

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.34031/2071-7318-2022-7-9-77-87

<sup>1</sup>Романенко А.А., <sup>2</sup>Бузов А.А., <sup>1</sup>Чуев В.П., <sup>1</sup>Дороганов В.А., <sup>3</sup>Лукин Е.С.<sup>1</sup>Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова<sup>2</sup>АО «Опытно-экспериментальный завод «ВладМиВа»»<sup>3</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

\*E-mail: neanas@mail.ru

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЛЮМОФТОРСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА

**Аннотация.** В статье представлены результаты проведенного аналитического обзора литературы по стеклоиономерным (стеклополиалкенадным) цементам, которые нашли широкое применение в стоматологии. Полученная при смешивании порошка и жидкости затворения пластичная масса схватывается до образования твердого тела. Проанализирован состав порошка и жидкости затворения стеклоиономерного цемента. Основным компонентом порошка является измельченное кальциевое или стронциевое алюмофторсиликатное стекло, жидкость представляет собой водный раствор гомополимера акриловой кислоты или ее сополимера с малеиновой, итаконовой или другой ненасыщенной карбоновой кислотой. Представлена информация об области составов алюмофторсиликатного стекла, сырьевых компонентах и технологических параметрах варки. Также проведен анализ механизма отверждения данного стоматологического материала. При смешивании порошка и жидкости затворения происходит кислотно-основное взаимодействие и поперечное сшивание молекул полимерных кислот ионами, экстрагированными из стекла. Конечная микроструктура отвердевшего стеклоиономерного цемента представляет собой частично деградировавшие частицы стекла, встроенные в матрицу из полиалкеноатов кальция и алюминия и покрытые слоем силикагеля. Представленная в данном обзоре информация может быть полезна для комплексного понимания врачами-стоматологами, разработчиками стоматологических материалов и научными группами, проводящими исследования в данной предметной области, физико-химического процесса отверждения данного материала.

**Ключевые слова:** стеклоиономерный цемент, алюмофторсиликатное стекло, поликислота, стоматологический материал.

**Введение.** Стеклоиономерные цементы (СИЦ) – это материалы, состоящие из порошка и жидкости затворения. Полученная при их смешивании пластичная масса схватывается до образования твердого тела. Отверждение СИЦ происходит в результате кислотно-щелочной реакции между порошком алюмосиликатного стекла и водного раствора поликислоты. Данные материалы носят также название «стеклополиалкенадные цементы», которое происходит от терминов «стекло» и «алкены», который указывает на присутствие двойной связи между атомами углерода в молекуле органического соединения. Они были впервые описаны А.Д. Уилсон и В.Е. Кент в 1971 году [1], а в 1975 году в США компанией «Dentsply De Trey Ltd» был выпущен первый коммерческий стеклоиономерный цемент «ASPA» (сокращение от Alumino Silicate Polyacrylic Acid).

В терапевтической стоматологии СИЦ применяются для временного и постоянного пломбирования зубов [2–4], в том числе по ART-методике (атравматическое восстановительное лечение) [5–8], в качестве изолирующей подкладки при пломбировании композитами и для obtura-

ции корневых каналов [9]. В ортопедической стоматологии при помощи данных материалов фиксируют коронки и мостовидные протезы [10], а также ортодонтические конструкции [11]. Также стеклоиономерные цементы нашли применение в детской стоматологии, их применяют для герметизации фиссур [12–14] и пломбирования молочных зубов [15].

**Основная часть.** Основным компонентом порошка СИЦ является тонко измельченное алюмосиликатное стекло, состав которого оказывает значительное влияние на процесс отверждения СИЦ и приемлемость его характеристик. Ранее применялись кальциевые алюмосиликатные стекла системы  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ , либо  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-CaF}_2$  [16], основными компонентами которых являлись оксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ), оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и фторид кальция ( $\text{CaF}_2$ ). Состав полупрозрачного стекла, пригодного для получения СИЦ, ограничен центральной областью фазовой диаграммы (рис. 1). Содержание кварца (диоксида кремния) в количестве более 40 % обеспечивает прозрачность стекла, но замедляет процесс схватывания СИЦ и снижает его прочность после отверждения. Значительное количество оксида алюминия

( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), напротив, придает материалу непрозрачность, но снижает сроки схватывания СИЦ, повышает его прочность и кислотоустойчивость. Соотношение  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  характеризует реакцию схватывания СИЦ: реакция начинается, если соотношение алюминия и кремния составляет более чем 2/1. При повышении содержания  $\text{CaF}_2$  увеличивается количество фтора, что придает материалу кариесстатические свойства, но снижается его прозрачность.

Фториды натрия и алюминия, фосфаты кальция или алюминия также могут быть введены в состав стекла в небольших количествах. При введении фосфата алюминия прозрачность СИЦ снижается, но его прочность и механическая стабильность повышаются. Фториды первоначально используются в качестве флюса при производстве стекла, а затем становятся важной частью реакции схватывания [17]. В качестве флюса для снижения температуры плавления применяется также  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ .

Фтор является важным компонентом стекла, он снижает температуру плавления, улучшает манипуляционные характеристики свежешаманного цементного теста, предотвращает преждевременное гелеобразование и улучшает прочность цемента после отверждения. Потери фтора при варке, связанные с образованием летучих  $\text{HF}$  и  $\text{SiF}_4$ , приводят к изменениям элементного состава стекла и в травлению нагревательных элементов печи.

Первое стекло, применение которого позволило получить СИЦ с удовлетворительными характеристиками, называлось G200 и имело состав, представленный в табл. 1. В табл. 2 представлен более поздний состав стекла G338. [18].

Таблица 1

Состав стекла G200

Компонент	Содержание, масс. %
$\text{SiO}_2$	30,1
$\text{Al}_2\text{O}_3$	19,9
$\text{AlF}_3$	2,6
$\text{CaF}_2$	34,5
$\text{NaF}$	3,7
$\text{AlPO}_4$	10,0

Таблица 2

Состав стекла G338

Компонент	Содержание, масс. %
$\text{SiO}_2$	24,9
$\text{Al}_2\text{O}_3$	14,2
$\text{AlF}_3$	4,6
$\text{CaF}_2$	12,8
$\text{NaAlF}_6$	19,2
$\text{AlPO}_4$	24,2

Существуют преимущества в использовании стронция или лантана для замены части или всего кальция в алюмосиликатном стекле, поскольку эти элементы придают определенную степень рентгеноконтрастности. Замещение кальция на стронций в стеклах может быть достигнуто заменой  $\text{CaO}$  и  $\text{CaF}_2$  на  $\text{SrO}$  и  $\text{SrF}_2$  в смеси [19].



Рис. 1. Область составов стекла, применяемого для получения СИЦ [20]

Сплавление компонентов проводится при температуре 1200–1550 °С [21], по другим данным – 1100–1500 °С [3]. Расплавы стекла резко охлаждаются путем выливания в воду или на холодную металлическую пластину, а затем в воду. После охлаждения полученную фритту, состоящую из крупных кусков стекла, подвергают дроблению и тонкому помолу. Рекомендуется применять для измельчения воздушно-струйно-помольные установки в связи с тем, что они позволяют исключить загрязнение порошка другими веществами [22]. Для помола применяются также шаровые мельницы. Было показано, что уменьшение размера частиц повышает реакционную способность стеклянного порошка и изменяет реакцию схватывания, и это может привести к повышению конечных физических свойств. Размер частиц порошка СИЦ, применяемого для пломбирования зубов, составляет до 50 мкм, а для фиксирующих и прокладочных СИЦ – менее 20–25 мкм [23].

Для снижения поверхностной активности порошка СИЦ может применяться отжиг при 400–600 °С и/или промывка раствором уксусной (концентрация 5 %) или соляной кислоты [24].

Основными ингредиентами стекла являются оксид алюминия и оксид кремния, которые образуют каркасную структуру стекла (рис. 2). Структура тетрагональная с трехмерной структурой силикатного стекла. В центре тетраэдра находится  $\text{Si}$ , а в вершинах –  $\text{O}$ . Ион алюминия может заместить ион кремния в центральном положении

тетраэдра и имеет координационное число четыре в каркасной структуре, как и ион кремния. В общей структуре необходимо соблюдение условия электронейтральности, поэтому вблизи ионов  $Al^{3+}$  располагаются ионы щелочных и щелочноземельных металлов. Ионы  $M^{2+}$  ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  и т.д.) также являются реакционноспособными. Они работают, как модифицирующие

ионы и уменьшают молекулярную массу силикатной структуры. Модифицирующие ионы металлов выступают причиной высокой реакционной способности стекла по отношению к поликислотам. Фторид или фосфат ионы также присутствуют в структуре стекла. Такие отрицательно заряженные ионы не включены в каркасную структуру кремниевого тетраэдра, поэтому  $F^-$  могут диффундировать из стекла [25].

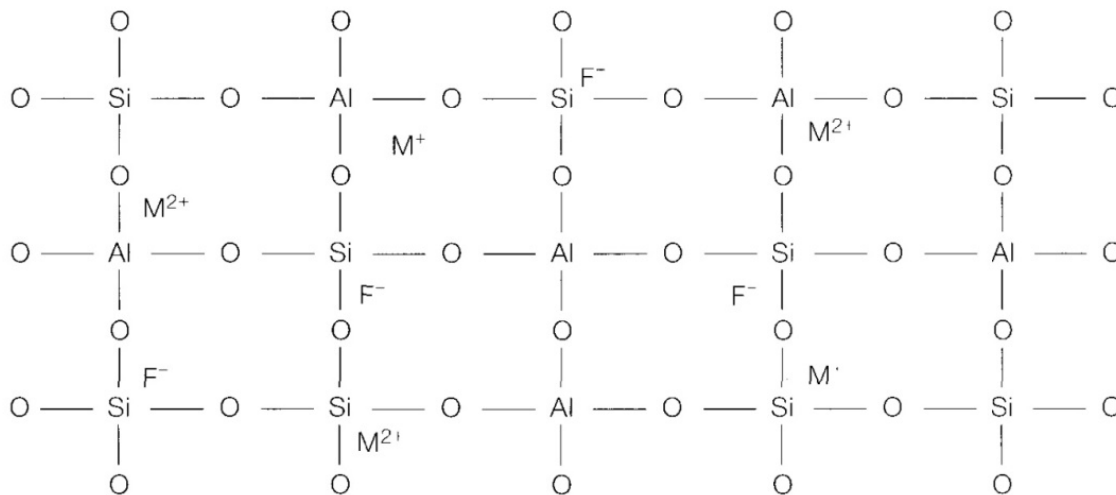


Рис. 2. Каркасная структура фторалюмосиликатного стекла [25]

В результате могут быть получены стекла различной структуры. В некоторых из них есть разделение фаз, что приводит к их непрозрачности, в то время как другие не имеют видимого фазового разделения и прозрачны. Было обнаружено, что применение стекла с фазовым разделением позволяет получить более прочный цемент (прочность при сжатии около 200 МПа), чем применение прозрачного стекла (около 130 МПа).

Цвет стеклоиономерных цементов можно изменять добавлением к порошку цветных пигментов.

Жидкость затворения СИЦ – водный раствор гомополимера акриловой кислоты или ее сополимера с итаконовой кислотой, малеиновой кислотой и другими мономерами (рис. 3) [26-27]. Ранее жидкость представляла собой 50%-ный водный раствор полиакриловой кислоты, который был очень вязким и имел склонность к гелеобразованию, которое объясняется медленным образованием межмолекулярных водородных связей [28]. Полималеиновая и полииитаконная кислоты содержат в два раза больше карбоксильных групп, за счет которых происходит сшивание цепочек полимера [29], чем полиакриловая, кроме того, итаконовая кислота снижает вязкость жидкости и ингибирует загустевание вследствие образования межмолекулярных водородных связей [17]. Таким образом, сополимеризация акриловой кислоты с итиконовой, малеиновой кислотой и т.д.

повышает реакционную способность жидкости, снижает вязкость и уменьшает склонность к гелеобразованию. Также было предложено применять сополимер винилфосфоновой кислоты, которая намного сильнее, чем прочие кислоты, используемые в производстве жидкости СИЦ [30-31].

Предполагалось, что максимальный молекулярный вес, который удовлетворяет клиническим требованиям, составляет около 75.000 при концентрации 45 % по массе. Впоследствии было показано, что при более высокой молекулярной массе концентрация должна быть снижена, а при более низкой молекулярной массе концентрация может быть увеличена. При превышении этих ограничений происходит резкое увеличение вязкости, что делает практически невозможным получение требуемой цементной смеси. По мере увеличения молекулярной массы жидкости увеличивается прочность СИЦ и его устойчивость к эрозии, но время схватывания и рабочее время сокращается [32-34].

Полиакриловой кислота может быть обезвожена и включена в состав порошка СИЦ [35], а жидкость в таком случае будет либо водой, либо водным раствором винной кислоты. В дегидратированной форме можно использовать полиалкеновые кислоты с более высоким молекулярным весом [24].



Рис. 3. Структурные формулы кислот, используемых в жидкости затвердения СИЦ [20]

Ранние составы СИЦ характеризовались пролонгированным временем твердения, что является недостатком для их клинического применения. Данная проблема была устранена путем введения (+)-винной кислоты в жидкость количестве 5–10 % от объема [36–38]. Она быстро реагирует с  $\text{Ca}^{2+}$ , которые высвобождаются из стекла, в результате чего образуется тартрат кальция, что позволяет удлинить рабочее время за счет предотвращения преждевременного образования цепей полиакрилата кальция. Отверждение ускоряется за счет повышения скорости образования поперечных связей алюминия с полиакрилатом [39–40]. Кроме того, (+)-винная кислота положительно влияет прочность в ранние сроки. Рассматривался вариант применения лимонной кислоты, но, в отличие от (+)-винной кислоты, она способствует повышению растворимости и, следовательно, не применима в качестве добавки в СИЦ [41].

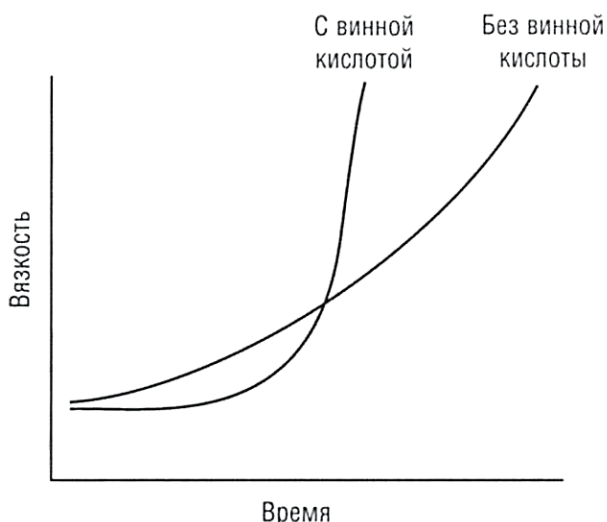


Рис. 4. Влияние винной кислоты на кривую вязкость-время при отверждении СИЦ [17]

СИЦ отверждается в три стадии: растворение, гелеобразование и отверждение [42–44].

После смешивания двух компонентов, стекло подвергается воздействию полиалкеновой кислоты. В процессе диффузии макромолекулярной цепи поликислоты в стекло происходит высвобождение протонов, которые впоследствии

принимают участие в процессах высвобождения ионов алюминия, кальция и фторида. Из зависимостей, приведенных на рисунке 5 видно различие в кинетике диффузии данных ионов. Так, прочность связи ионов кальция меньше относительно ионов алюминия, что объясняется непосредственным вхождением последних в структуру стекла. В результате процессов высвобождения ионов кальция, алюминия, натрия и фтора, под действием карбоксильных групп, образуется переходный слой геля из  $\text{SiO}_2$  (рис. 6.).

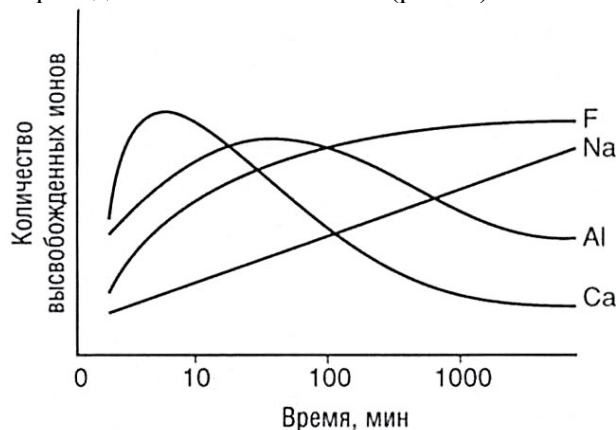


Рис. 5. Кинетика высвобождения ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{F}^-$  из внешнего слоя частиц стекла [17]

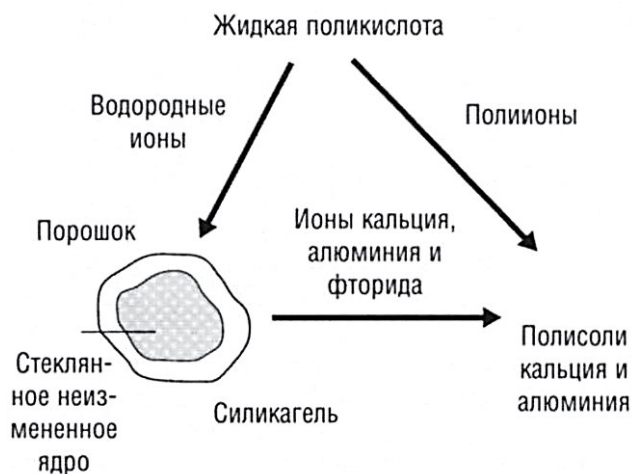


Рис. 6. Процессы, протекающие на начальной стадии отверждения СИЦ [20]

Процесс диффузии ионов из внешнего слоя частиц стекла полностью завершается по истечении суток. Первичное отверждение (не достигая

финальных физико-механических характеристик), в зависимости от состава СИЦ, происходит в течение 3–6 минут. При этом для обеспечения процесса диссоциации карбоксильных групп поликислоты на начальной стадии процесса отверждения обязательным условием является присутствие воды либо в качестве растворителя в жидком компоненте, либо воды добавляемой на стадии замешивания цемента [17].

Процесс структурирования СИЦ включает в себя образование гетерогенной системы на основе полиакриловой и силикатной матриц. Источником силикатной матрицы выступает силикагель, который образуется в процессе взаимодействия карбоксильных групп поликислоты с поверхностью частиц стекла. Полиакриловая матрица образуется в результате сшивания макромолекул поликислоты катионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ . Образование поперечных сшивок происходит преимущественно по донорно-акцепторному механизму, где донором выступают карбоксильные группы поликарбоновой кислоты, а акцептором – катионы металлов. При этом наибольшей сшивающей способностью обладают ионы кальция (рис. 7.).

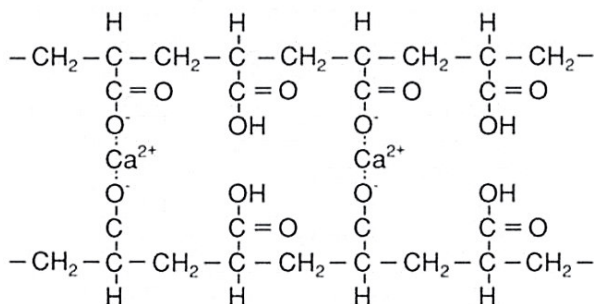


Рис. 7. Образование поперечных сшивок между макромолекулами поликислоты в фазе образования геля [20]

В процессе образования поперечных сшивок  $\text{Ca}^{2+}$  в фазе гелеобразования возможно протекание нежелательного процесса хелатирования карбоксильных групп одной макромолекулярной цепи, что является причиной снижения степени сшивания в образующейся пространственной сетке. Присутствие трехвалентных катионов  $\text{Al}^{3+}$  приводит к повышению степени поперечного сшивания и позволяет частично решить проблему, возникающую при использовании бивалентных ионов в качестве сшивающего агента (рис. 8.). Процесс сшивания макромолекул полиакриловой кислоты катионами алюминия протекает медленнее (несколько часов при  $20^\circ\text{C}$ ), чем в случае катионов кальция. При этом достижение финальных физико-механических характеристик происходит в результате сшивания макромолекул поликислот катионами  $\text{Al}^{3+}$ . На данной стадии процесса негативный эффект оказывает присутствие избытка воды, в результате чего

происходит удаление катионов алюминия из зоны протекания реакции образования поперечных сшивок. Избыток воды частично связывается в слое силикагеля на поверхности частиц стекла.

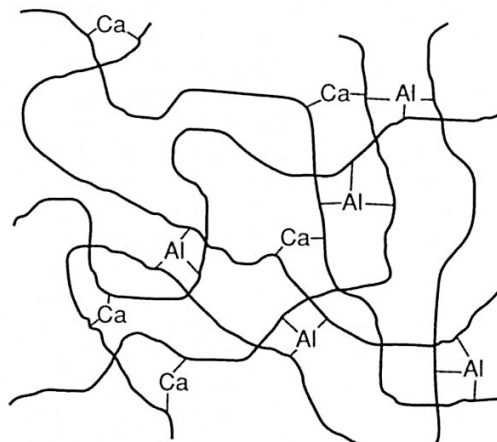


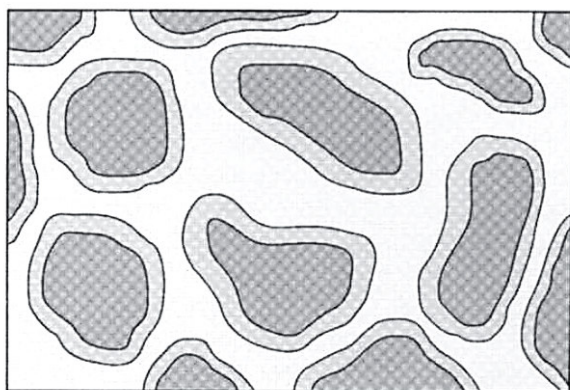
Рис. 8. Фаза окончательного отверждения СИЦ [17]

Фторид-ионы играют важную роль в процессе структурирования СИЦ и выступают в качестве регулятора pH. При отсутствии фторид-ионов в системе происходит резкое повышение pH, в результате чего цемент становится непригоден для использования. Фторид и фосфат-ионы образуют нерастворимые соли, а также комплексы, которые впоследствии принимают участие в переносе ионов и процессе взаимодействия с карбоксильными группами полиакриловой кислоты.

Фаза отверждения, следующая за фазой гелеобразования, может протекать до 7 дней и включает в себя сшивания полианионных цепей катионами металлов, высвобожденных из приповерхностного слоя частиц стекла на начальных этапах.

Конечная микроструктура отвержденного цемента представляет собой распределенные в полиалкенадной матрице частицы стекла, которые в свою очередь покрыты слоем силикагеля (рис. 9.) [24]. По результатам исследования методом инфракрасной спектроскопии показано, что основные продукты реакции схватывания – полиакрилаты кальция и алюминия, имеющие характеристические полосы при  $1540\text{ см}^{-1}$  и  $1600\text{ см}^{-1}$  соответственно. Также показано, что СИЦ содержит остаточные непрореагировавшие карбоксильные группы [45]. Примерно от 11 % до 24 % затвердевшего цемента составляет вода, поэтому стеклоиономерный цемент можно назвать материалом на водной основе. Содержащаяся в СИЦ вода подразделяется на «слабосвязанную» воду, которую можно удалить из системы посредством обезвоживания (испарения), и «прочно связанную воду», которая входит в конечную структуру отвержденного СИЦ и не может быть удалена без ее разрушения. «Слабосвязанная» вода может

быть потеряна путем испарения, если цемент подвергается воздействию воздуха. С другой стороны, на ранних стадиях после смешивания может происходить дальнейшее поглощение воды из-за растворения довольно слабых полиакрилатов кальция, что ухудшает физические свойства и снижает прозрачность СИЦ [24]. На период отверждения СИЦ необходима изоляция. Показатель растворимости цемента снижается в процессе отверждения и достигает минимального значения по завершению реакции.






-  Алумосиликатное стекло
-  Силикагель
-  Поперечно-сшитая поликислота

Рис. 9. Структура отвержденного стеклоиономерного цемента [20]

В СИЦ присутствует определенная степень пористости, что неизбежно, поскольку они являются двухкомпонентными материалами, требующими смешивания. Основная опасность, связанная с пористостью в этих материалах, заключается в потере прочности на сжатие и растяжение, поскольку пустоты могут способствовать распространению трещин [24].

#### Выводы

В статье представлены результаты проведенного аналитического обзора литературы по стеклоиономерным (стеклополиалкенадным) цементам, которые нашли широкое применение в стоматологии. Они представляют собой материалы, состоящие из порошка и жидкости, при смешивании которых получают пластичную массу, схватывающуюся до образования твердого тела. Проанализирован состав порошка и жидкости затворения стеклоиономерного цемента. Основным компонентом порошка является измельченное кальциевое или стронциевое алюмофторсиликатное стекло, жидкость представляет собой водный раствор гомополимера акриловой кислоты или ее сополимера с итаконовой кислотой, малеиновой кислотой и другими мономерами. Представлена информация об области составов

алюмофторсиликатного стекла, сырьевых компонентов и технологических параметрах варки. Также проведен анализ механизма отверждения данного стоматологического материала. При смешивании порошка и жидкости затворения происходит кислотно-основное взаимодействие и поперечное сшивание молекул полимерных кислот ионами, экстрагированными из стекла. Конечная микроструктура отвержденного стеклоиономерного цемента представляет собой частично деградировавшие частицы стекла, встроенные в матрицу из полиалкеноатов кальция и алюминия и покрытые слоем силикагеля. Представленная в данном обзоре информация может быть полезна для комплексного понимания врачами-стоматологами, разработчиками стоматологических материалов и научными группами, проводящими исследования в данной предметной области, физико-химического процесса отверждения данного материала.

**Источник финансирования.** Проект Пр-7/22 в рамках реализации Программы развития БГТУ им. В.Г. Шухова на 2021-2030 гг. «Приоритет 2030»

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Wilson A.D., Kent B.E. The glass-ionomer cement, a new translucent cement for dentistry // J. Appl. Chem. Biotechnol. 1971. Vol.21. № 11. Pp. 313–313. doi:10.1002/jctb.5020211101.
2. Gurgan S., Kutuk Z.B., Ergin E., Oztas S.S., Cakir F.Y. Clinical performance of a glass ionomer restorative system: a 6-year evaluation // Clin Oral Investig. 2017. Vol.21. № 7. Pp. 2335–2343. doi:10.1007/s00784-016-2028-4.
3. Manappallil J.J. Basic Dental Materials. II Edition. India: Jaypee Brothers Medical Publishers (P) Ltd, 2003. 446 p. doi:10.5005/jp/books/10075.
4. Hassan M.M. Glass Ionomer Cements May Be Used as an Alternative to Composite Resins in Class II (CL II) Restoration of Primary Molars // J Evid Based Dent Pract. 2020. Vol. 20. № 2. Pp. 1–13. doi:10.1016/j.jebdp.2020.101437.
5. Frencken J.E. The ART approach using glass-ionomers in relation to global oral health care // Dental Materials. 2010. Vol.26. № 1. Pp. 1–6. doi:10.1016/j.dental.2009.08.013.
6. Torres P.J., Phan H.T., Bojorquez A.K., Garcia-Godoy F., Pinzon L.M. Minimally Invasive Techniques Used for Caries Management in Dentistry. A Review // J Clin Pediatr Dent. 2021. Vol. 45. № 4. Pp. 224–232. doi:10.17796/1053-4625-45.4.2.
7. Heintze S.D., Loguercio A.D., Hanzen T.A., Reis A., Rousson V. Clinical efficacy of resin-based direct posterior restorations and glass-ionomer resto-

rations - An updated meta-analysis of clinical outcome parameters // *Dent Mater.* 2022. Vol. 38. № 5. Pp. e109-e135. doi:10.1016/j.dental.2021.10.018.

8. Mustafa H.A., Soares A.P., Paris S., Elhenawy K., Zaslansky P. The forgotten merits of GIC restorations: a systematic review // *Clin Oral Investig.* 2020. Vol. 24. № 7. Pp. 2189–2201. doi:10.1007/s00784-020-03334-0.

9. Alirezaei M., Bagherian A., Shirazi S.A. Glass ionomer cements as fissure sealing materials: yes or no?: A systematic review and meta-analysis // *The Journal of the American Dental Association.* 2018. Vol. 149. № 7 Pp. 640-649.e9. doi:10.1016/j.adaj.2018.02.001.

10. Powers J.M., Wataha J.C. *Dental materials: foundations and applications.* Eleventh edition. Maryland Heights, Missouri: Mosby, 2015. 272 p.

11. Fricker J.P. Therapeutic properties of glass-ionomer cements: Their application to orthodontic treatment // *Aust Dent J.* 2022. Vol. 67. № 1. Pp. 12–20. doi:10.1111/adj.12888.

12. Weintraub J.A. The effectiveness of pit and fissure sealants // *J. Public Health Dent.* 1989. Vol. 49. № 5. Pp. 317–330. doi:10.1111/j.1752-7325.1989.tb02090.x.

13. Kervanto-Seppala S., Lavonius E., Pietila I., Pitkaniemi J., Meuman J.H., Kerosuo E. Comparing the caries-preventive effect of two fissure sealing modalities in public health care: A single application of glass ionomer and a routine resin-based sealant programme. A randomized split-mouth clinical trial // *Int. J. Paediatr. Dent.* 2008. Vol. 18. № 1. Pp. 56–61. doi:10.1111/j.1365-263X.2007.00855.x.

14. Yengopal V., Mickenauisch S., Bezerra A.C., Leal S.C. Caries-preventive effect of glass ionomer and resin-based fissure sealants on permanent teeth: A meta analysis // *J. Oral Sci.* 2009. Vol. 51. № 3. Pp. 373–382. doi:10.2334/josnusd.51.373.

15. Berg J.H., Croll T.P. Glass ionomer restorative cement systems: an update // *Pediatr Dent.* 2015. Vol. 37. № 2. Pp. 116–124.

16. Hill R.G., Wilson A.D. Some structural aspects of glasses used in ionomer cements // *Glass Technol.* 1988. Vol. 29. № 4. Pp. 150–188.

17. Биденко Н.В. *Стеклоиономерные цементы в стоматологии.* Киев: Книга плюс, 1999. 120 с.

18. Sharanbir K. Sidhu. *Glass-Ionomers in Dentistry.* UK: Springer, 2016. 162 p. doi:10.1007/978-3-319-22626-2.

19. Shahid S., Hassan U., Billington R.W., Hill R.G., Anderson P. Glass ionomer cements: Effect of strontium substitution on esthetics, radiopacity and fluoride release // *Dent. Mater.* 2014. Vol. 30. № 3. Pp. 308–313. doi:10.1016/j.dental.2013.12.003.

20. Нурт Р. *Основы стоматологического материаловедения / Ричард ван Нурт.* 2-е изд. Edinburgh: Mosby. М.: КМК-Инвест, 2002. 304 с.

21. Nicholson J. W. *The Chemistry of Medical and Dental Materials.* Edition 2. UK: Royal Society of Chemistry, 2020. 272 p. doi:10.1039/9781788016360.

22. Рыбакова А.И. *Материаловедение в стоматологии.* М.: Медицина, 1984. 424 с.

23. Трезубов В.Н., Штейнгарт М.З., Миншнев Л.М. *Ортопедическая стоматология. Прикладное материаловедение: учеб. для мед. Вузов.* Под ред. проф. Трезубова В.Н. 2-е изд., испр. и доп. СПб.: СпецЛит, 2001. 328 с.

24. Mount G.J. *An Atlas of Glass-Ionomer Cements: A Clinician's Guide.* London: Martin Dunitz, 2003. 224 p.

25. Davidson C.L., Mjor I.A. *Advances in Glass-Ionomer Cements.* USA: Quintessence Publishing Co, 1999. 303 p.

26. Crisp S., Kent B.E., Lewis B.G., Ferner A.J., Wilson, A.D. Glass ionomer cement formulations. II. The synthesis of novel polycarboxylic acids // *J. Dent. Res.* 1980. Vol. 59. № 6. Pp. 1055–1063. doi:10.1177/00220345800590060801.

27. Crisp S., Wilson A.D. Cements comprising acrylic and itaconic acid copolymers and fluoroaluminosilicate glass powder. Patent US, no. 4016124, 1977.

28. Crisp S., Lewis B.G., Wilson A.D. Gelation of polyacrylic acid aqueous solutions and the measurement of viscosity // *Journal of Dental Research.* 1975. Vol. 54. № 6. Pp. 1173–1175. doi:10.1177/00220345750540061201.

29. Nicholson, J.W. Chemistry of glass-ionomer cements: A review // *Biomaterials.* 1998. Vol. 19. № 6. Pp. 485–494. doi:10.1016/s0142-9612(97)00128-2.

30. Ellis J., Wilson A.D. Polyphosphonate cements: A new class of dental materials // *J. Mater. Sci. Lett.* 1990. Vol. 9. Pp. 1058–1060. doi:10.1007/BF00727876.

31. Nicholson J.W. Glass-ionomer cements for clinical dentistry // *Mater. Technol.* 2010. Vol. 25. Pp. 8–13.

32. Wilson A.D., Crisp S., Abel G. Characterisation of glass-ionomer cements 4; effects of molecular weight on physical properties // *Journal of Dentistry.* 1977. Vol. 5. № 2. Pp. 117–120. doi:10.1016/0300-5712(77)90070-7.

33. Hill R.G., Wilson A.D., Warrens C.P. The influence of poly(acrylic acid) molecular weight on the fracture toughness of glass-ionomer cements // *Journal of Materials Science.* 1989. Vol. 24. Pp. 363–371. doi:10.1007/BF00660982.

34. Wilson A.D., Hill R.G., Warrens C.P., Lewis B.G. The influence of poly(acrylic acid) molecular weight on some properties of glass-ionomer cement // *Journal of Dental Research.* 1989. Vol. 68. № 2. Pp. 89–94. doi:10.1177/00220345890680021401.

35. McLean J.W., Wilson A.D., Prosser H.J. Development and use of water-hardening glass-ionomer luting cements // *Journal of Prosthetic Dentistry*. 1984. Vol. 52. № 2. Pp. 175–181. doi:10.1016/0022-3913(84)90091-x.

36. Khoroushi M., Mansoori-Karvandi T., Hadi S.. The effect of pre-warming and delayed irradiation on marginal integrity of a resin-modified glass-ionomer // *Gen Dent*. 2012. Vol. 60. № 6. Pp. e383–388.

37. Wilson A.D., Crisp S., Ferner A.J. Reaction in glass ionomer cements: IV. Effects of chelating comonomers on setting behaviors // *Journal of Dental Research*. 1976. Vol. 55. № 3. Pp. 489–495. doi:10.1177/00220345760550033101.

38. Crisp S., Ferner A.J., Lewis B.G., Wilson A.D. Properties of improved glass-ionomer cement formulations // *Journal of Dentistry*. 1975. Vol. 3. № 3. Pp. 125–130. doi:10.1016/0300-5712(75)90063-9.

39. Crisp S., Lewis B.G., Wilson A.D. Characterization of glass-ionomer cements. 5. The effect of the tartaric acid concentration in the liquid component // *J. Dent*. 1979. Vol. 7. № 4. Pp. 304–312. doi:10.1016/0300-5712(79)90143-x.

40. Nicholson J.W., Brookman P.J., Lacy O.M., Wilson A.D. Fourier transform infrared spectroscopic study of the role of tartaric acid in glass-ionomer dental cements // *J. Dent. Res*. 1988.

Vol. 67. № 12. Pp. 1451–1454. doi:10.1177/00220345880670120201.

41. Braden M., Clarke R. L., Nicholson J., Parker S. *Polymeric Dental Materials*. Germany: Springer. 2012. 124 p. doi:10.1007/978-3-642-60537-6

42. Crisp S., Pringuer M.A., Wardleworth D., Wilson A.D. Reactions in glass-ionomer cements: II. An infrared spectroscopic study // *J. Dent. Res*. 1974. Vol. 53. № 6. Pp. 1414–1419. doi:10.1177/00220345740530062001.

43. Pires R., Nunes T.G., Abrahams I., Hawkez G.E. Morais C.M. Fernandez, C. Stray-field imaging and multinuclear magnetic resonance spectroscopy studies on the setting of a commercial glass-ionomer cement // *J. Mater. Sci. Mater. Med*. 2004. Vol. 15. № 3. Pp. 201–208. doi:10.1023/b:jmsm.0000015479.65516.d0.

44. Zainuddin N., Karpukhina N., Hill R.G., Law R.V. A long-term study on the setting reaction of glass ionomer cements by <sup>27</sup>Al MAS-NMR spectroscopy // *Dent. Mater*. 2009. Vol. 25. № 3. Pp. 290–295. doi:10.1016/j.dental.2008.07.008.

45. Sharanbir K. Sidhu. *Glass-Ionomers in Dentistry*. UK: Springer, 2016. 162 p. doi:10.1007/978-3-319-22626-2.

#### Информация об авторах

**Романенко Анастасия Андреевна**, аспирант кафедры технологии стекла и керамики. E-mail: neanas@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

**Бузов Андрей Анатольевич**, кандидат технических наук, технический директор. E-mail: buzov@mail.ru. Опыт-но-экспериментальный завод «ВладМиВа», Россия, 308023, Белгород, ул. Студенческая, д.19

**Чуев Владимир Петрович**, доктор технических наук, профессор. E-mail: chuev@vladmiva.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

**Дороганов Владимир Анатольевич**, кандидат технических наук, доцент. E-mail: dva\_vajik1975@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

**Лукин Евгений Степанович**, доктор технических наук, профессор. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. Россия, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9.

Поступила 27.06.2022 г.

© Романенко А.А., Бузов А.А., Чуев В.П., Дороганов В.А., Лукин Е.С. 2022

<sup>1</sup>**Romanenko A.A.**, <sup>2</sup>**Buzov A.A.**, <sup>1</sup>**Chuev V.P.**, <sup>1</sup>**Doroganov V.A.**, <sup>3</sup>**Lukin E.S.**

<sup>1</sup>Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov

<sup>2</sup>VladMiVa Experimental Plant JSC

<sup>3</sup>Mendeleev University of Chemical Technology

\*E-mail: neanas@mail.ru

## COMPOSITE MATERIALS BASED ON ALUMINOFLUOROSILICATE GLASS

**Abstract.** The article presents the results of an analytical review of the literature on glass ionomer (glass polyalkenate) cements, which are widely used in dentistry. These materials consist from the powder and liquid, which form a plastic mass at mix that sets to form a solid. The composition of the powder and liquid components of glass ionomer cement has been analyzed. The solid component is powdered calcium or strontium



*aluminofluorosilicate glass, the liquid component is an aqueous solution of acrylic acid homopolymer or its copolymer with methylene-succinic acid, maleic acid and other monomers. Information about the range of compositions of aluminofluorosilicate glass, raw materials and melting process parameters are represented. An analysis of the curing mechanism of this dental material is also carried out. Acid-base interaction and cross-linking of polymeric acid molecules with ions extracted from glass occur at mixing the powder and liquid components. The final microstructure of the hardened glass ionomer cement is partially decomposed glass particles embedded in a matrix of calcium and aluminum polyalkenoates and coated with a layer of silica gel. The information presented in this review may be useful for a comprehensive understanding by dentists, developers of dental materials and scientific groups conducting research in this subject area of the physicochemical process of curing this material.*

**Keywords:** *glass ionomer cement, aluminofluorosilicate glass, polyacid, dental material.*

## REFERENCES

1. Wilson A.D., Kent B.E. The glass-ionomer cement, a new translucent cement for dentistry. *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 1971. Vol.21. No.11. Pp. 313–313. doi:10.1002/jctb.5020211101.
2. Gurgan S., Kutuk Z.B., Ergin E., Oztas S.S., Cakir F.Y. Clinical performance of a glass ionomer restorative system: a 6-year evaluation. *Clin Oral Investig.* 2017. Vol. 21. No. 7. Pp. 2335–2343. doi:10.1007/s00784-016-2028-4.
3. Manappallil J.J. *Basic Dental Materials. II Edition.* India: Jaypee Brothers Medical Publishers (P) Ltd, 2003. 446 p. DOI: 10.5005/jp/books/10075.
4. Hassan M.M. Glass Ionomer Cements May Be Used as an Alternative to Composite Resins in Class II (CL II) Restoration of Primary Molars. *J Evid Based Dent Pract.* 2020. Vol. 20. No. 2. Pp. 1–13. doi:10.1016/j.jebdp.2020.101437.
5. Frencken J.E. The ART approach using glass-ionomers in relation to global oral health care. *Dental Materials.* 2010. Vol. 26. No. 1. Pp. 1–6. doi:10.1016/j.dental.2009.08.013.
6. Torres P.J., Phan H.T., Bojorquez A.K., Garcia-Godoy F., Pinzon L.M. Minimally Invasive Techniques Used for Caries Management in Dentistry. A Review. *J Clin Pediatr Dent.* 2021. Vol. 45. No. 4. Pp. 224–232. doi:10.17796/1053-4625-45.4.2.
7. Heintze S.D., Loguercio A.D., Hanzen T.A., Reis A., Rousson V. Clinical efficacy of resin-based direct posterior restorations and glass-ionomer restorations - An updated meta-analysis of clinical outcome parameters. *Dent Mater.* 2022. Vol. 38. No. 5. Pp. e109-e135. doi:10.1016/j.dental.2021.10.018.
8. Mustafa H.A., Soares A.P., Paris S., Elhennawy K., Zaslansky P. The forgotten merits of GIC restorations: a systematic review. *Clin Oral Investig.* 2020. Vol. 24. No. 7. Pp. 2189–2201. doi:10.1007/s00784-020-03334-0.
9. Alirezaei M., Bagherian A., Shirazi S.A. Glass ionomer cements as fissure sealing materials: yes or no?: A systematic review and meta-analysis. *The Journal of the American Dental Association.* 2018. Vol. 149. No. 7. Pp. 640–649.e9. doi:10.1016/j.adaj.2018.02.001.
10. Powers J.M., Wataha J.C. *Dental materials: foundations and applications.* Eleventh edition. Maryland Heights, Missouri: Mosby, 2015. 272 p.
11. Fricker J.P. Therapeutic properties of glass-ionomer cements: Their application to orthodontic treatment. *Aust Dent J.* 2022. Vol. 67. No. 1. Pp. 12–20. doi:10.1111/adj.12888.
12. Weintraub J.A. The effectiveness of pit and fissure sealants. *J. Public Health Dent.* 1989. Vol. 49. No. 5. Pp. 317–330. doi:10.1111/j.1752-7325.1989.tb02090.x.
13. Kervanto-Seppala S., Lavonius E., Pietila I., Pitkaniemi J., Meuman J.H., Kerosuo E. Comparing the caries-preventive effect of two fissure sealing modalities in public health care: A single application of glass ionomer and a routine resin-based sealant programme. A randomized split-mouth clinical trial. *Int. J. Paediatr. Dent.* 2008. Vol. 18. No. 1. Pp. 56–61. doi:10.1111/j.1365-263X.2007.00855.x.
14. Yengopal V., Mickenauisch S., Bezerra A.C., Leal S.C. Caries-preventive effect of glass ionomer and resin-based fissure sealants on permanent teeth: A meta analysis. *J. Oral Sci.* 2009. Vol. 51. No. 3. Pp. 373–382. doi:10.2334/josnusd.51.373.
15. Berg J.H., Croll T.P. Glass ionomer restorative cement systems: an update. *Pediatr Dent.* 2015. Vol. 37. No. 2. Pp. 116–124.
16. Hill R.G., Wilson A.D. Some structural aspects of glasses used in ionomer cements. *Glass Technol.* 1988. Vol. 29. No. 4. Pp. 150–188.
17. Bidenko N.V. *Glass ionomer cements in dentistry [Stekloionomernye cementy v stomatologii].* Kiev: Kniga pljus. 1999, 120 p. (rus)
18. Sharanbir K. Sidhu. *Glass-Ionomers in Dentistry.* UK: Springer, 2016. 162 p. doi:10.1007/978-3-319-22626-2.
19. Shahid S., Hassan U., Billington R.W., Hill R.G., Anderson P. Glass ionomer cements: Effect of strontium substitution on esthetics, radiopacity and fluoride release. *Dent. Mater.* 2014. Vol. 30. No. 3. Pp. 308–313. doi:10.1016/j.dental.2013.12.003.
20. Van Noort R. *Introduction to Dental Materials [Osnovy stomatologicheskogo materialovedenija].* Richard Van Noort. Second Edition. Edinburgh: Mosby. Moscow: KMK-Invest. 2002, 304 p. (rus)
21. Nicholson J. W. *The Chemistry of Medical and Dental Materials.* Edition 2. UK: Royal Society

- of Chemistry, 2020. 272 p. doi: 10.1039/9781788016360.
22. Rybakov A.I. Materials science in dentistry [Materialovedenie v stomatologii]. Moscow: Medicina. 1984, Pp. 311–313. (rus)
23. Trezubov V.N., Shtejngart M.Z., Minshnev L.M. Dental orthopaedics. Applied materials science [Ortopedicheskaja stomatologija. Prikladnoe materialovedenie] St. Petersburg: SpecLit. 2001, 328 p. (rus)
24. Mount G.J. An Atlas of Glass-Ionomer Cements: A Clinician's Guide. London: Martin Dunitz, 2003. 224 p.
25. Davidson C.L., Mjor I.A. Advances in Glass-Ionomer Cements. USA: Quintessence Publishing Co, 1999. 303 p.
26. Crisp S., Kent B.E., Lewis B.G., Ferner A.J., Wilson, A.D. Glass ionomer cement formulations. II. The synthesis of novel polycarboxylic acids. J. Dent. Res. 1980. Vol. 59. No. 6. Pp. 1055–1063. doi:10.1177/00220345800590060801.
27. Crisp S., Wilson A.D. Cements comprising acrylic and itaconic acid copolymers and fluoroaluminosilicate glass powder. Patent US, no. 4016124, 1977.
28. Crisp S., Lewis B.G., Wilson A.D. Gelation of polyacrylic acid aqueous solutions and the measurement of viscosity. Journal of Dental Research. 1975. Vol. 54. No. 6. Pp. 1173–1175. doi:10.1177/00220345750540061201.
29. Nicholson, J.W. Chemistry of glass-ionomer cements: A review. Biomaterials. 1998. Vol. 19. No. 6. Pp. 485–494. doi:10.1016/s0142-9612(97)00128-2.
30. Ellis J., Wilson A.D. Polyphosphonate cements: A new class of dental materials. J. Mater. Sci. Lett. 1990. Vol. 9. Pp. 1058–1060. doi:10.1007/BF00727876.
31. Nicholson J.W. Glass-ionomer cements for clinical dentistry. Mater. Technol. 2010. Vol. 25. Pp. 8–13.
32. Wilson A.D., Crisp S., Abel G. Characterisation of glass-ionomer cements 4; effects of molecular weight on physical properties. Journal of Dentistry. 1977. Vol. 5. No. 2. Pp. 117–120. doi: 10.1016/0300-5712(77)90070-7.
33. Hill R.G., Wilson A.D., Warrens C.P. The influence of poly(acrylic acid) molecular weight on the fracture toughness of glass-ionomer cements. Journal of Materials Science. 1989. Vol. 24. Pp. 363–371. doi:10.1007/BF00660982.
34. Wilson A.D., Hill R.G., Warrens C.P., Lewis B.G. The influence of poly(acrylic acid) molecular weight on some properties of glass-ionomer cement. Journal of Dental Research. 1989. Vol. 68. No. 2. Pp. 89–94. doi:10.1177/00220345890680021401.
35. McLean J.W., Wilson A.D., Prosser H.J. Development and use of water-hardening glass-ionomer luting cements. Journal of Prosthetic Dentistry. 1984. Vol. 52. No. 2. Pp. 175–181. doi:10.1016/0022-3913(84)90091-x.
36. Khoroushi M., Mansoori-Karvandi T., Hadi S.. The effect of pre-warming and delayed irradiation on marginal integrity of a resin-modified glass-ionomer. Gen Dent. 2012. Vol. 60. No. 6. Pp. e383–388.
37. Wilson A.D., Crisp S., Ferner A.J. Reaction in glass ionomer cements: IV. Effects of chelating comonomers on setting behaviors. Journal of Dental Research. 1976. Vol. 55. No. 3. Pp. 489–495. doi:10.1177/00220345760550033101.
38. Crisp S., Ferner A.J., Lewis B.G., Wilson A.D. Properties of improved glass-ionomer cement formulations. Journal of Dentistry. 1975. Vol. 3. No. 3. Pp. 125–130. doi:10.1016/0300-5712(75)90063-9.
39. Crisp S., Lewis B.G., Wilson A.D. Characterization of glass-ionomer cements. 5. The effect of the tartaric acid concentration in the liquid component. J. Dent. 1979. Vol. 7. No. 4. Pp. 304–312. doi:10.1016/0300-5712(79)90143-x.
40. Nicholson J.W., Brookman P.J., Lacy O.M., Wilson A.D. Fourier transform infrared spectroscopic study of the role of tartaric acid in glass-ionomer dental cements. J. Dent. Res. 1988. Vol. 67. No. 12. Pp. 1451–1454. doi:10.1177/00220345880670120201.
41. Braden M., Clarke R. L., Nicholson J., Parker S. Polymeric Dental Materials. Germany: Springer, 2012. 124 p. doi:10.1007/978-3-642-60537-6
42. Crisp S., Pringuer M.A., Wardleworth D., Wilson A.D. Reactions in glass-ionomer cements: II. An infrared spectroscopic study. J. Dent. Res. 1974. Vol. 53. No. 6. Pp. 1414–1419. doi:10.1177/00220345740530062001.
43. Pires R., Nunes T.G., Abrahams I., Hawkez G.E. Morais C.M. Fernandez, C. Stray-field imaging and multinuclear magnetic resonance spectroscopy studies on the setting of a commercial glass-ionomer cement. J. Mater. Sci. Mater. Med. 2004. Vol. 15. No. 3. Pp. 201–208. doi:10.1023/b:jmsm.0000015479.65516.d0.
44. Zainuddin N., Karpukhina N., Hill R.G., Law R.V. A long-term study on the setting reaction of glass ionomer cements by <sup>27</sup>Al MAS-NMR spectroscopy. Dent. Mater. 2009. Vol. 25. No. 3. Pp. 290–295. doi:10.1016/j.dental.2008.07.008.
45. Sharanbir K. Sidhu. Glass-Ionomers in Dentistry. UK: Springer, 2016. 162 p. doi:10.1007/978-3-319-22626-2

*Information about the authors*

**Romanenko, Anastasia A.** Postgraduate student. E-mail: neanas@mail.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

**Buzov, Andrey A.** PhD, technical director. E-mail: buzov@mail.ru. VladMiVa Experimental Plant JSC, Russia, 308023, Belgorod, st. Studencheskaya, 19.

**Chuev, Vladimir P.** DSc, Professor. E-mail: chuev@vladmiva.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

**Doroganov, Vladimir A.** PhD, Assistant professor. E-mail: dva\_vajik1975@mail.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

**Lukin, Evgeniy S.** DSc, Professor. 3Mendeleev University of Chemical Technology. Russia, 125047, Moscow, Miusskaya Square, 9.

---

*Received 27.06.2022*

**Для цитирования:**

Романенко А.А., Бузов А.А., Чуев В.П., Дороганов В.А., Лукин Е.С. Композиционные материалы на основе алюмофторсиликатного стекла // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2022. № 9. С. 77–87. DOI: 10.34031/2071-7318-2022-7-9-77-87

**For citation:**

Romanenko A.A., Buzov A.A., Chuev V.P., Doroganov V.A., Lukin E.S. Composite materials based on aluminofluorosilicate glass. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2022. No. 9. Pp. 77–87. DOI: 10.34031/2071-7318-2022-7-9-77-87