

Воссоздание эффекта флуоресценции в стоматологической керамике «Ультропалин»

С.А. Горбань, ст.н.с., заведующий межведомственной лабораторией химии высокотемпературных процессов

Е.А. Михалева, инженер-исследователь, Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАНУ

В.Н. Полтанов, н.с. межведомственной лабораторией химии высокотемпературных процессов

В.И. Степкин, к.ф.м.н., заведующий отделом керамики ООО «Джендентал-Украина»

В.П. Чувев, генеральный директор фирмы «ВладМиВа», д.т.н., академик АМТН РФ, вице-президент РоСИ, заведующий кафедрой «Медико-технических систем» БелГУ

В настоящее время, когда государство начинает активно проводить политику импортозамещения, очень важно предложить потребителю доступный в ценовом плане продукт, не уступающий (или даже превосходящий) по качеству ведущие зарубежные аналоги. Одним из таких продуктов является керамическая масса для металлокерамического протезирования «Ультропалин». Для имитации природной флуоресценции человеческих зубов в массе «Ультропалин» до недавнего времени использовался крайне дорогостоящий УФ пигмент импортного производства. Такие пигменты, являющиеся продуктами высоких технологий, выпускаются всего несколькими ведущими мировыми производителями (например, Honeywell). Высокую же стоимость этих пигментов определяют не только использование при их синтезе сверхчистых оксидов редкоземельных металлов, но и сложность технологии самого производства, а точнее наличие «ноу-хау». Целью работы коллектива авторов межведомственной лаборатории химии высокотемпературных процессов компаний «Владмива» и «Джендентал-Украина» была разработка и освоение производства собственного высокоэффективного УФ пигмента на основе соединения Y_2SiO_5 , легированного ионами Се и Tb. Результатом работы коллектива стала технология получения такого пигмента, характеристики и свойства которого и являются предметом рассмотрения настоящей статьи.

Введение

Требования, предъявляемые к современной стоматологической керамике, помимо высоких химико-физических показателей, включают в себя также значительный эстетический компонент. То есть помимо таких свойств, как прочность, химическая инертность, адгезия к металлу и т.п., обеспечивающих собственно функциональную пригодность материала, стоматологическая керамика должна удовлетворять и высоким эстетическим запросам

современного пациента. Это означает, что все характеристические особенности соседних (собственных) зубов пациента должны быть воспроизведены на протезе с помощью соответствующих разновидностей керамической массы, входящих в ее комплект. Примеры воссоздания различных характеристических особенностей зубов на протезах с использованием компонентов керамической массы «Ультропалин» приведены на Рис. 1–4.



Рис. 1, 2. Характеристические особенности зуба (цвет, прозрачно-опаловый режущий край, мамелоны, пигментные пятна), воспроизведенные в протезе с помощью компонентов металлокерамической системы «Ультропалин»



Рис. 3, 4. Характеристические особенности зуба (цвет, возрастная прозрачность режущего края и возрастная стираемость), воспроизведенные в мостовидных протезах с помощью компонентов металлокерамической системы «Ультропалин»

Наряду с такими эстетическими характеристиками, как цветовая гамма, прозрачность, полупрозрачность, opakовость и опалесценция, в эстетическом восприятии зубов серьезную роль играет такой эффект, как флуоресценция. В общем смысле, флуоресценция это излучение света веществом при облучении его электромагнитным излучением соответствующей длины волны. Органический компонент дентина и эмали человеческих зубов обладает способностью, поглощая УФ излучение, ре-излучать видимый свет довольно широкого спектрального диапазона, визуально воспринимаемый, как голубовато-белый. Ряд исследователей изучал флуоресценцию дентина и эмали человеческих зубов [2–14]. Ими было определено, что спектр поглощения дентина (возбуждения флуоресценции) имел максимумы при 300, 325, 380 и 410 нм с соответствующими максимумами эмиссии при 350, 400, 450 и 520 нм. Пики возбуждения флуоресценции человеческой эмали регистрировались при 285 и 330 нм с соответствующими максимумами эмиссии при 360 и 410 нм.

Типичная спектрограмма флуоресценции свежеекстрагированного фронтального человеческого зуба в коронковой части, полученная авторами данной статьи при облучении его УФ излучением с длиной волны 360 нм, приведена на Рис. 5.

Почему производители современных керамических масс идут на удорожание и стремятся имитировать эффект флуоресценции в своей продукции? Очевидным представляется тот факт, что современному человеку, особенно молодому, приходится бывать в местах с искусственным УФ освещением (бары, дискотеки, концертные залы, кегельбаны и т.п.). При этом визуальное различие флуоресцирующих натуральных зубов и не флуоресцирующих керамических протезов может привести к весьма неприятному дискомфорту у пациентов, попавших в такие условия. Другим фактором является то, что в естественном дневном (а особенно в прямом солнечном) свете всегда присутствует УФ составляющая, и флуоресценция в видимом диапазоне вносит определенный вклад в общее восприятие цветовой картины зуба. Так, авторами [6] было установлено, что флуоресценция дентина и эмали влияют на восприятие белизны человеческих зубов.

В прошлом предлагались различные варианты решения проблемы флуоресценции в стоматологической керамике. В частности предлагалось использовать флуоресценцию оксида урана. Эта идея оказалась неостребованной, поскольку оксид урана обладает определенной радиоактивностью, и, кроме того, в спектре его флуоресценции доминируют желтоватые и желтовато-зеленоватые цвета, что отличает его от спектральных характеристик флуоресценции натуральных зубов.

Одним из наилучших путей решения этой проблемы в настоящее время представляется синтез УФ пигментов на основе силиката иттрия. Силикат иттрия является изоморфным моноклинным редкоземельным оксиортосиликатом $RE_2(SiO_4)O$, который кристаллизуется в двух фазах, именуемых X_1 и X_2 . Фаза X_1 кристаллизуется, образуя пространственную группу $P2_1/c$, а X_2 – пространственную группу $C2/c$. Фаза X_1 является низкотемпературной и появляется при температурах около 1190 °С, в то время, как высокотемпературная фаза X_2 образуется при температурах существенно превышающих 1190 °С [15,16]. Поскольку температуры спекания стоматологической керамики, как правило, не превышают 1000 °С, то УФ пигмент на основе силиката иттрия, смешанный с керамикой, будет оставаться стабильным с неизменным уровнем флуоресценции даже в случае многократных процессов спекания.

Для получения флуоресценции заданного спектра в кристаллическую решетку силиката иттрия вводят иттрий-замещающие, легирующие добавки (Eu_3^+ , Ce_3^+ , Tb_3^+ , Sc_3^+ , La_3^+ , Gd_3^+ , Lu_3^+ , и др.) [17]. Для создания эффекта флуоресценции в стоматологической керамике наиболее часто используются добавки Ce_3^+ и Tb_3^+ .

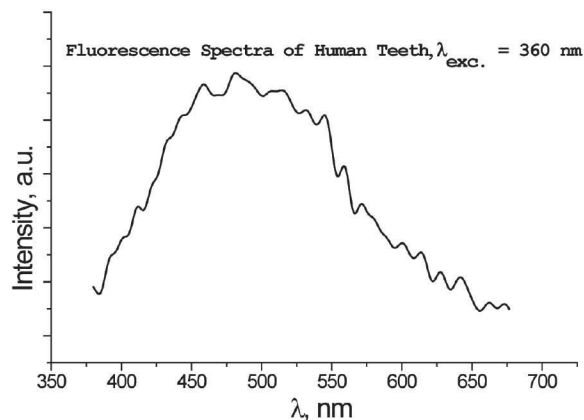


Рис. 5. Спектрограмма флуоресценции свежеекстрагированного фронтального человеческого зуба

Результаты и обсуждение

В качестве цели разработки был выбран УФ пигмент на основе силиката иттрия с легирующими добавками Ce_3^+ и Tb_3^+ . Синтезированный образец этого пигмента, показавший максимальную яркость флуоресценции и получивший рабочее название UVWB-03, использовался, как рабочий материал для исследований. Для сравнительной базы был выбран один из имеющихся на рынке, наиболее ярких УФ пигментов, предназначенный производителем для имитации флуоресценции натуральных зубов (в дальнейшем МА – Market Analog). Исследование фазового состава двух образцов с помощью метода рентгеновской дифракции показало полное совпадение кристаллических фаз материалов – положения пиков на дифрактограммах практически не различались (Рис. 6).

Идентификация полученного соединения производилась путем сравнения кривых рентгеновской дифракции образца UVWB-03 и образца, содержащего силикат иттрия Y_2SiO_5 . Дифрактограмма последнего была приведена в литературе [18]. Сопоставление кривых рентгеновской дифракции показано на Рис. 7. Исходя из сравнения кривых, можно утверждать, что основной кристаллической фазой полученного авторами УФ пигмента UVWB-03 действительно является силикат иттрия Y_2SiO_5 .

Размер и форма частиц двух люминофоров контролировалась в спомощью растрового электронного микроскопа в режиме катодолюминесценции. Из приведенных ниже микрофотографий на Рис. 8 и 9 можно сделать вывод, что частицы обоих люминофоров обладают схожей морфологией поверхности. При этом светимость люминофора UVWB-03 в режиме катодолюминесценции несколько выше, чем МА.

Сравнительный анализ показывает, что порошок люминофора UVWB-03 является более мелкодисперсным. Его удельная поверхность составляет 2233 м²/кг в то время, как удельная поверхность порошка МА всего 640 м²/кг. С точки зрения применения пигментов для создания флуоресценции в стоматологической керамике это является преимуществом, поскольку позволяет получить более гомогенное распределение частиц УФ пигмента в массе керамики.

Спектральные характеристики двух люминофоров, а также интенсивность флуоресценции изучалась с помощью спектрометра при возбуждении флуоресценции ультрафиолетовым излучением с длиной волны $\lambda_{exc.} = 360$ нм.

Как можно видеть из приведенных кривых, при незначительном различии спектральных максимумов флуоресценции (438 и 422 нм) ее интенсивность у люминофора UVWB-03 выше примерно на 18%. Это является несомненным преимуществом данного люминофора, поскольку позволяет достичь требуемого уровня флуоресценции, используя меньшее его количество. Уменьшение количества вводимого

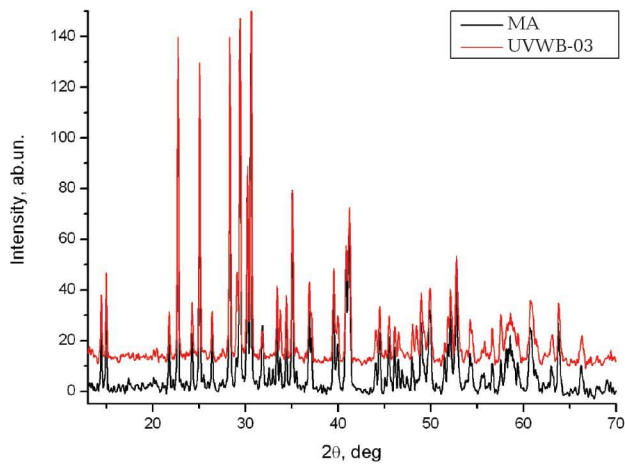


Рис. 6. Кривые рентгеновской дифракции образцов МА и UVWB-03

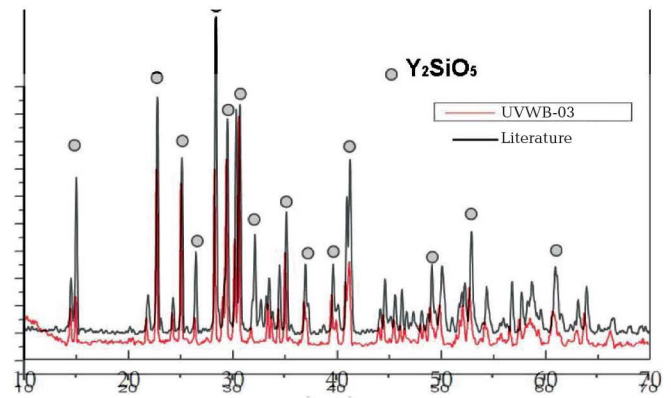


Рис. 7. Кривые рентгеновской дифракции образцов UVWB-03 и Y2SiO5

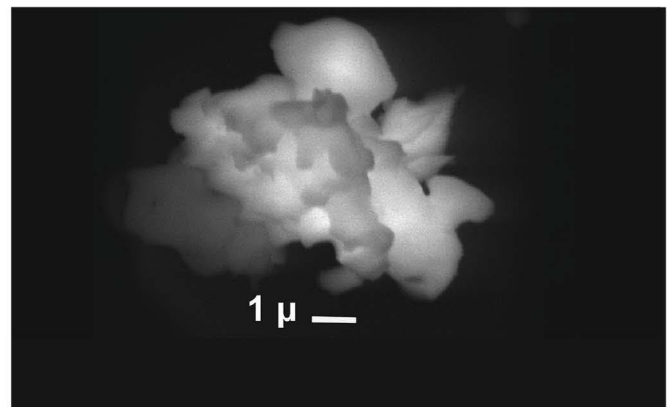
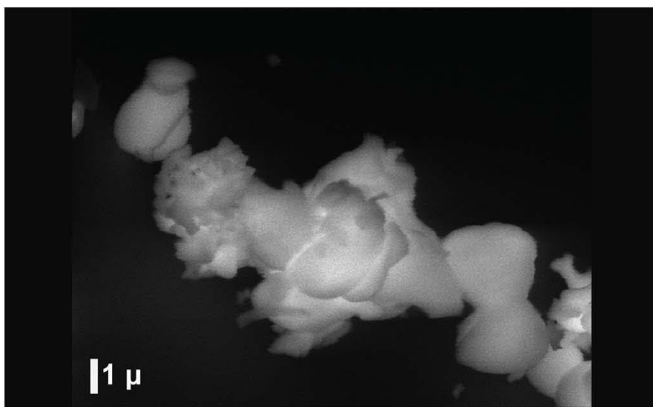


Рис. 8, 9. Микрофотография частицы люминофора МА Микрофотография частицы люминофора UVWB-03

Гранулометрический анализ порошков двух люминофоров приведен ниже на Рисунок 10 и 11.

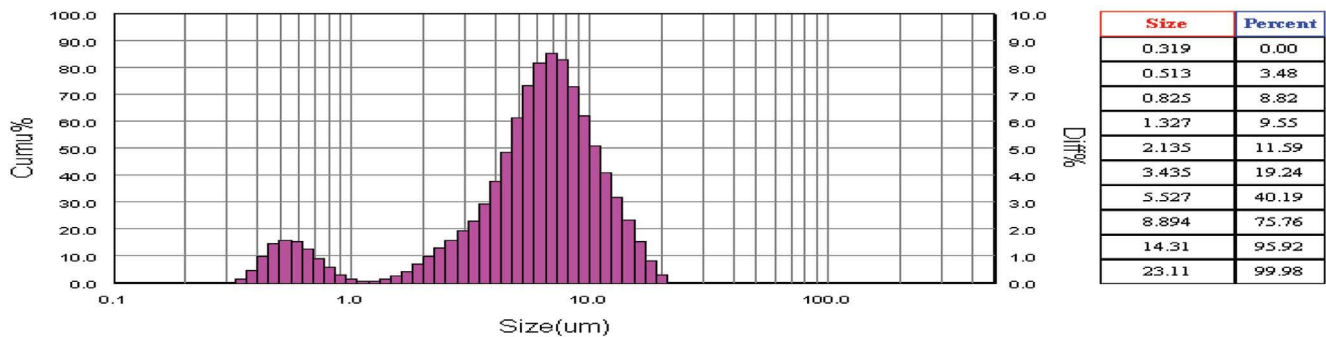


Рис. 10. Распределение по размерам частиц люминофора МА

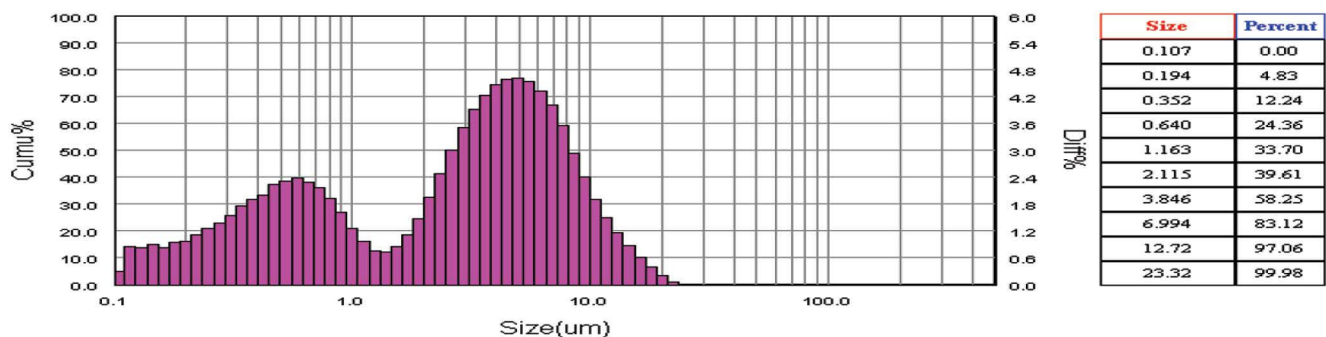


Рис. 11. Распределение по размерам частиц люминофора UVWB-03

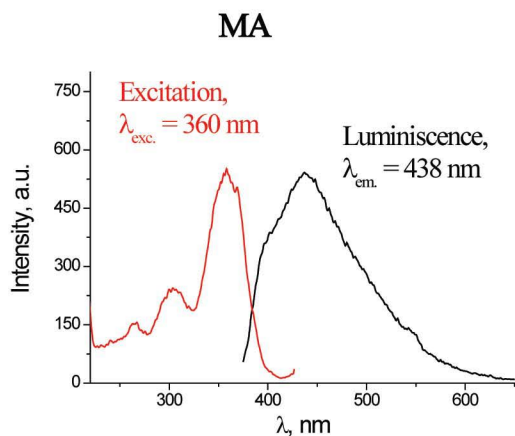


Рис. 12. Спектр флуоресценции люминофора МА

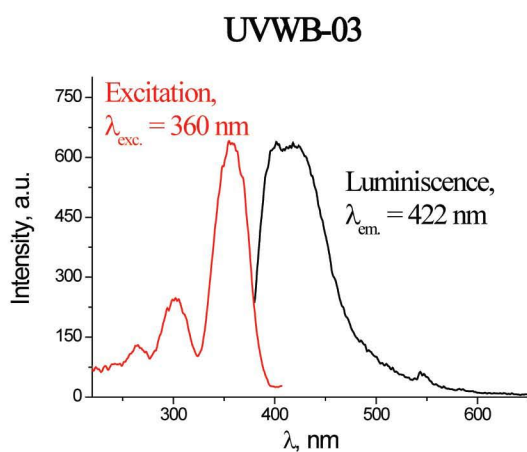


Рис. 13. Спектр флуоресценции люминофора UVWB-03

в керамику УФ пигмента способствует повышению ее оптической прозрачности, что достаточно существенно, особенно для эмалевых и транспарентных видов керамических масс.

Для оценки конечного результата использования люминофора UVWB-03 с его помощью были изготовлены различные виды стоматологической керамики «Ультропалин». В дентинные порошки вводилось большее количество люминофора, а в эмалевые и транспарентные – меньшее.



Рис. 14. Внешний вид протезов, изготовленных из стоматологической керамики с добавлением УФ пигмента, без него и экстрагированного человеческого зуба, при облучении их УФ излучением с $\lambda_{exc.} = 360 \text{ nm}$

Заключение

Синтезированный в данной работе люминофор UVWB-03 с составом $Y_2SiO_5: Ce_3^+, Tb_3^+$ показал в исследованиях физические характеристики, превосходящие таковые для одного из лучших представленных на рынке импортных аналогов. Разработанный материал характеризуется более высокой дисперсностью и интенсивностью флуоресценции. Высокая дисперсность позволяет получать более однородное распределение флуоресценции по керамической массе. Большая интенсивность флуоресценции дает возможность воссоздавать это явление и в прозрачных эмалевых и транспарентных массах. Все это открывает перспективу успешного использования синтезированного материала для воссоздания эффекта флуоресценции в стоматологической керамике. Таким образом сделан следующий шаг в реализации программы импортозамещения и созданы условия для начала экспорта высокотехнологичного продукта в другие страны.

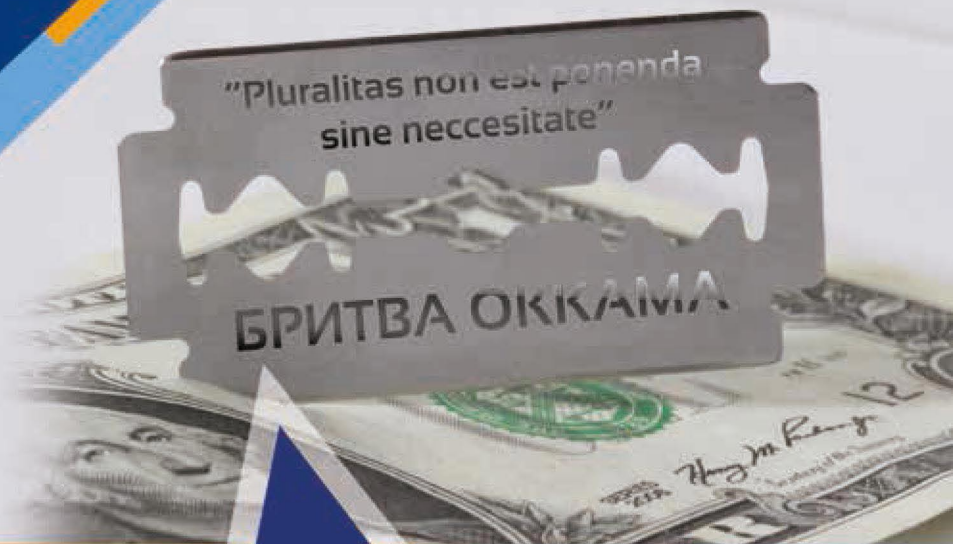
Список литературы

1. Terry DA, Geller W, Tric O, Anderson MJ, Tourville M, Kobashigawa A. Anatomical form defines color: function, form and aesthetics. *Practical Procedures and Aesthetic Dentistry* 2002; 14: 59 – 67.
2. Ten Bosch JJ, Zijp JR. Optical properties of dentin. In: Thylstrup A, Leach SA, Qvist V, editors. *Dentine and dentine reactions in the oral cavity*. Oxford, England: IRL Press; 1987. p. 59 – 65.
3. Zijp JR, Ten Bosch JJ. Theoretical model for scattering of light by dentin and comparison with measurements. *Applied Optics* 1993; 32: 411 – 415.
4. Ko CC, Tantbirojn D, Wang T, Douglas WH. Optical scattering power for characterization of mineral loss. *Journal of Dental Research* 2000; 79: 1584 – 1589.
5. Spitzer D, Ten Bosch JJ. The absorption and scattering of light in bovine and human enamel. *Calcified Tissue Research* 1975; 17: 129 – 137.
6. Zijp JR, Ten Bosch JJ, Groenhuis RAJ. HeNe-laser scattering by human dental enamel. *Journal of Dental Research* 1995; 74: 1891 – 1898.
7. Hefferren JJ, Hall JB, Bennett E. Luminescence as a tool to study enamel interactions. In: Fearhead RW, Stack MV, editors. *Tooth enamel II*. Bristol: John Wright; 1971. p. 161 – 165.
8. Perry A, Biel M, DeJongh O, Hefferren JJ. A comparative study of the native fluorescence of human dentine and bovine skin collagens. *Archives of Oral Biology* 1969; 14: 1193 – 1211.
9. Fujimoto D, Akiba K, Makamura N. Isolation and characterization of a fluorescent material in bovine achilles tendon collagen. *Biochemical and Biophysics Research Communications* 1977; 76: 1124 – 1129.
10. Booij M, Ten Bosch JJ. A fluorescent compound in bovine dental enamel matrix compared with synthetic dityrosine. *Archives of Oral Biology* 1982; 27: 417 – 421.
11. Seghi RR, Johnston WM, O'Brien WJ. Performance assessment of colorimetric devices on dental porcelains. *Journal of Dental Research* 1989; 68: 1755 – 1759.
12. Paul S, Peter A, Pietrobani N, Hammerle CHF. Visual and spectrophotometric shade analysis of human teeth. *Journal of Dental Research* 2002; 81: 578 – 582.
13. Okubo SR, Kanawati A, Richards MW, Childress S. Evaluation of visual and instrument shade matching. *Journal of Prosthetic Dentistry* 1998; 80: 642 – 648.
14. Schwabacher WB, Goodkind RJ. Three-dimensional color
15. J. Wang, S. Tian, G. Li, F. Liao, X. Jing, – Preparation and X-ray characterization of low temperature phases of R_2SiO_5 (R = rare earth elements) –, *Mater. Res. Bull.* 36 1855 – 1861 (2001).
16. Ya-Qin Wang, Jian-Feng Huang, Li-Yun Cao, and Xie-Rong Zeng. – Direct Preparation of Y_2SiO_5 Nanocrystal-lites by a Microwave Hydrothermal Process.
17. Huan Jiao, Na Zhang a, Xiping Jing, Dongmei Jiao - Influence of rare earth elements (Sc, La, Gd and Lu) on the luminescent properties of green phosphor $Y_2SiO_5: Ce, Tb$. *Optical Materials* 29 (2007) 1023–1028.
18. H.S.Kang, Y.C.Kang, H.D.Park, Y.G.Shul. $Y_2SiO_5: Tb$ phosphor particles prepared from colloidal and aqueous solutions by spray pyrolysis *Appl. Phys. A* 80, (2005) 347–351.

«НЕ ДЕЛАЙТЕ ПОСРЕДСТВОМ БОЛЬШЕГО ТО, ЧТО МОЖНО СДЕЛАТЬ ПОСРЕДСТВОМ МЕНЬШЕГО»



Уильям Оккам
(ок. 1285 – 1349)



Керамическая масса «Ультропалин» – это:

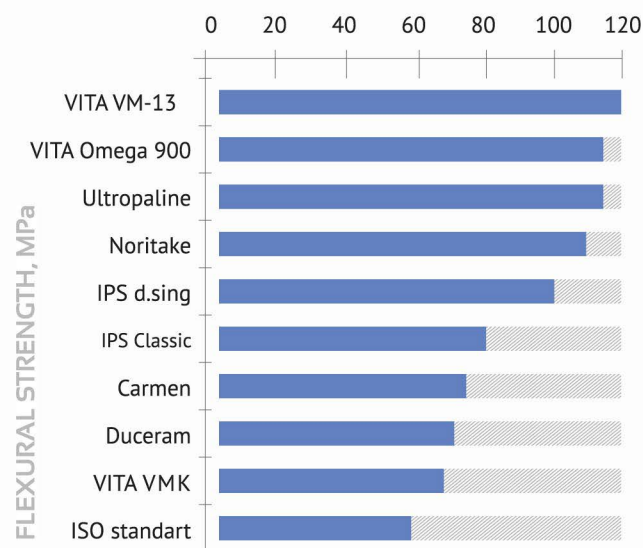
- ✓ широкая цветовая гамма;
- ✓ прозрачность;
- ✓ полупрозрачность;
- ✓ опакость;
- ✓ опалесценция;



- ✓ натуральная флуоресценция.



- ✓ Очень высокая механическая прочность на изгиб



- ✓ Сила адгезии опакера «Ультропалин» к Ni-Cr и к Co-Cr сплавам составляет 37 ± 2 Мпа.



CE 2195

Поставляется в Европу и страны, работающие по сертификату CE.



УСПЕШЕН ТОТ, КТО ДОСТИГАЕТ ЦЕЛИ ЦЕНОЙ МЕНЬШИХ ЗАТРАТ!



ООО «СТАМИЛ.РУ»

– курсы для зубных техников и продажа в г. Москва



107023, г. Москва, ул. Большая Семеновская, 40



+7 (499) 391 40 87 / 703 39 25 / 258 14 03



www.stamil.ru

статья о продукте на странице 46

ООО «Торговый дом «ВладМиВа»

• 308023, Россия, г. Белгород, ул. Садовая, 118

тел.: (4722) 20-05-55, факс (4722) 31-35-02

ФИЛИАЛ В МОСКВЕ

www.vladmiva.ru

• 140000 г. Люберцы, Московская обл. ул. Красная, д.1

тел./факс +7(495) 565-42-43 / 565-42-44