	Осаду не виявлено, по об'єму зразки не зазнали змін, проте розчин в якому вони знаходились засивівся	При огляді поверхні зразків на електронному мікроскопі пошкоджень поверхні не виявлено

Вторинний етап огляду поверхні не проводився для зразків GICSP1.1 та GICSP1.2, GICSP2.1 та GICSP2.2.. Аналіз осадів на дні склянки встановив, що вони за складом відповідають складам скло порошків на основі котрих замішані СЦ. Тому, є підстави стверджувати, що реакція полімеризації не відбулася. Найбільш ймовірно, що причиною цього є низький вміст акрилової та малеїнових кислот у розчині для замішування та відсутність в ньому ітаконової кислоти.

Шорсткість поверхні зразків GICSP3.3. GICSP3.7, GICSP4.3. GICSP4.7, GICSP5.3. GICSP5.7, GIC1.1 GIC1.3, GIC2.1 GIC2.3, GIC3.1 GIC3.3 (рис 4.1), спираючись на хімічний склад скло порошків, може залежати від вмісту MgO, який мінералізується на поверхні зразків.

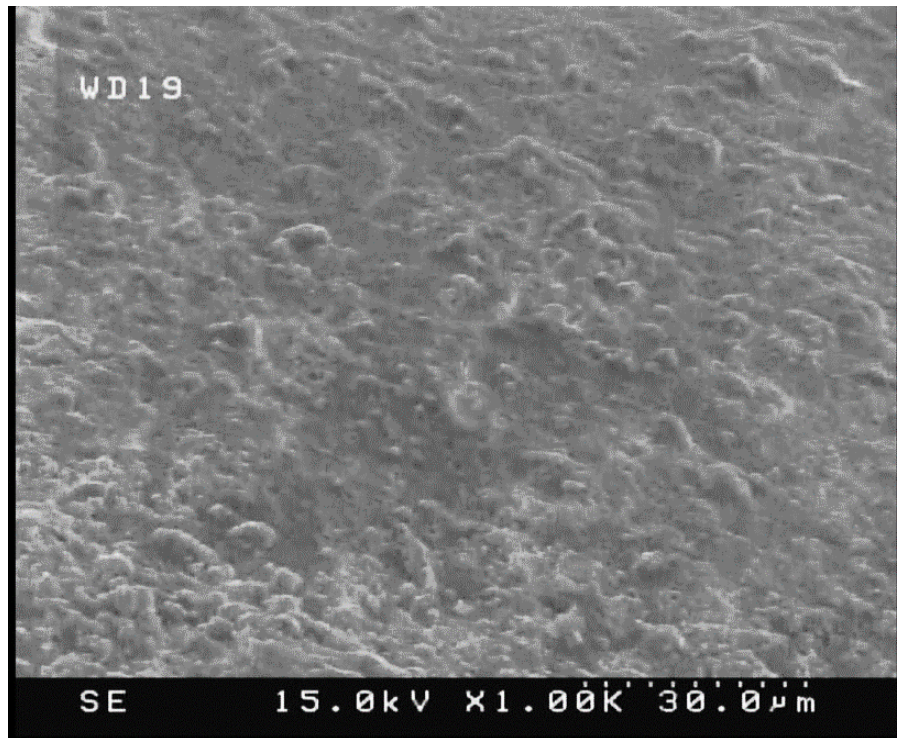


Рис. 4.4. Структура поверхні склоіономерного цементу GICSP4.6.  
(x1000).

Виявлені на поверхнях зразків кристалічні включення (рис 4.2), можуть залежати від вмісту  $MgO$ , який мінералізується на поверхні зразків, як і для попередніх зразків, проте його більші розміри і менша концентрація на поверхні може залежати від способу отримання скло порошку.





Рис. 4.5. Структура поверхні склоіономерного цементу GICSP5.3 (x1000)

Утворення мильного нальоту на дні зразків, можна пояснити вивільненням іонів  $\text{Na}^+$  та зв'язуванням його на поверхні нижньої грані з органічними полімерами.

Помутніння розчину залежить від виділення іонів  $\text{F}^-$  у воду. Виділення фтору до води проходить за рахунок механізму іонного фторованого обростання пломбувального матеріалу та їх переходу на дентин, щоб забезпечити каріозну стійкість в порожнині рота. Так, як вивільнення цих іонів з матеріалу є обов'язковим процесом, ми можемо спостерігати помутніння розчину.

Отже, стає цілком зрозуміло, що склоіономерний цемент характеризується двома складовими. Перша складова, синтезований скло порошок цілком задовольняє поставлені вимоги. Так як і друга складова якісного складу кополімерного розчинника. Однак деякі кількісні складі CLP1 та CLP2 не відповідають вимогам поставленим до водостійкості матеріалу.

Зробивши висновки отримані з результатів водостійкості, для проведення випробувань визначення здатності до взаємодії СІЦ з SBF не використовувались

зразки GICSP1.1 та GICSP1.2, GICSP2.1 та GICSP2.2., оскільки вони не пройшли випробувань на вологостійкість матеріалу. Всі інші зразки, що піддавались впливу дії розчину SBF не зазнали руйнування. Можна зробити висновок, що вони не взаємодіяли з розчином.

#### 4.4.2. Вплив складу СІЦ на границю міцності на стиск

Визначення границі міцності при стику, для зразків котрі пройшли випробування водостійкості, визначали згідно методики 2.3.9. Отримані результати занесено до таблиці 4.21 та 4.23. Також, побудовані графіки залежності приросту набору міцності для різних складів СІЦ рис.4.6 .

Всі зразки тримали свою форму і не зазнали деформацій граней через 1,52 години після початку замішування

Таблиця 4.21

Визначення границі міцності при стиску для композитів на основі скла СП1.

Композит	Значення границі міцності при стиску, МПа					
	12 год	1 доба	6 доба	12 доба	20 доба	24 доба
GICSP1.3	31,5146	63,0292	84,0389	157,5730	178,5827	231,1070
GICSP1.4	42,0195	63,0292	94,5438	147,0681	168,0778	231,1070
GICSP1.5	–	27,4651	31,5146	42,0195	52,5243	63,0292
GICSP1.6	84,0389	105,0486	126,0584	126,0584	126,0584	199,5924
GICSP1.7	21,0097	31,5146	42,0195	42,0195	63,0292	73,5341

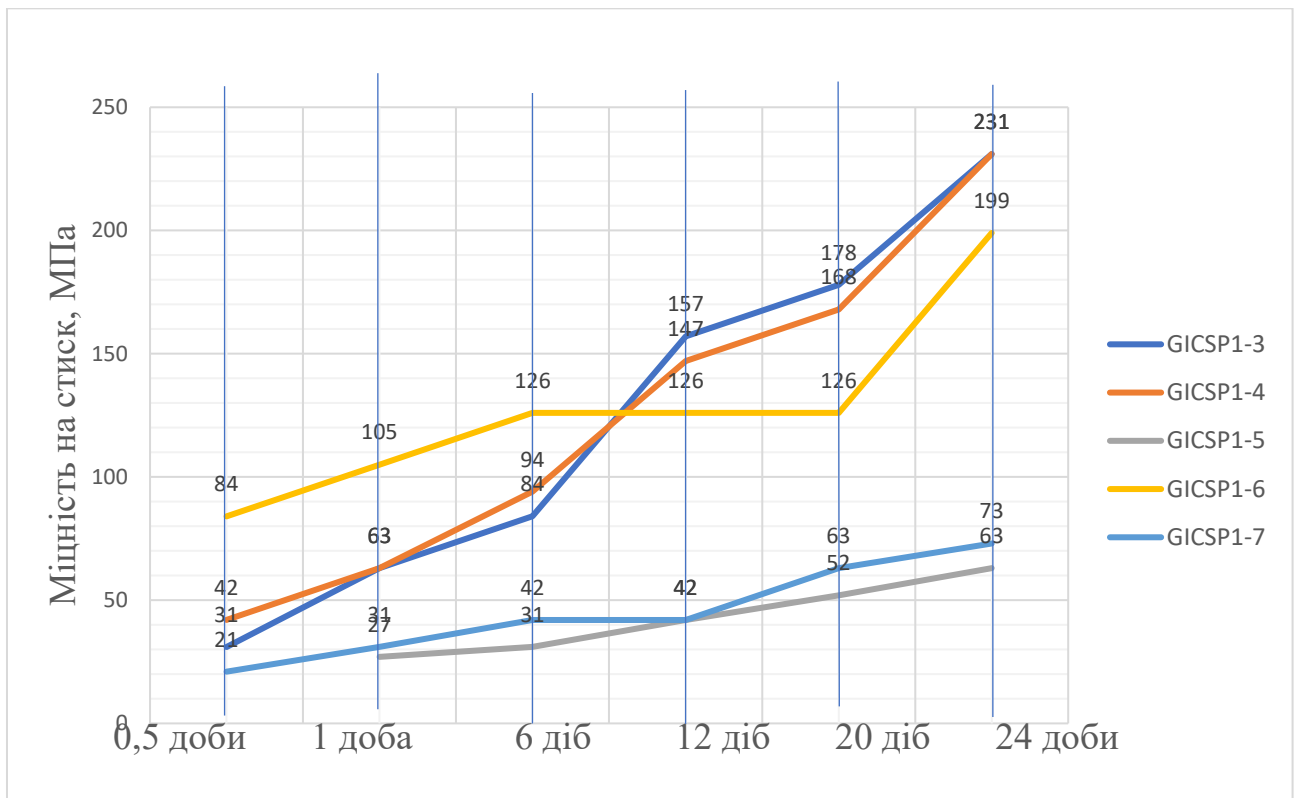


Рис. 4.6. Міцність на стиск композитів складів GICSP1.3 – 7 в різний час твердіння.

Таблиця 4.22

Опис отриманих результатів випробувань границі міцності при стисненні для композитів на основі скла СП1.

Композит	Опис випробування границі міцності при стиску
1	2
GICSP1.3	Через 2 години після формування композит набув міцності 5 МПа, що свідчить про проходження полімеризації в зразку. На 0,5 та 1 добу злам гладкий, розламався на 4 частини, з 6 по 20 добу злам гладкий – 3 частини, 24 доба злам гладкий – 2 рівні частини.
GICSP1.4	Через 2 години після формування композит набув міцності 5 МПа, що свідчить про проходження полімеризації в зразку. На 0,5 та 1 добу злам гладкий, розламався на 4 частини, з 6 по 20

## Продовження табл. 4.22

1	2
	добу злам гладкий – 3 частини, 24 доба злам гладкий – 2 рівні частини.
GICSP1.5	Через 2 години після формування композит не набув міцності розлізся під час стиснення, що свідчить про повільне проходження або про відсутність полімеризації в зразку. На 0,5 та 1 добу злам гладкий, розламався на 4 частини, з 6 по 20 добу злам гладкий – 3 частини, 24 доба злам гладкий – 2 рівні частини.
GICSP1.6	Через 2 години після формування композит набув міцності 5 МПа, що свідчить про проходження полімеризації в зразку. На 0,5 та 1 добу зразок покритися та розламався на 10 частини, з 6 по 20 добу злам гладкий – на 4 частини, 24 доба злам гладкий – 2 рівні частини.
GICSP1.7	Через 2 години після формування композит набув міцності 5 МПа, що свідчить про проходження полімеризації в зразку. З 0,5 по 6 добу зразок розкришився, з 12 по 20 добу злам гладкий – на 5 – 7 частини, 24 доба злам гладкий – 3 частини.

Таблиця 4.23.

Визначення границі міцності при стиску для для композитів на основі скла СП2.

Композит	Значення границі міцності при стиску, МПа					
	12 год	1 доба	6 доба	12 доба	20 доба	24 доба
1	2	3	4	5	6	7
GICSP1.3	42,0195	42,0195	84,0389	126,0584	157,5730	241,6119

Продовження табл. 4.23

1	2	3	4	5	6	7
GICSP1.4	42,0195	42,0195	84,0389	126,0584	178,5827	231,1070
GICSP1.5	31,5146	42,0195	63,0292	73,5341	94,5438	126,0584
GICSP1.6	147,0681	147,0681	147,0681	168,0778	189,0876	252,1167
GICSP1.7	42,0195	42,0195	52,5243	84,0389	105,0486	126,0584

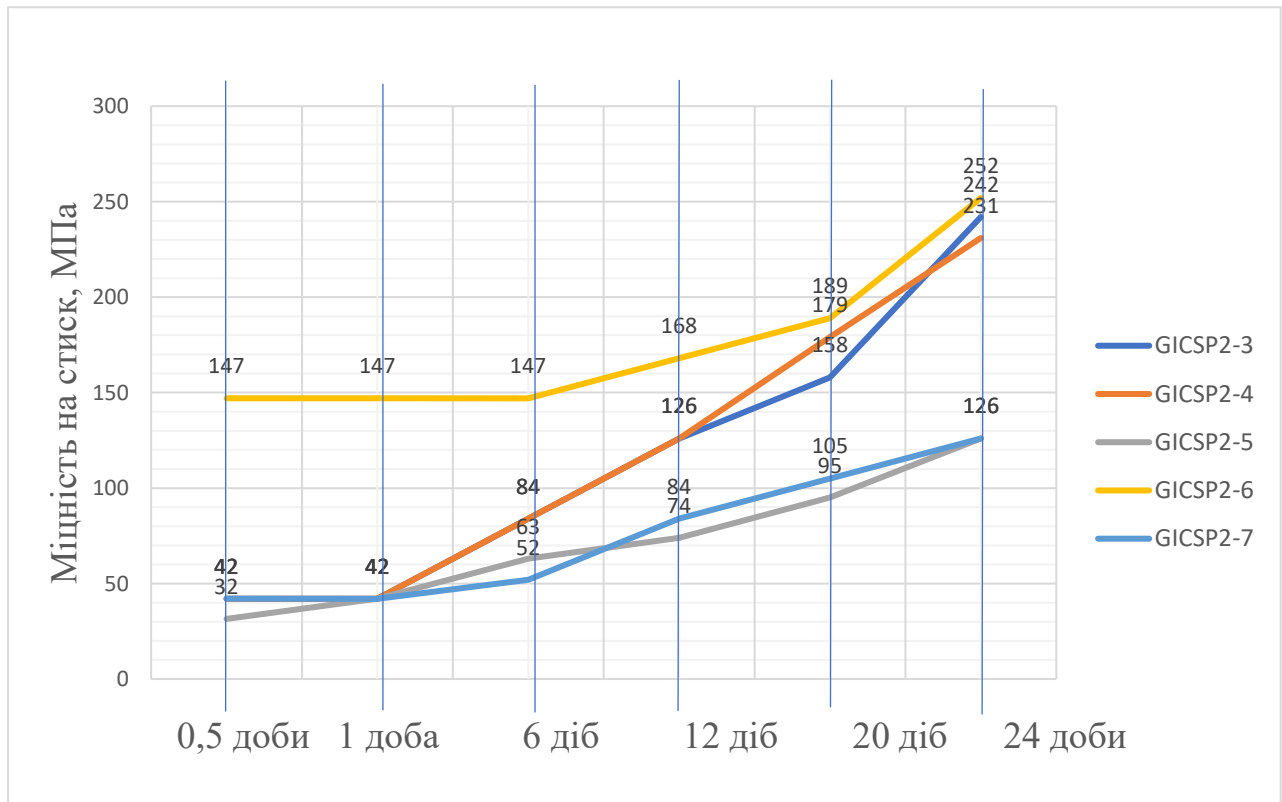


Рис. 4.7. Міцність на стиск композитів складів GICSP2 3 – 7 в різний час твердіння.

Таблиця 4.24

Опис отриманих результатів випробувань границі міцності при стисненні для композитів на основі скла СП2.

Композит	Опис випробування границі міцності при стиску
GICSP2.3	Через 2 години після формування композит набув міцності 5 МПа, що свідчить про проходження полімеризації в зразку. На 0,5 та 1 добу злам гладкий, розламався на 4 частини, з 6 по 20 добу злам гладкий – 3 частини, 24 доба злам гладкий – 2 рівні частини.
GICSP2.4	Через 2 години після формування композит набув міцності 5 МПа, що свідчить про проходження полімеризації в зразку. На 0,5 та 1 добу злам гладкий, розламався на 4 частини, з 6 по 20 добу злам гладкий – 3 частини, 24 доба злам гладкий – 2 рівні частини.
GICSP2.5	Через 2 години після формування композит не набув міцності розлізся під час стиснення, що свідчить про повільне проходження або про відсутність полімеризації в зразку. З 0,5 по 6 добу зразок розкришився, з 12 по 20 добу злам гладкий – 3 частини, 24 доба злам гладкий – 2 рівні частини.
GICSP2.6	Через 2 години після формування композит набув міцності 5 МПа, що свідчить про проходження полімеризації в зразку. На 0,5 доби добу зразок покритися та розламався на 4 частини, з 1 по 6 добу злам гладкий – на 4 частини, з 12 по 20 добу злам гладкий – на 4 частини, 24 доба злам гладкий – 2 рівні частини.
GICSP2.7	Через 2 години після формування композит не набув міцності розлізся під час стиснення, що свідчить про повільне проходження або про відсутність полімеризації в зразку. З 0,5 по 6 добу зразок розкришився, з 12 по 20 добу злам гладкий – 3 частини, 24 доба злам гладкий – 2 рівні частини.

Порівнюючи графіки (рис. 4.6 та 4.7), можна сказати, що хімічний склад склопорошку СП2 є кращим, адже він показав вищі показники міцності ніж склопорошок СП1. Аналізуючи хімічні склади обох склопорошків, очевидно, що кращі результати пояснюються вмістом ВаО та  $Li_2O$ , які в свою чергу пом'якшують скло, що збільшує пружність композитів на їх основі.

Зразки випробуваних композитів показали високі показники границі міцності при стиску. Також, при визначенні міцності зразків було визначено характер їх руйнування, що є важливим при експлуатації та заміні пломбувального матеріалу. Майже всі зразки, окрім GICSP1.5, GICSP2.5 та GICSP2.7, при руйнуванні давали чіткий гладкий злам. Отже, їх можна використовувати як склоіономерний цемент для різних класів використання.

#### 4.4.3. Визначення мінералоутворення на поверхні СІЦ

Визначення мінералів на поверхні скла виконували згідно методики 2.3.7. Виконані мікрофотографії зразків, за 0,6 год; 6 діб та 24 доби після замішування, зображено нижче.

На рисунку 4.8. спостерігаються голчасті утворення на поверхні зразку при збільшенні в 2000 разів, найбільші утворення мають розмір 9,2 мкм, що свідчить про вміст непрореагованих зерен скло порошку. Найменші утворення мають розмір 2,2 мкм і округлу форму, що свідчить про початок процесу полімеризації, так звана стадія ініціалізації полімерної складової.

Для підтвердження процесу полімеризації виконано збільшення ділянки де розташовано найбільше скупчення найменших зерен (рис. 4.9.).

Вимірявши розміри лише округлих частинок, можна стверджувати, що процес полімеризації проходить швидко. Адже між зернами від 0,5 мкм до 2 мкм, знаходиться субстанція, що відповідає гелеутворенню гідролізованого скляного порошку.

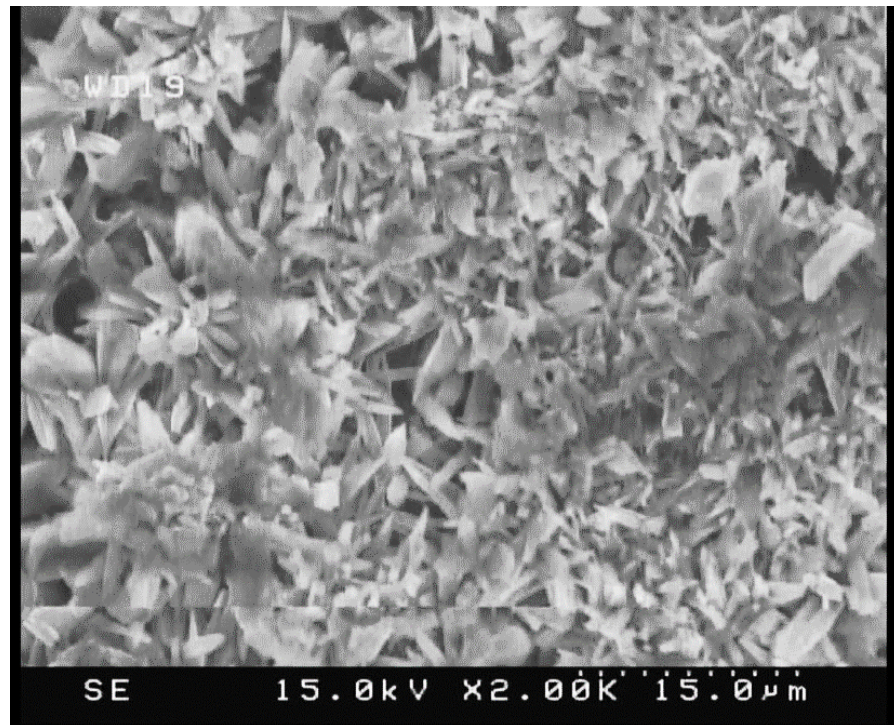


Рис. 4.8. Структура поверхні склоіономерного цементу GICSP2.6 через 0,6 години після замішування (x 2000).

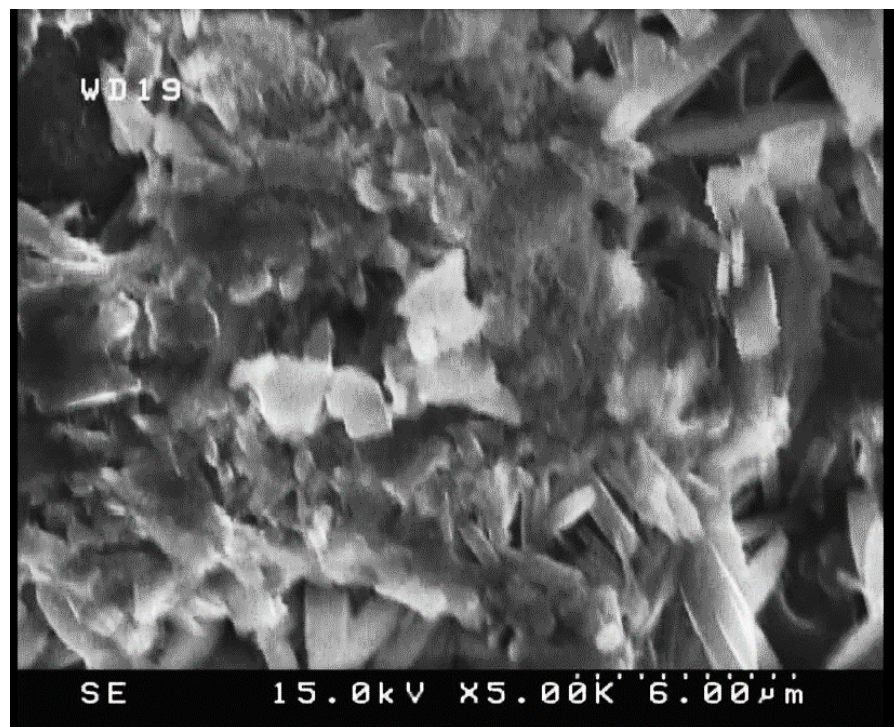


Рис. 4.9. Структура поверхні склоіономерного цементу GICSP2.6 через 0,6 години після замішування (x 5000).



На мікрофотографіях зроблених на 6 добу після замішування спостерігається велика кількість маленьких до 2,3 мкм округлих частинок і 3 голчастих частинки розмірами 9,2 мкм; 4,6 мкм; та 4мкм (рис. 4.10 та 4.11.).

Отже, швидше за все, має місце обростання поверхні зразка у полімерному ланцюзі де відбувається часткове заміщення і вивільнення кальцій силікатної складової (Ca Si). Можна стверджувати, що відбувається обростання непрореагованих зерен скла апатитовими мінералами, через згладження голчастих зерен.

Мікрофотографії отримані через 24 доби після замішування узгоджуються з твердженням про заміщення і вивільнення кальцій силікатною складовою та обростанням непрореагованого скла апатитовими мінералами. Адже, на поверхні зразка при збільшенні в 2 тис разів не проглядаються окремі зерна, а видно суцільну структуру з легким рельєфом.

При збільшенні в 5000 разів, можна стверджувати, що поверхня зразка схожа на поверхню дентину. Утворені мікропори на поверхні зразків (0,2 – 0,6 мкм) відповідають за стадію обриву ланцюга полімеризації з рекомбінацією та диспропорціонуванням ланцюгів на основі твердої полімеризації, яка в свою чергу відповідає за заповнення порожнин між мінералами.

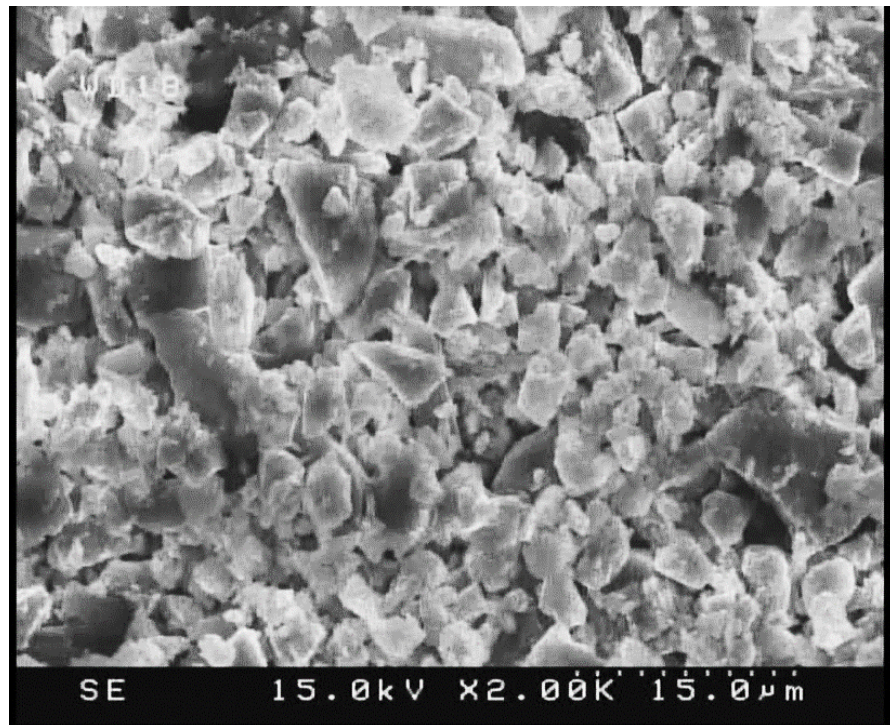


Рис. 4.10. Структура поверхні склоіономерного цементу GICSP2.6 через 6 днів після замішування (x2000).

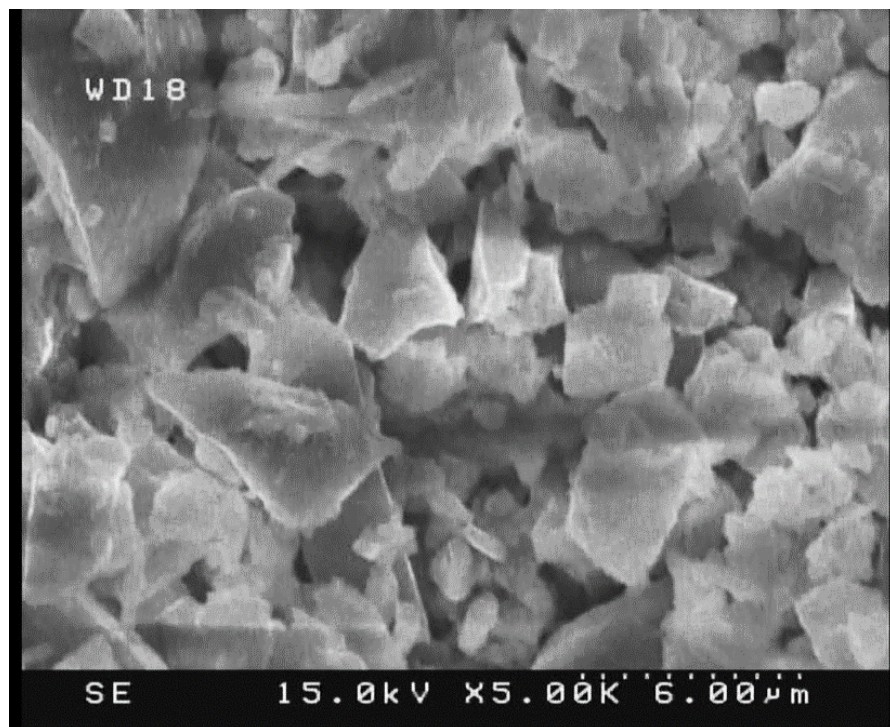


Рис. 4.11. Структура поверхні склоіономерного цементу GICSP2.6 через 6 днів після замішування (x 5000).

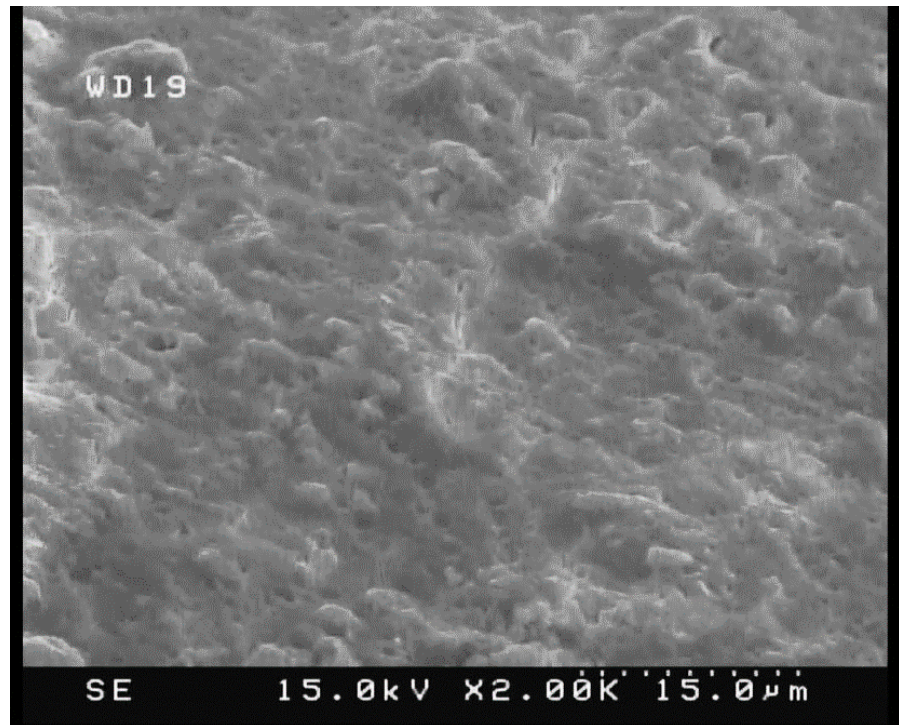


Рис. 4.13. Структура поверхні склоіономерного цементу GICSP2.6 через 24 доби після замішування (x 2000).

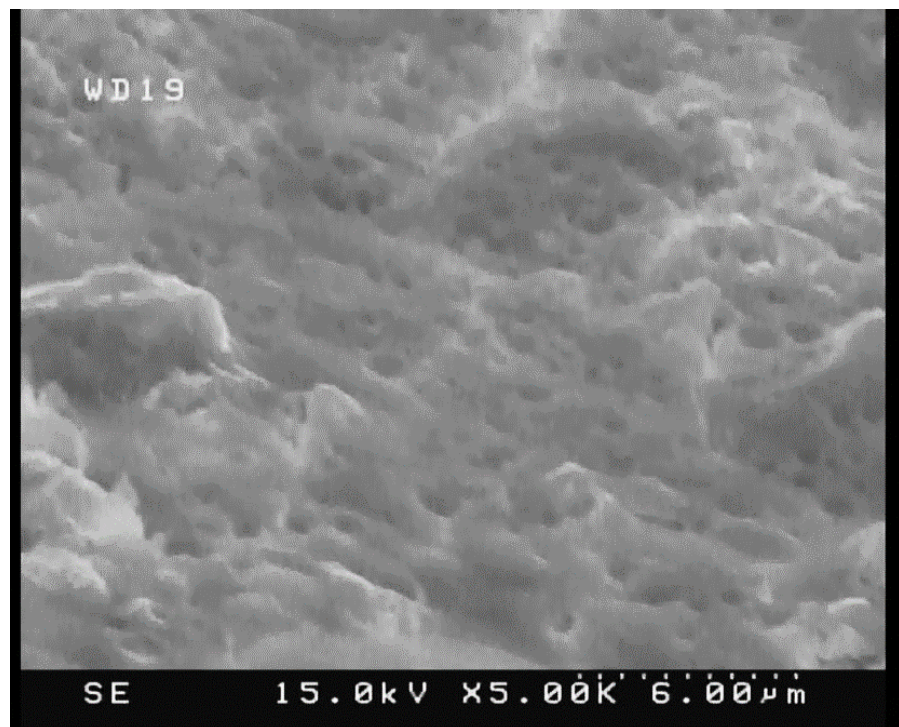


Рис. 4.14. Структура поверхні склоіономерного цементу GICSP2.6 через 24 доби після замішування (x 5000).

На основі детального аналізу отриманих мікрофотографій, можна зробити висновок, що зразок композиту відповідає класу «склоіономерний цемент» і процеси тверднення та полімеризації проходять повністю по всьому об'ємі зразка.

4.4.4. Визначення відповідності ТКЛР склоіономерного цементу до ТКЛР дентину.

Визначення видовження зразка в залежності від температури виконували згідно методики 2.3.2. Дослідження проводили для склоіономерних цементів зі співвідношенням порошок :рідина (CLP 6) 1:1,5 на 24 добу після замішування. На основі отриманих результатів побудовані графіки зміни ТКЛР для СЦ в залежності від хімічного складу скляного порошку рис 4.15, 4.16.

Варто зазначити, що ТКЛР всіх дослідних зразків знаходиться в межах значень ТКЛР для дентину, який становить  $32\ 98 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup>.

Проаналізувавши значення ТКЛ (рис.4.15) і складу скляного порошку (приведені в розділі 3), можна стверджувати що найнижчими показниками видовження володіють цементи системи  $\text{SiO}_2\ \text{Al}_2\text{O}_3\ \text{Nb}_2\text{O}_5\ \text{CaO}$ . Дещо вищими показники показала система  $\text{SiO}_2\ \text{Al}_2\text{O}_3\ \text{Nb}_2\text{O}_5\ \text{CaO}\ \text{MgO}$ . В значній мірі, майже вдвійчі, підвищила свій показник система якої була модифікована іонами F і оксидами Mg, Na та K.

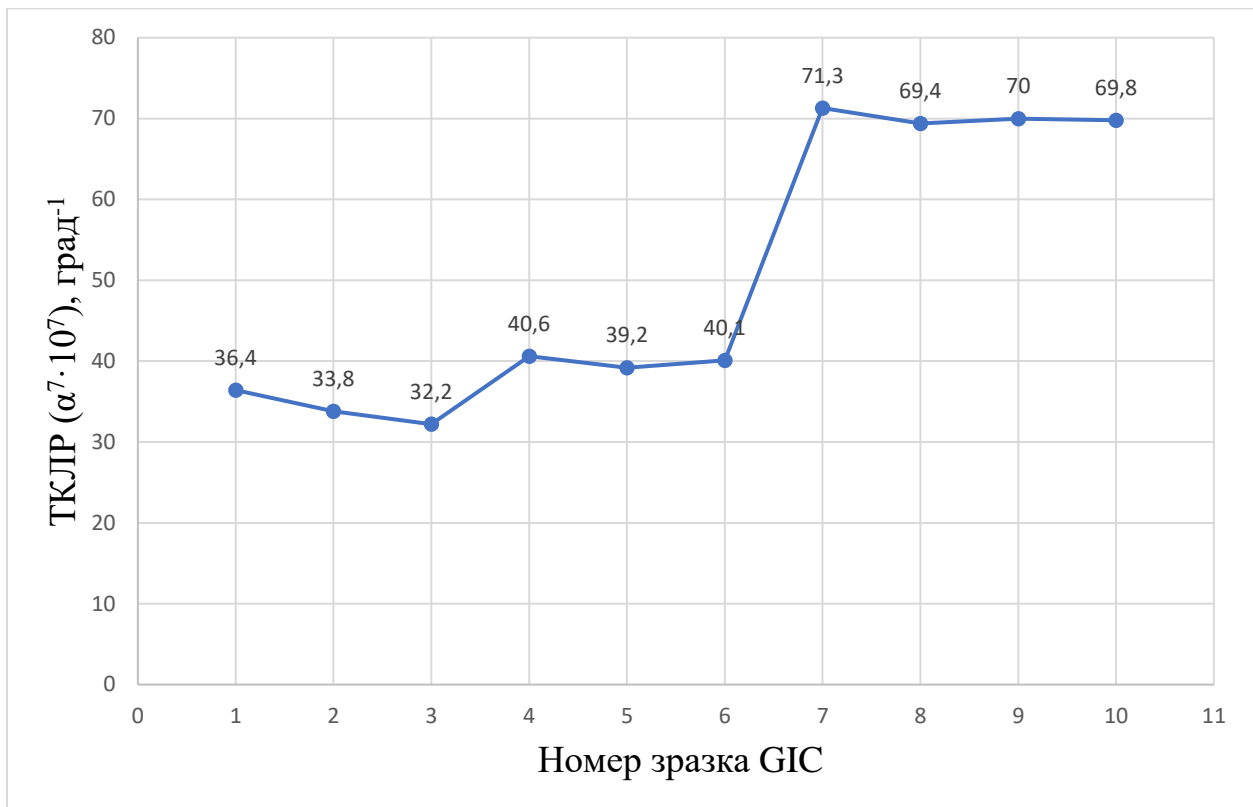


Рис. 4.15. Зміна температурного коефіцієнту лінійного розширення композитного матеріалу в залежності від хімічного складу (високотемпературний синтез)

Зниження значень ТКЛР цементів досягнуто в результаті зміцнення їх структури утвореними мінералами, що використовувались для модифікації, а також, зниження температури синтезу скла.

Також, порівнюючи значення видовження на рис. 4.15., можна визначити вплив  $Nb_2O_5$  у скляному порошку на показник ТКЛР для композитів. Так, для досліджуваного зразка GIC3.6., який містив 24 мол.%  $Nb_2O_5$  це значення найнижче в порівнянні з зразком GIC1.6., який містив 8,8 мол. %. Отже, високий вміст ніобій оксиду в скляному порошку зменшує ТКЛР склоіономерного цементу.

Аналізуючи значення видовження на рис. 4.16. для досліджуваних зразків (GICSP1.6. GICSP8.6.) можна встановити, що для зразків GICSP1.6. та GICSP2.6. в склад скляного порошку до яких не входять  $Al_2O_3$  та  $Nb_2O_5$  мають високий показник видовження.

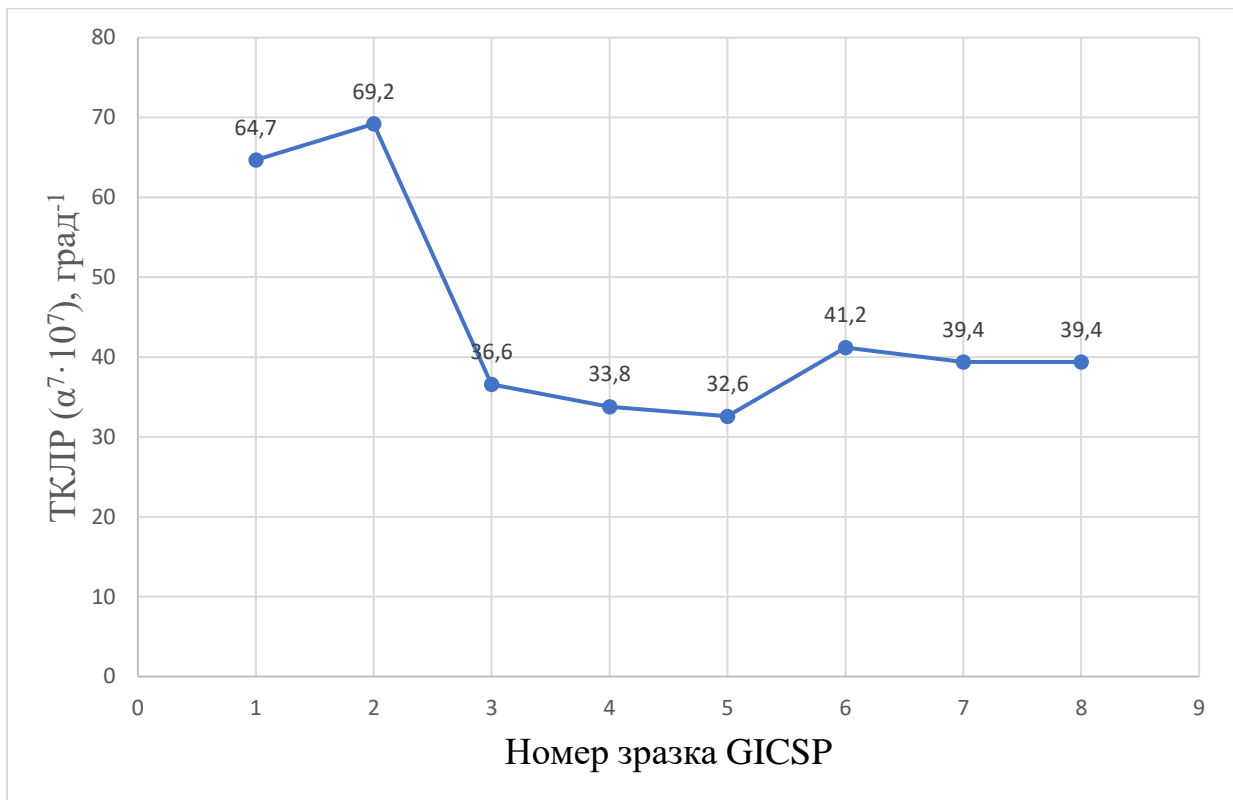


Рис. 4.16. Графік зміни температурного коефіцієнту лінійного розширення композитного матеріалу в залежності від хімічного складу (золь-гель синтез)

Проаналізувавши обидва графіка (рис. 4.15. та 4.16.) можна зробити такі висновки:

- 1) на показники видовження для склоіономерних цементів не впливає спосіб синтезу скляних порошоків;
- 2) зниження значень ТКЛР для склоіономерного цементу в порівнянні з цими значеннями для скла (рис. 3.3.,3.6.), що використовуються для їх замішування пояснюється полімерною складовою, яка втамовує інтенсивність руху частинок і забезпечує невелике зростання середніх відстаней між ними. Також, зниження ТКЛР забезпечують мінерали, що утворились по всьому об'ємі зразка, які поглинають температуру зменшуючи ентропію між частинками згідно другого закону термодинаміки.

#### 4.5. Висновки до розділу приготування склоіономерних цементів

1. Розроблено технологічні схеми приготування склопорошку.

2. Проведено розрахунок вмісту полімерних кислот, згідно яких приготовано розчини кополімерів.
3. Приготовано склоіономерні на основі одержаних кополімерів та склопорошків отриманих золь–гель і високотемпературним синтезами.
4. Виконано опис процесу набування міцності для зразків СЦ.
5. Визначено властивість водостійкості склоіономерного цементу, результати якої підтверджено мікрофотографіями.
6. Встановлено, що зразки СЦ не взаємодіють з розчином SBF.
7. Виконано випробування зразків на міцність при стисненні та встановлено, що вміст ВаО та Li<sub>2</sub>O пом'якшують скло в результаті чого збільшують пружність зразків.
8. Визначено, що ТКЛР зразків композиту знаходиться в межах значень ТКЛР дентину, а отже такий матеріал може використовуватись для пломбування каріозних порожнин усіх типів.
9. Встановлено, що кополімерний розчинник зменшує значення ТКЛР за рахунок зменшення інтенсивності коливання частинок при нагріванні.
10. На підставі отриманих результатів, обрано оптимальні співвідношення порошок : рідина, які становлять 1 :1 та 1 :1,5 відповідно.

## ВИСНОВКИ

1. Розроблено дві серії ніобійвмісних складів скла з різницею взаємозамінною модифікаторів.
2. Експериментально встановлено, що із збільшенням вмісту  $Nb_2O_5$  в склі підвищується температура варіння, зростає густина, мікротвердість, проте зменшується ТКЛР.
3. На підставі отриманих результатів ДТА можна стверджувати, що більшість складів синтезованого скла характеризуються низькою кристалізаційною здатністю. В основному ця залежність визначається вмістом  $CaO$  на  $MgO$ . Присутність в склі лужних оксидів та іонів  $F$  зсуває область кристалізації в зону вищих температур.
4. Розроблено технологічні параметри приготування прекурсорів для введення в склад розчинів  $SiO_2$  та  $Nb_2O_5$ . Встановлено, що для гідролізу етилсилікату оптимальний вміст кислотного каталізатора  $HNO_3$  повинен становити 0.4-0.6% з температурою  $25^\circ C$ . Для розчинення нібію хлориду оптимальною є комбінація з двох розчинників ацетону та ізопропілового спирту у співвідношенні 1 : 1.
5. Виконано випробування зразків на міцність при стисненні та встановлено, що вміст  $BaO$  та  $Li_2O$  пом'якшують скло в результаті чого збільшують пружність зразків.
6. Обрано оптимальні співвідношення порошок : рідина, які становлять 1 : 1 та 1 : 1,5 відповідно.
7. Встановлено, що всі серії синтезовано скла можна використовувати щоб одержати склоіономерні цементы для різних класів використання.



**СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ**

1. Vakhula YA. I., Tupis' I. M., PERSPECTIVE DIRECTIONS OF APPLICATION OF GLASS IN MEDICINE. REVIEW, m. L'viv, v - vo. Natsional'nyy universytet «L'vivs'ka politekhnik» , naukovyy zhurnal «Khimiya, tekhnolohiya rechovyn ta yikh zastosuvannya» №2(2) 2019., p. 73 - 77. <https://doi.org/10.23939/ctas2019.02.073>
2. Mykytyuk O. Yu., Olar O. I (2014). Glass and crystals in medicine. Bulletin of Problems of Biology and Medicine, №1 (106) 2014, p. 45-48. <https://vpbm.com.ua/ua/vpbm-2014-01/5595>
3. Vakhula Ya. I., Zubachyk V. M., Petryshyn O. A., Lutsyuk I. V., Tupis I. M., Gavryshkevych Ya. I., SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NIOBIUM-CONTAINING SILICATE GLASS, m. L'viv, v - vo. Natsional'nyy universytet «L'vivs'ka politekhnik» , naukovyy zhurnal «Khimiya, tekhnolohiya rechovyn ta yikh zastosuvannya» №1(3) 2020., p. 45 - 49. <https://doi.org/10.23939/ctas2020.01.045>
4. . Diophode N. D., Huang T., Leu M. C. (eds.). (2011). Freeze Extrusion Fabrication of 13-93 Bioactive Glass Scaffolds for Bone Repair. J. Matl's. Sci. Mater. Med.. - Vol. 22, Iss. 3. - P. 515-523.
5. Glass & Medicine / L. L. Hench, D. E. Day, W. Holand [et al.] // Intl. Jour. Applied Glass. – 2010. – Vol 1, Iss. 1. – P. 104-117.
6. Fesenko O. I, Savvova O. V, Babich O. V. (2018). Abstracts of the International Scientific and Technical Conference "Physicochemical Problems of Biotechnology of Refractory Non-Metallic and Silicate Materials. Dnipro, с–100–101.
7. Bruyere O. Effects of strontium ranelat on spinal osteoarthritis progression / O. Bruyere, D. Delferriere, C. Roux // Ann. Rheum. Dis. – 2008. – Vol. 67. – P. 335–339.
8. . Schultz S. Nanotechnology breakthrough could dramatically improve medical tests / S. Schultz // Princeton University School of Engineering and Applied Science official site. – Posted May 31, 2012. – [Електронний ресурс]. – Режим

доступу: URL: <http://www.princeton.edu/engineering/news/archive/?id=7609>.

9. Ju A. Shattering records: Thinnest glass in Guinness book / A. Ju // Cornell Chronicle. – Published Online Sept. 12, 2013. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL <http://www.news.cornell.edu/stories/2013/09/shattering-records-thinnest-glass-guinness-book>.
10. Direct Imaging of a Two-Dimensional Silica Glass on Graphene / P. Y. Huang, S. Kurasch, A. Srivastava [et al.] // Nano Lett. – 2012. – Vol. 12 (2). – P. 1081–1086.
11. Maas MB, Maybery GHC, Perold WJ, Neveling DP, Dicks LMT. Borosilicate Glass Fiber-Optic Biosensor for the Detection of Escherichia coli. Curr Microbiol. 2018 Feb;75(2):150-155. doi: 10.1007/s00284-017-1359-y. Epub 2017 Oct 24. PMID: 29063970.
12. Li L, Huang Y, Qin J, Honiball JR, Wen D, Xie X, Shi Z, Cui X, Li B. Development of a borosilicate bioactive glass scaffold incorporating calcitonin gene-related peptide for tissue engineering. Biomater Adv. 2022 Jul;138:212949. doi: [10.1016/j.bioadv.2022.212949](https://doi.org/10.1016/j.bioadv.2022.212949). Epub 2022 May 25. PMID: [35913241](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/35913241/).
13. Liang T, Wu J, Li F, Huang Z, Pi Y, Miao G, Ren W, Liu T, Jiang Q, Guo L. Drug-loading three-dimensional scaffolds based on hydroxyapatite-sodium alginate for bone regeneration. J Biomed Mater Res A. 2021 Feb;109(2):219-231. doi: [10.1002/jbm.a.37018](https://doi.org/10.1002/jbm.a.37018). Epub 2020 Jun 17. PMID: [32490561](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32490561/).
14. Jin X, Han D, Tao J, Huang Y, Zhou Z, Zhang Z, Qi X, Jia W. Dimethyloxallyl Glycine-Incorporated Borosilicate Bioactive Glass Scaffolds for Improving Angiogenesis and Osteogenesis in Critical-Sized Calvarial Defects. Curr Drug Deliv. 2019;16(6):565-576. doi: [10.2174/1567201816666190611105205](https://doi.org/10.2174/1567201816666190611105205). PMID: [31198114](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/31198114/).
15. RAJENDRAN, Naresh Kumar, et al. A review on nanoparticle based treatment for wound healing. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 2018, 44: 421-430.

16. G. N. Greaves, S. Sen, Inorganic glasses, glass-forming liquids and amorphizing solids. *Adv. Phys.* 56, 1–166 (2007).
17. Р. А. Шмиг, В. М. Боярчук, І. М. Добрянський, В. М. Барабаш ; за заг. ред. Р. А. Шмига. Термінологічний словник-довідник з будівництва та архітектури .,— Львів, 2010. — С. 171. — [ISBN 978-966-7407-83-4](#)
18. Gambling, W. A., «The Rise and Rise of Optical Fibers», *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics*, Vol. 6, No. 6, pp. 1084-1093, Nov./Dec. 2000
19. Hench, LL The story of Bioglass (англ.) // *Journal of Materials Science in Medicine*. - 2006. - December (vol. 17, no. 11). -P. 967-978. -[doi:10.1007 / s10856-006-0432-z](#). -[PMID 17122907](#)
20. Elisa Fiume, Jacopo Barberi, Enrica Verné and Francesco Baino. Bioactive Glasses: From Parent 45S5 Composition to Scaffold-Assisted Tissue-Healing Therapies// *Journal of Functional Biomaterials*. - 2018. - № 24 (16 березня). - [doi:10.3390 / jfb9010024](#)
21. Denon dental. (2016). Ресурс: <http://www.denondental.com/overfibers>.
22. Фесенко О. І., Саввова О. В., Бабіч О. В.. (2018). Тези міжнародної науково–технічної конференції «Фізико–хімічні проблеми біотехнології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів. Дніпро, с–100–101.
23. Hadeed A, Werntz RL, Varacallo M. External Fixation Principles and Overview. 2023 Aug 4. In: StatPearls [Internet]. Treasure Island (FL): StatPearls Publishing; 2023 Jan–. [PMID: 31613474](#).
24. Donly KJ, Ellis RK. Glass inserts. A new dimension in restorative dentistry. *Am J Dent*. 1989 Feb;2(1):21-4. [PMID: 2597370](#).
25. Simon T, Nwabueze I, Oueis H, Stenger J. Space maintenance in the primary and mixed dentitions. *J Mich Dent Assoc*. 2012 Jan;94(1):38-40. [PMID: 22439522](#).
26. Maruyama T, Koh N, Hino T, Miyauchi S. Clinical use of a new castable glass ceramic material. *Int J Prosthodont*. 1991 Mar-Apr;4(2):138-46. [PMID: 1781875](#).

27. Hino T. [A mechanical study on new ceramic crowns and bridges for clinical use]. Osaka Daigaku Shigaku Zasshi. 1990 Jun;35(1):240-67. Japanese. [PMID: 2135407](#).
28. Dias AGA, Magno MB, Delbem ACB, Cunha RF, Maia LC, Pessan JP. Clinical performance of glass ionomer cement and composite resin in Class II restorations in primary teeth: A systematic review and meta-analysis. J Dent. 2018 Jun;73:1-13. [doi: 10.1016/j.jdent.2018.04.004](#). Epub 2018 Apr 9. [PMID: 29649506](#).
29. Wawrzyńczak A, Kłós J, Nowak I, Czarnecka B. Surface Studies on Glass Powders Used in Commercial Glass-Ionomer Dental Cements. Molecules. 2021 Aug 31;26(17):5279. [doi: 10.3390/molecules26175279](#). [PMID: 34500713](#); [PMCID: PMC8433982](#).
30. Sidhu, S.K.; Nicholson, J.W. A Review of Glass-Ionomer Cements for Clinical Dentistry. J. Funct. Biomater. 2016, 7, 16. <https://doi.org/10.3390/jfb7030016>
31. McLean, J.W.; Nicholson, J.W.; Wilson, A.D. Guest Editorial: Proposed nomenclature for glass-ionomer dental cements and related materials. Quintessence Int. 1994, 25, 587–589.
32. Fareed, M.A.; Stamboulis, A. Nanoclay addition to conventional glass-ionomer cements: Influence on properties. Eur. Dent. J. 2014, 8, 456–463.
33. Л. Ф. Каськова. Особливості препарування твердих тканин зубів у дітей. Основні фізико-хімічні та біологічні властивості пломбувальних матеріалів, що застосовуються для пломбування каріозних порожнин та корневих каналів у дітей.
34. М. Д. Король. Матеріалознавство у терапевтичній стоматології частина 3.-Вінниця: Нова книга, 2008.-240с. [ISBN: 978-966-382-792-6](#)
35. Márcio José Bertolini, Regina Guenka Palma–Dibb, Maria Aparecida, Zaghete Rossano Gimenes. (2005). Evaluation of glass ionomer cements properties obtained from niobium silicate glasses prepared by chemical process. p – 466 – 471.

36. Brtolini M. J., Zaghete M. A., Gimenes R., Paiva– Santos C. O.. (2010). Characterization of amorphous niobium silicates powders synthesized by polymeric precursor method p – 3196 – 3199.
37. Пацкань Л. О..(n. d.). Пломбувальні матеріали. Класифікація.. Ресурс: [http://intranet.tdmu.edu.ua/data/kafedra/internal/stomat\\_ter/classes\\_stud/uk/stomat/ntn/2/07](http://intranet.tdmu.edu.ua/data/kafedra/internal/stomat_ter/classes_stud/uk/stomat/ntn/2/07).
38. Tegginmani VS, Goel B, Uppin V, Horatti P, Kumar LS, Nainani A. Comparison of antibacterial activity of glass-ionomer cement and amalgam in class two restorations by Streptococcus mutans count analysis at fixed intervals: an in vivo study. J Contemp Dent Pract. 2013 May 1;14(3):381-6. doi: 10.5005/jp-journals-10024-1332. PMID: 24171977.
39. Phillips R. W. (1991) Skinner's Science of Dental Materials. 11<sup>th</sup> Edition, W. B. Sanders Co., Philadelphia, 505-53.
40. Shi, K., Zhang, Y.; Zhang, J.; Xie, Z. Electrochemical properties of niobium coating for biomedical application. Coatings 2019, 9, 546, DOI: 10.3390/coatings9090546
41. Matsuno, H.; Yokoyama, A.; Watari, F.; Uo, M.; Kawasaki, T. Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium. Biomaterials 2001, 22, 1253– 1262, DOI: 10.1016/S0142-9612(00)00275-1
42. Wang, Chun Tsin and Sutulov, Alexander. "niobium processing". Encyclopedia Britannica, 19 Jun. 2017, <https://www.britannica.com/technology/niobium-processing>
43. S. R. Fliberg, Y. Silberberg, M. K. Oliver.,Appl. Phys. Lett., 1987, 51, 15, p 1135.
44. T. Cardinal, E. Farginand and G. le Flem., Non linear optical properties of some niobium (v) oxid glasses. Eur. J. Solids State Chem.,t,33, 1996, p. 597– 605.
45. B. Samuneve, St. Kralchev and V. Dimitrof, Structure and optical properties of niobium silicate glasses. Jornal of Non – Crystalline Soll 129 (1991) 54 – 63.

46. Souza, L., Lopes, J.H., Encarnaç o, D. et al. Comprehensive in vitro and in vivo studies of novel melt-derived Nb-substituted 45S5 bioglass reveal its enhanced bioactive properties for bone healing. *Sci Rep* 8, 12808 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-31114-0>
47. Hammami I, Gavinho SR, P dua AS, Lana MDC, Borges JP, Silva JC, S -Nogueira I, Jakka SK, Graa MPF. Extensive Investigation on the Effect of Niobium Insertion on the Physical and Biological Properties of 45S5 Bioactive Glass for Dental Implant. *Int J Mol Sci.* 2023 Mar 9;24(6):5244. [doi: 10.3390/ijms24065244](https://doi.org/10.3390/ijms24065244). PMID: 36982320; PMCID: PMC10049186.
48. Safavi MS, Walsh FC, Visai L, Khalil-Allafi J. Progress in Niobium Oxide-Containing Coatings for Biomedical Applications: A Critical Review. *ACS Omega.* 2022 Mar 11;7(11):9088-9107. [doi: 10.1021/acsomega.2c00440](https://doi.org/10.1021/acsomega.2c00440). PMID: 35356687; PMCID: PMC8944537.
49. Obata A, Takahashi Y, Miyajima T, Ueda K, Narushima T, Kasuga T. Effects of niobium ions released from calcium phosphate invert glasses containing Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on osteoblast-like cell functions. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2012 Oct 24;4(10):5684-90. [doi: 10.1021/am301614a](https://doi.org/10.1021/am301614a). Epub 2012 Oct 12. PMID: 23030517.
50. Мала г рнича енциклопедія, т. 1 / За редакцією В.С.Білецького. — Донецьк: Донбас, 2004. — 640 с. [ISBN 966-7804-14-3](https://doi.org/10.1038/s41598-018-31114-0)
51. Ящишин Й. М., Жеплинський Т. Б., Дяківський С. І. Технологія скла у трьох частинах: Ч.ІІ. Технологія скляної маси: Навчальний п дручник. — Льв в: Видавництво «Бескид Б т», 2004. — 250 с. — [ISBN 966-8450-08-6](https://doi.org/10.1038/s41598-018-31114-0)
52. Кріоліт / В. С. Білецький, В. І. Павлишин // Енциклопедія Сучасної України [Електронний ресурс] / Редкол.: І. М. Дзюба, А. І. Жуковський, М. Г. Железняк [та ін.] ; НАН України, НТШ. — К. : Інститут енциклопедичних досліджень НАН України, 2014. — Режим доступу: <https://esu.com.ua/article-2055>
53. CRC Handbook of Chemistry and Physics / D. R. Lide. — 86th. — Boca Raton (FL) : CRC Press, 2005. — 2656 p. — [ISBN 0-8493-0486-5](https://doi.org/10.1038/s41598-018-31114-0).

54. Encyclopedia of Pharmaceutical Technology, 2<sup>nd</sup> edn, vol. 3. New York, 2002
55. Japan Pharmaceutical Excipients Council. — Tokyo, 2004; Lewis R.J. Sax's dangerous Properties of Industrial Materials. — 11<sup>th</sup> edn. — NY, 2004
- 56.ГОСТу 3757-75 «Реактиви. Алюміній азотнокислий. ТУ»
57. ГОСТ 4209-77 «Реактиви. Магній хлористий бводний. ТУ»
58. Bettermann G. Phosphorus Compounds, Inorganic // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. — 6th. — Weinheim : Wiley-VCH, 2005. — P. 1-3. — DOI:10.1002/14356007.a19\_527
59. Гупало О. П., Тушницький О. П. Органічна хімія. Київ, 2010.
60. McCarron P. Stability of 5-aminolevulinic acid in non-aqueous gel and patch-type systems intended for topical application // J. Pharm. Sci. — 2005. — № 94;
61. Sidhu, S.K.; Nicholson, J.W. A Review of Glass-Ionomer Cements for Clinical Dentistry. J. Funct. Biomater. 2016, 7, 16. <https://doi.org/10.3390/jfb7030016>
62. Bertolini M., Zaghete M., Gimenes R., Paiva-Santos C.: Mater. Lett., 2005, 59, 3196. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.04.054>
63. Т. В. Zheplynskyu. FEATURES OF CHANGE OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES IN THE GLASS TRANSITION INTERVAL. Chemistry, Technology and Application of Substance. CTAS.2019; Volume 2, Number 2: 62-67 <https://doi.org/10.23939/ctas2019.02.062>
64. Lee S, Ueda K, Narushima T, Nakano T, Kasuga T. Preparation of orthophosphate glasses in the MgO-CaO-SiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system. Biomed Mater Eng. 2017;28(1):23-30. doi: 10.3233/BME-171652. PMID: 28269741.
65. Яцишин Й. М. Технологія скла у трьох частинах: Ч. 1. Фізика і хімія скла: Підручник. - Львів: Видавництво “Бескид Біт”, 2008. - 204 с. ISBN 966-8450-30-2
66. Lutsyuk I., Vakhula Ya.: Chem. Chem. Technol., 2018, 12, 386. <https://doi.org/10.23939/chcht12.03.386>
67. І. В. Луцюк, Я. І. Вахула, І. М. Тупісь, І. О. Іллючок. «Каталітична дія нітратної кислоти на гідроліз етилсилікату ЕТС-40». CHEMISTRY &

CHEMICAL TECHNOLOG. JCCT. 2021; Выпуск 15, Номер 4: сс. 475-478.

<https://doi.org/10.23939/chcht15.04.475>.

68. ISO 9917–1: Dental Water Based Cements ; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2021.
69. Ellis, J.; Wilson, A.D. Polyphosphonate cements: A new class of dental materials. *J. Mater. Sci. Lett.* 1990, 9, 1058–1060.