

Материалы, используемые для изготовления разборных моделей (литературный обзор)



РЯХОВСКИЙ А.Н.

д.м.н., профессор, зав. отделом ортопедической стоматологии ЦНИИС и ЧЛХ МЗ РФ

УХАНОВ М.М.

младший научный сотрудник отделения современных технологий протезирования ЦНИИС и ЧЛХ МЗ РФ
E-mail: uhanov1@yandex.ru

г. Москва

РЕЗЮМЕ

В данном обзоре представлены характеристики гипса, рассказано о методах его получения, приведена классификация Американской стоматологической ассоциации, подробно описаны свойства гипсовых моделей: время твердения, прочность, а также особенности воспроизведения деталей поверхностей, устойчивость к абразии, расширение, особенности сушки моделей и их гальванизирование. Авторами также рассмотрены свойства эпоксидной пластмассы, полиуретана и силикона, особенности воспроизведения деталей поверхности с использованием этих материалов, а также возможности создания фотополимерных моделей. В обзоре приведены результаты сравнительных исследований физических свойств различных материалов для изготовления разборных моделей, полученные разными авторами.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: гипс, разборная модель, гальванизированная модель, эпоксидная смола, полиуретан, силикон, стереолитография, высокопрочный фотополимер, размерная точность модели, трансверзальная прочность и размерная стабильность.

Введение

Гипсы наиболее часто применяются для изготовления разборных моделей. Они недороги, просты в применении, быстро твердеют и достаточно точны. Однако, расширение гипса во время затвердевания может вызвать значительное искажение разборной модели и повлиять на точность посадки протеза. Кроме того, низкая прочность гипсов иногда приводит к переломам

модели во время снятия оттисковой ложки, дублирования модели или во время изготовления протеза. Гипсы также имеют плохую устойчивость к истиранию. В течение многих лет предпринимаются попытки улучшения свойств гипсов за счет улучшения технологии отливки модели, создания новых, усиленных гипсов, появляются и изучаются новые материалы для изготовления разборных моделей.

Материалы для изготовления разборных моделей
Гипсы

Физико-химическая характеристика

Гипс представляет собой дигидрат сульфата кальция. Гипс чрезвычайно широко распространен в природе, он встречается в почвах, мергелях, песках и глинах в виде желваков и стяжений, его чечевицеобразные кри-



Рис. 1. Гипсовая «роза» из Сахары

сталлики нередко собраны в сростки, похожие на цветок (их не случайно называют гипсовой розой) (рис. 1), из него слагаются целые пласты в отложениях древних морей и соленых лагун.

Кристаллы гипса находят в зонах окисления сульфидных руд, в карстовых пещерах, кратерах вулканов и даже в некоторых видах водорослей. В глинах и суглинках, обычно добываемых жителями сел в окрестных оврагах для строительных нужд, часто попадаются сдвойникованные прозрачные кристаллы, по форме напоминающие ласточкин хвост (рис. 2). В народе их называют марьиным стеклом. Это тоже гипс – двуводный сульфат кальция слоистого строения.



Рис. 2. Гипс – «ласточкин хвост»

Название минералу дал еще в 315 г. до н. э. Тсофраст (по-гречески «гипсос» – мел). К нему привыкли, и никто не собирается его менять, хотя всем хорошо известно, что мел и гипс – совершенно разные вещества.



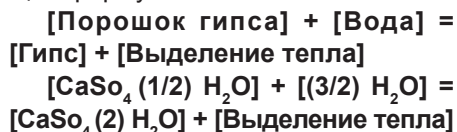
Рис. 3. Кристалл гипса из Армении

Природный полуводный гипс, снежно-белый, полупрозрачный и плотный, похожий на мрамор, часто с пестрыми смещениями различных тонов и оттенков, прожилков и пятен, создающих порой прихотливый узор, называют алебастром. Названием он обязан древнеегипетскому городу Алабастру (Алебастрону), в окрестностях которого издревле разрабатывались залежи этого красивого камня.

Примеси, содержащиеся в природном гипсе, могут оказывать негативное воздействие на свойства гипса, поэтому были разработаны технологии получения синтетического гипса (3). Его производят из продуктов молочной или лимонной кислоты. Разработана технология получения синтетического гипса путем быстрого оседания выбросов продуктов сгорания в теплоэлектростанциях. Однако, из-за низкого уровня очистки и сильной серой окраски такой гипс только в незначительном объеме применяется в стоматологии.

Из $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ после нагревания получают полугидрат сульфата кальция (рис. 4), его перемалывают в специальных мельницах и просеивают через сита, в результате получается порошок, который и применяют в стоматологии (1). Разные способы нагрева и разные добавки позволяют получить сорта гипса с различными свойствами.

Химический процесс отвердевания гипса можно выразить следующей формулой:



Производство гипса

Получение полугидрата сульфата кальция может осуществляться

тремя способами (табл.1). Три вида гипса имеют одинаковый химический состав и отличаются только по форме и структуре.

Гипс (plaster), модельный гипс (stone) и супергипс (die stone) химически представляют собой одно и то же: кристаллы полугидрата сульфата кальция. Однако, эти кристаллы слегка различаются в геометрии и эффективности уплотнения. Кристаллы обычного гипса создаются путем нагревания гипса при 115°C на воздухе. Они имеют неправильную форму, пористые и плохо уплотняются. Следовательно, при замешивании необходимо использовать больше воды, чем для модельного гипса и супергипса. Кристаллы модельного гипса создаются за счет нагревания до 125°C под давлением пара в автоклаве. У них более стандартная форма, позволяющая им лучше уплотняться, что в итоге требует меньше воды при замешивании. Кристаллы супергипса наиболее однородны из всех, получаются путем кипячения при 100°C в растворе хлорида кальция и хлорида магния. Они требуют наименьшее количество воды при замешивании.

Классификация

Общепринято использовать классификацию Американской Стоматологической Ассоциации (ADA) для гипса по его свойствам и применению в стоматологии (табл. 2). Обычно на упаковке с гипсом указывается тип гипса именно по этой классификации. Кроме того, этот стандарт согласован и идентичен стандарту ISO и ГОСТ по гипсу. Классификация устанавливает допустимые границы свойств гипсов различных типов (4).

Торговые марки наиболее популярных гипсов представлены на рисунках 5-10.

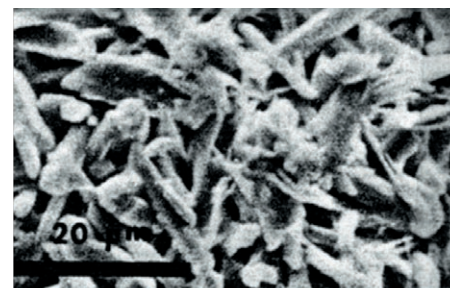
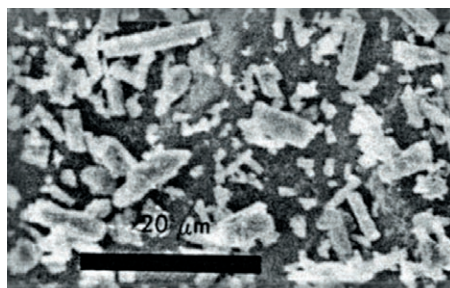


Рис. 4. Полугидрат сульфата кальция справа и дигидрат сульфата кальция слева (электронная микрофотография)

Таблица 1. Разновидности гипса в зависимости от способа производства




Название (по-английски)	Обычный гипс (plaster)	Модельный гипс (stone)	Супергипс (die stone)
Химическое название	β-полугидрат сульфата кальция	α-полугидрат сульфата кальция	α-полугидрат сульфата кальция
Формула	CaSO ₄ (1/2) H ₂ O	CaSO ₄ (1/2) H ₂ O	CaSO ₄ (1/2) H ₂ O
Форма порошка	Большие, пористые частицы неправильной формы	Небольшие частицы правильной формы, почти без пор	Еще более плотные и гладкие частицы, по сравнению с модельным гипсом
Электронная микрофотография			
Плотность	Пористый, частицы неправильной формы не способны к значительному уплотнению	Умеренно плотный	Плотный
Этапы производства	Нагревание до 115°C на воздухе	Нагревание до 125°C под давлением пара в автоклаве	Кипячение при 100°C в растворе хлорида кальция и хлорида магния
Вода для реакции, мл (на 100 г гипса)	18	18	18
Дополнительная вода, мл (на 100 г гипса)	32	12	6
Общее количество воды, мл (на 100 г гипса)	50	30	24
Соотношение вода/порошок	0,50	0,30	0,24
Применение	Оттисковый гипс, гипс для основания моделей	Гипс для моделей в съемном протезировании	Гипс для изготовления штампов зубов

Таблица 2. Классификация ADA

Классификация ADA →	Тип I	Тип II	Тип III	Тип IV	Тип V
Название	Impression plaster	Plaster	Cast stone	Die stone	High expansion
Соотношение вода/порошок	0,50 – 0,75	0,45	0,28 – 0,30	0,22 – 0,24	0,18 – 0,22
Время твердения (мин)	4 ± 1	12 ± 4	12 ± 4	12 ± 4	12 ± 4
Расширение после твердения	0,15%	0,30%	0,20%	0,10%	0,30%
Пористость	-----	35%	20%	10%	-----
Прочность при сжатии	4-8 МПа	9 МПа	20 МПа	35 МПа	35 МПа
Область применения	Оттиски беззубых челюстей	Диагностические модели	Диагностические модели, модели для изготовления съемных протезов, гипсовка моделей в артикулятор, цоколь в разборных моделях	Модели для изготовления несъемных протезов	Модели для изготовления несъемных протезов

Гипс I и II не применяется для изготовления разборных моделей.

Гипсы IV и V типа часто упаковывают в герметичные пакеты небольшими порциями, чтобы исключить поглощение гипсом воды после вскрытия упаковки и длительного хранения.

Фирма Whip Mix разработала и выпустила на рынок новый вид гипса V типа HandiMix для использования в стоматологической клинике для отливки неразборных моделей: ортодонтических и диагностических моделей, для последующего изготовления временных реставраций, капп для отбеливания и от бруксизма. Гипс и жидкость для замешивания уже расфасованы в соответствующих пропорциях. Гипс замешивается путем встряхивания специального стакана. В сравнительном исследовании с другими гипсами V и IV типа было установлено, что физические свойства нового гипса, замешиваемого по новой методике, не отличаются от других гипсов [5].

Появилась новая группа гипсов вне традиционных классификаций – это гипсы для сканирования (scannable die stones). Они обладают особыми оптическими свойствами: имеют опаловый цвет или цвет слоновой кости (Ivory), поверхность не дает бликов и в тоже время хорошо отражает луч света сканера. Некоторые CAD/CAM системы рекомендуют определенные марки гипсов для своих сканеров. Например, фирма Sirona для сканера системы Cerec inLab рекомендует использовать гипс Diamond Die (IV типа, усиленный пластмассой, цвета слоновой кости (Ivory), производитель –

фирма Hi-Tech, USA) и гипс Esthetic Base Gold (IV типа, производитель – фирма Dentona, Germany). Фирма KaVo рекомендует использовать для сканирования в CAD/CAM системе Everest модели из гипса Everest Rock. Фирма Whip-Mix разработала гипс для сканирования – LeanRock, IV типа, применение этого гипса позволяет не использовать специальный спрей при сканировании.

Свойства гипсовых моделей

Время отвердевания

Winkler и соавт. изучали различными методами твердение гипса III и IV типа [31]. Было установлено, что время отвердевания при определении тестом иглы Gillmore составляет 3 минуты и 10 минут соответственно, методом сканирующей электронной микроскопии – 10 и 20 минут, а методом дифракции рентгеновских лучей – 20 и 60 минут.

Тип III



Рис. 5. Elite Model (Zhermack)

Прочность

Помимо прочности на сжатие, значение которой входит в стандарт для гипса, значимой является также трансверзальная прочность, т.е. нагрузка на излом, возникающая при удалении модели из оттиска.

В исследовании Derrien (1995) изучалась трансверзальная прочность на излом различных материалов [13]. Гипс IV типа Fuji Rock (GC) продемонстрировал низкую прочность – 18,9 МПа, по сравнению с эпоксидной смолой и полиуретаном.

Schwedhelm E.Ricardo и Xavier Lere (1997) исследовали прочность на отлом гипсов IV типа (Silky-Rock и Resin-Rock) и гипсов V типа (Prima-Rock и Hard-Rock) [26]. Изучалось значение нагрузки, при которой происходил отлом гипсовой культы отпрепарированного под металлокерамическую коронку резца верхней челюсти. Кроме того, модели вы-



Рис. 6. Moldadur (Heraeus Kulzer)

Тип IV



Рис. 7. Fuji Rock (GC)



Рис. 8. Elite Rock (Zhermack)



Рис. 9. GILROCK (Giulini)



Рис. 10. Moldastone (Heraeus Kulzer)

нимались из оттиска через разные промежутки времени: полчаса, 1 час, 12 часов и 24 часа. Результаты эксперимента показали, что наибольшей прочностью обладают гипсы V типа, и после выдержки в течение 12 и 24 часа прочность моделей значительно возрастает, по сравнению с исходным уровнем у всех тестируемых гипсов. Исследователи сделали вывод, что если оттиск был получен с тонких и длинных зубов, лучше выждать по крайней мере 12 часов перед вскрытием модели. Изменения в прочности они связывают с уменьшением влажности гипсовой модели.

Воспроизведение деталей поверхности

Dergien и Le Menn изучали способность гипса 4-го типа (Fuji-rock) воспроизводить детали поверхности, и установили, что гипс способен воспроизводить шерховатость не менее 20 микрон, что связано с размером его кристаллов – от 15 до 25 микрон [14].

Butta R и соавт. исследовали совместимость гипсов IV типа (Silky-Rock, Fuji Rock, Suprastone и Vel-Mix) и А-силиконов (Examix-NDS, Doric-ES Flo-Light, Panasil Contact Plus, Extrude Wash и President Plus Jet) на основании четкости воспроизведения бороздки в 20 микрон [7]. Используемые в исследовании оттисковые материалы полностью воспроизвели борозку в 20 микрон. Однако оттисковые материалы продемонстрировали различную совместимость с гипсами IV типа. Только 25% гипсовых моделей полностью воспроизвели борозку в 20 микрон с четкими краями, 88% из них были сделаны из гипса Suprastone.

Tredwin и соавт. изучали воздействие поверхностно-активного вещества (ПАВ) на воспроизведение деталей поверхности моделей из гипсов IV типа (Silky-Rock, Fuji Rock, Suprastone и Vel-Mix). Половина оттисков из А-силиконов (Examix-NDS, Doric-ES Flo-Light, Panasil Contact Plus, Extrude Wash и President Plus Jet) была обработана сурфактантом Augofilm [29]. Оценивалось воспроизведение бороздки в 20 микрон. Augofilm значительно уменьшал ($P < 0,01$) совместимость между Examix-NDS и Suprastone, Examix-NDS и Velmix,

Extrude Wash и Fuji Rock.

Устойчивость к абразии

Гипс имеет плохую устойчивость к абразии – это один из его недостатков.

Lindquist TJ исследовал абразию у 3 видов гипса: Microstone (III тип), обычный гипс IV типа Silky Rock и гипс, модифицированный пластмассой, Resin Rock (IV тип) [21]. Измерение выполнялись через 24 часа и через 7 дней после отливки модели. Гипс III типа показал наименьшую устойчивость к абразии и через 24 часа, и через 7 дней. У всех материалов меньшая абразия наблюдалась спустя 7 дней, по сравнению со значениями абразии через 24 часа. Не было обнаружено значительных различий в стираемости между обычным гипсом IV типа и гипсом, модифицированным пластмассой, через 24 часа и 7 дней.

В исследовании Shim HW изучалась устойчивость к абразии двух гипсов III типа, 6 гипсов IV типа (включая недавно разработанный стоматологический гипс) и один гипс V типа [27]. Было установлено, что гипсы, содержащие пластмассу, такие как Tuff Rock и Resin Rock, наиболее устойчивы к абразии. Кроме того, все гипсы IV и V типа более устойчивы к абразии, чем гипсы III типа.

Для уменьшения стираемости и отломов кромок гипсовых моделей используют специальные жидкости – «упрочнители» гипса. Они бывают двух видов: одни заменяют воду при отливке гипсовых моделей, другие наносят кисточкой, на уже обработанный штампик отпрепарированного зуба, ниже и выше конечной линии препарирования.

Например, фирма Whip Mix предлагает жидкость Gypsum Hardener, которую используют вместо воды при отливке модели. Она повышает текучесть гипса после замешивания, увеличивает его твердость и уменьшает возможность отлома кромок. Жидкость содержит 10-20% аморфной коллоидной окиси кремния. Ее можно использовать со всеми гипсами, за исключением гипсов, содержащих пластмассу. Например, Resin Rock. Кроме того, необходимо будет уменьшить на 1 мл соотношение вода/гипс.



Рис. 11. Жидкость для улучшения свойств гипса



Рис. 12. Жидкость, превращающая гипс в материал, схожий с эпоксидной пластмассой

Фирма Cbite предлагает жидкости, которые изменяют свойства гипса IV типа, превращая его в гипс, усиленный пластмассой (рис. 11), или в материал схожий с эпоксидной пластмассой (рис. 12). Улучшаются физические свойства гипса: прочность, устойчивость к абразии, гладкость поверхности.

Другие упрочнители (рис. 13) представляют собой жидкости, которые впитываются в поверхность гипсового штампика и заполняют поры между кристаллами гипса. Они наносятся кисточкой на штампик, покрывается вся культия зуба за исключением ко-

нечной линии препарирования и 1 см ниже этой линии.

Harris и соавт. исследовали прочность поверхности методом Кноор трех различных гипсов: Die-Keen (V типа), Silky-Rock и ResinRock (IV типа), покрытых упрочнителем Permabond 910 и Clear Coat, и без покрытия. Было установлено, что применение упрочнителя значительно снижает поверхностную прочность гипсов [16].

Lindquist TJ и соавт. устойчивость к абразии и поглощение воды различных гипсов (Die-Keen (V), Vel-Mix, Silky-Rock и ResinRock (IV)) покрытых упрочнителями поверхности (Permabond 910 и Clear Coat) и без покрытия [22]. Было установлено, что достоверное значительное уменьшение абразии поверхности наблюдается только при покрытии гипса Vel-Mix (IV) упрочнителем Clear Coat, а существенное уменьшение абсорбции воды происходит при покрытии упрочнителем гипса Silky-Rock (IV).

Расширение

При затвердевании гипса его объемные размеры увеличиваются, хотя молярный объем уменьшается примерно на 7,1% (1). Расширение гипса связано с тем, что его кристаллы имеют сферолитную игольчатую форму, напоминающую снежинки, и по мере роста они оказывают давление друг на друга. Однако, на самом деле материал сжимается (это подтверждается уменьшением молярного объема), при этом между кристаллами образуются большие пустоты, что приводит к значительной пористости гипса.

В 1969 г. в исследовании Lautenschlager EP и Corbin F была обнаружена взаимосвязь между микропорами и степенью расширения гипса. Была выдвинута гипотеза, что микропоры возникают из-за отталкивания растущих кристаллов гипса [20].

Согласно стандарту ADA степень расширения гипса измеряется спустя 2 часа после отливки модели и измеряется в процентах (табл. 2).

Наименьшим расширением (0,02% через 2 часа) обладают «артикуляционные» гипсы, которые относятся к III типу гипсов и имеют прочность на сжатие через 1 час после отливки не

менее 20 МПа. Они предназначены для гипсовки моделей в артикулятор. Wise M установил, что неразборные модели с аналогами имплантатов, отлитые из артикуляционного гипса (Gnathostone, Zeus), более точные, чем неразборные модели из обычного гипса IV типа (Velmix, Kerr), и рекомендовал использовать артикуляционный гипс для отливки неразборных моделей с аналогами имплантатов [32]. Однако, артикуляционный гипс нельзя применять для разборных моделей с отпрепарированными зубами, т.к. он хрупок и его сложно замешивать в вакуумном смесителе.

Heshmati Reza и соавт. исследовали расширение после затвердевания 6 марок гипса Die-Keen (V), Jade Stone (V), Vel-Mix (IV), ResinRock (IV), Fuji Rock (IV) и Silky Rock (IV) [18]. Измерение выполнялось электронным микрометром, соединенным с портативным компьютером, через интервалы времени в 10 мин, 30 мин, 2 ч, 24 ч, 48 ч, 72 ч, 96 ч, 120 ч. Было обнаружено, что расширение гипса продолжается спустя 2 часа после отливки модели, степень расширения варьировала от 22% до 71% по отношению к расширению в течение 2 часов. Гипс Die-Keen продемонстрировал наименьшее расширение после 2 часов затвердевания. В основном расширение завершилось спустя 96 часов после замешивания гипса.

Teraoka F и Takahashi J исследовали расширение гипса в трех направлениях в силиконовом оттиске [28]. Было установлено, что при открытой ложке расширение по горизонтальной и вертикальной оси значительно различалось, при закрытой ложке расширение по все осям было равномерным.

Сушка моделей

Некоторые производители советуют подождать от 24 до 48 часов, прежде чем приступать к работе с гипсовой моделью. Однако стоматологам и зубным техникам часто необходимо работать с моделью сразу после отливки, поэтому применяется сушка гипсовой модели, например, в микроволновой печи.

Yar AU и соавт. исследовали влияние сушки в микроволновой печи на размерную точность цилиндрических



Рис. 13. Упрочнитель гипса фирмы Renfert (Германия) на основе пластмассы

гипсовых штампов (Silky Rock; IV; Whipmix) [33]. Не было обнаружено значительных различий в процентной потере веса после сушки в микроволновой печи и после сушки на воздухе при комнатной температуре в течение 24 часов. Кроме того, не было значительных различий в изменении размеров после сушки в микроволновой печи при 490 W в течение 60 секунд и после сушки на воздухе. Однако при сушке в микроволновой печи при 700 W в течение 40 секунд произошли значительные изменения размеров гипсового штампа. Исследователи рекомендовали использовать для сушки моделей микроволновую печь при 490 W в течение 40 секунд.

Hersek N и соавт. исследовали поперечную прочность на разрыв 5 марок гипса IV типа (Moldano, Amberok, Herastone, Shera-Sockel и Fujirock) [17]. Образцы гипса сушились в микроволновой печи при 600 W и частоте 2350 MHz в течение 10 минут. Было установлено, что для всех исследуемых гипсов прочность на разрыв после сушки в микроволновой печи оказалась значительно выше ($P < 0,1$) (2,99 МПа), чем при сушке на воздухе (2,53 МПа).

Tuncer N и соавт. изучали прочность на сжатие гипса Moldano (III тип), Glastone (IV тип) и паковочной массы Multi-vest после сушки на воздухе и сушки в микроволновой печи при низкой (550 W) и высокой мощности в течение (1450 W) 5 и 15 минут [30]. Было обнаружено, что использование микроволнового излучения высокой мощности приводит

к уменьшению прочности на сжатие гипса.

Гальванизированные модели

Существует технология изготовления моделей, в которых штампки отпрепарированных зубов покрываются слоем гальванического металла. В оттиск, напротив отпрепарированного зуба с небной поверхности, устанавливается проволочная медная лента, покрытая оловом [11]. Кисточкой в оттиск наносится серебряный порошок. Излишки порошка удаляются сжатым воздухом. Красным воском в оттиске блокируется область гальванизации. При помощи пипетки гальваническим раствором, содержащим серебро, заполняют полость, покрытую металлическим порошком, так, чтобы не образовалось пузырьков воздуха. Оттиск устанавливается в гальванический аппарат, подключается электрический ток. Вначале пропускается 10 мА в течение часа и затем 20 мА в течение 12 часов. Посеребренный оттиск заполняется гипсом или пластмассой (например, Duralay), устанавливаются пины и отливаются разборная модель.

Гальванический слой может быть серебряным или медным. Растворы, используемые для гальванизации, разные для каждого металла. Растворы для электроосаждения серебра содержат цианид, и очень токсичны. Растворы для электроосаждения меди имеют высокую кислотность.

Поверхность металлизированных штампиков получается более твердой и устойчивой к абразии, чем у гипсовых моделей. Растворы и электроды для гальванических моделей выпускаются фирмой American Dental Supply (USA).

В исследовании Crispin было доказано, что на гальванизированных моделях получают полные коронки с более точным краевым прилеганием, чем на обычных гипсовых моделях [12]. Cassimaty EM также исследовал точность металлизированных медью моделей по сравнению с гипсовыми моделями [8]. Было установлено, что штампки, покрытые медью, более точные, чем гипсовые.

Эпоксидная пластмасса

Эпоксидная смола – синтетическая смола, продукт поликонденсации эпихлоргидрина с фенолами (рис. 14). Реакция отверждения с катализатором – экзотермическая. Первый синтез эпоксидной пластмассы на основе бисфенола-А был выполнен в 1936 г. Dr. Pierre Castan в Швейцарии и Dr. S.O. Greenlee в США.

Перед отливкой модели из эпоксидной пластмассы необходимо обработать оттиск специальным разделителем. При замешивании эпоксидная пластмасса обычно требует centrifугирования для удаления пузырьков воздуха. Эпоксидная пластмасса для моделей

выпускается фирмой American Dental Supply (USA).

Воспроизведение деталей поверхности

Derrien и Le Menn установили, что эпоксидная пластмасса способна воспроизводить бороздки размером в 1 микрон, что сопоставимо со свойствами А-силикона [14].

Этот результат подтвердило исследование Duke P [15]. Кроме того, было обнаружено, что эпоксидная пластмасса более устойчива к абразии, имеет трансверзальную прочность в три раза выше, чем у гипсов IV типа, но имеет более низкую твердость поверхности и дает усадку при затвердевании.

В настоящее время применение эпоксидной пластмассы в стоматологии резко снизилось. Сейчас она редко используется для изготовления разборных моделей, а в основном применяется в специальных моделях для электроэрозионной обработки каркасов (рис. 16) съемных и несъемных протезов с опорой на имплантаты.

Возможно, уменьшение применения эпоксидной пластмассы по сравнению с 70-90 годами прошлого столетия связано с тем, что были обнаружены вредные воздействия катализатора эпоксидной смолы у рабочих химических предприятий.

Выявлены определенные негативные эффекты Бисфенол-А:

- усиление эстрогенной активности,
- повреждение репродуктивных органов у женщин,

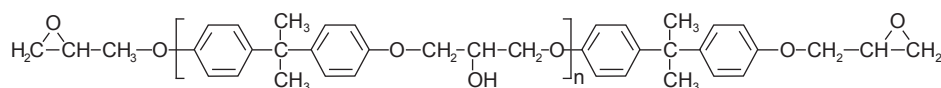
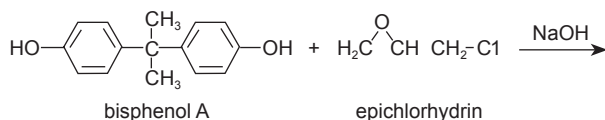


Рис. 14. Реакция полимеризации эпоксидной смолы между эпихлоргидрином и бисфенолом-А

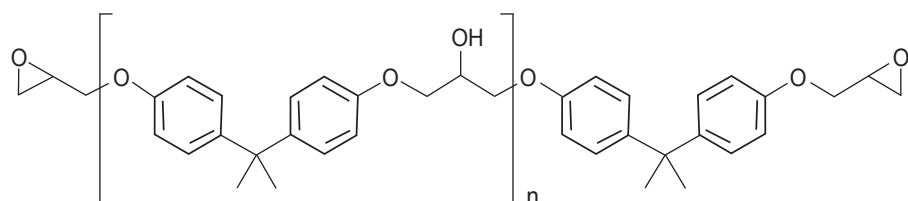


Рис. 15. Схема преполимера эпоксидной смолы



Рис. 31. Модель с эпоксидной пластмассой для электроэрозионной обработки каркаса несъемного протеза с опорой на имплантаты

• рак поджелудочной железы.

Например, Cowles SR исследовал смертность среди сотрудников, занимающихся научными исследованиями в области пластмасс и смол, и обнаружил увеличение смертности от рака поджелудочной железы по сравнению со среднестатистическими данными в стране [10]. Prins GS выявил взаимосвязь между веществами, нарушающими уровень эстрогенов (к ним относится и бисфенол-А), и раком простаты [24].

Полиуретан

В состав полиуретанового материала для моделей входит база – алифатический полиэфирный полиол, и отвердитель – полиизоционат на основе дифенилметан диизоционата (рис. 17, 18). Первый синтез полиуретана был выполнен Otto Bayer в лаборатории I.G. Farben (Германия).

При отливке оттисков из полисульфида или полиэфира (Импрегум, 3 М) необходимо нанести на оттиск специальный сепаратор от полиуретана.

Рабочее время полиуретана – 3-4 минуты. Модель вынимается из оттиска через 1 час после отливки. Через 2-3 часа с моделью можно работать. По данным фирм-производителей полиуретан обладает усадкой 0,025% при застывании. Твердость по Шору – 78. Твердость по Виккерсу – 12. Модуль эластичности – 2800 МПа.

Прочность на изгиб – около 33 МПа.

Согласно исследованиям полиуретан значительно прочнее гипса, воспроизводит детали оттиска размером в 1-2 микрона, но обладает значительной усадкой и не имеет долгосрочной размерной стабильности [13,14].

Фирма Deltamed (Германия) выпускает полиуретановый материал CC-UNI-DIE, фирма Schutz-dental (Германия) производит полиуретановый материал AlphaDie MF (рис. 19).

В CAD\CAM системе iTero (Cadent) модель изготавливается по цифровому слепку из высокопрочного полиуретана методом фрезерования. Применяется 5-осевой фрезерный станок с ЧПУ VF-2TR фирмы Haas (США) (рис. 20). Точность позиционирования сверла по 1 оси ± 0,005 мм, повторяемая точность позиционирования сверла ± 0,0025 мм. Модели фрезеруются с разборными штампиками и фиксируются в специальном артикуляторе в центральной окклюзии (рис. 21, 22, 23). Одно из достоинств таких моделей – долгосрочная размерная стабильность и отсутствие усадки, именно этих качеств не хватает литевому полиуретану.

Силиконы

Модели со штампиками и цоколем из прочного силикона применяются для изготовления композитных вкла-



Рис. 19. Полиуретановый материал AlphaDie MF фирмы Schutz-dental



Рис. 20. Фрезерный станок VF-2TR, изготавливающий модели зубного ряда из высокопрочного полиуретана

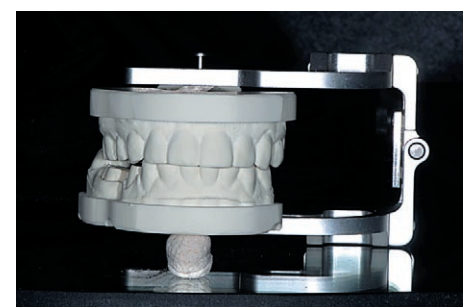


Рис. 21-23. Полиуретановая модель, изготовленная в CAD\CAM системе iTero (Cadent)

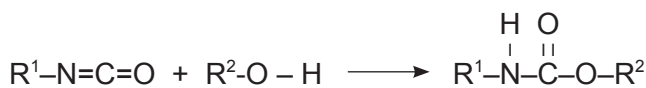


Рис. 17. Общая реакция образования полиуретана

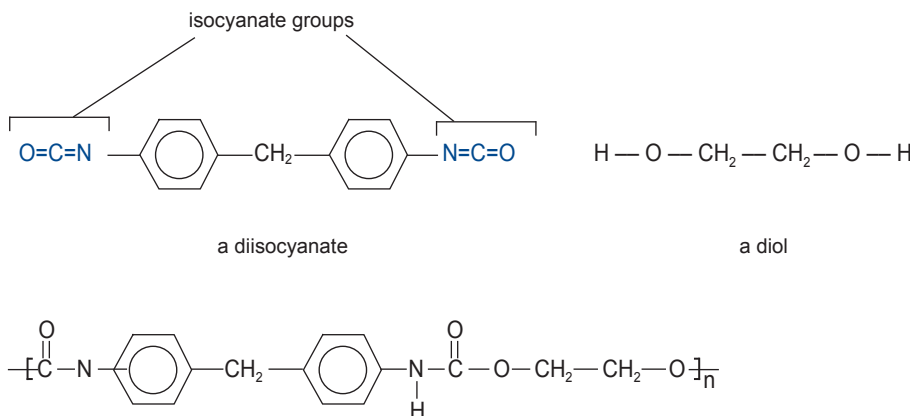


Рис. 18. Получение полиуретана

док и накладок непосредственно в кабинете стоматолога, а также для изготовления пластмассовых виниров и временных коронок. В альгинатный оттиск из смесителя с насадкой вводится слой высокопрочного быстротвердеющего силикона, имеющего цвет как у гипса. Затем сверху наносится слой более вязкого и прочного силикона для создания цоколя при помощи готовой формы. Штампики разрезаются острым ножом или бритвой. Силиконовые модели имеют следующие преимущества: быстрота и легкость изготовления (модель готова через 5 минут) (рис. 36-42); более гладкая поверхность, чем у гипсов; меньше вероятность отколов и повреждения по сравнению с гипсами; слегка эластичные штампики позволяют извлечь реставрацию даже при наличии небольших поднутрений. Недостатки силиконовых моделей: узкие показания к применению и высокая стоимость по сравнению с гипсовыми моделями.

На рынке присутствует несколько силиконовых материалов для изготовления моделей: Mach-2 и Blu-Mousse Super Fast фирмы Parkell (США); Mach Stone фирмы Pearson (Германия) и Die Flex фирмы Danville (США).

Фотополимерные модели

В CAD\CAM системе LAVA C.O.S. рабочая модель по цифровому оттиску создается методом стереолитографии из высокопрочного фотополимера. Технологию получения физических моделей из пластмассы по «компьютерным чертежам» изобрел инженер Чарльз Халл в 1986 году. Он основал компанию 3D Systems, которая и сегодня является одним из лидеров среди производителей 3D-принтеров. Принцип стереолитографии заключается в использовании фотополимера в жидком состоянии, поверхность которого отверждается лучом УФ-лазера в соответствии с рисунком текущего слоя. Рисунок получается послойной «нарезкой» исходной компьютерной 3D-модели с помощью специального программного обеспечения. После формирования текущего слоя стол с моделью опускается на толщину слоя, а поверхность с помощью

специального выравнивателя опять заливается жидким полимером, из которого формируется следующий слой. Готовый образец промывается спиртом или ацетоном, чтобы удалить остатки полимера (поддерживающие структуры, и некоторое время (15-20 мин) выдерживается под УФ-лампой (в УФ-камере дополимеризации) для окончательного затвердевания.

Минимальная толщина слоя фотополимера – 50 микрон, максимальная – 150 микрон, причем производитель станков предупреждает, что минимальная толщина пленки полимера во многих случаях недостижима. Можно предположить, что воспроизведение деталей поверхности у таких моделей будет значительно хуже, чем у гипса, эпоксидной пластмассы, полиуретана и гальванических моделей.

Для производства моделей зубных рядов используются SLA-машины фирмы 3D Systems серии ViperPro и более производительные серий iPro 8000, iPro 9000 Center фирмы 3D Systems (США) (рис. 27). Модели изготавливаются из высокопрочного нанокompозита Accura Bluestone (рис. 28). По химическому строению, это – эпоксидная пластмасса, содержащая активный растворитель.

Состав:

Инертный наполнитель – 40-70%
Аморфный оксид кремния – 10-30%

Циклоалифатическая эпоксидная пластмасса – 10-30%

Сложный эфир акрилата – 1-10%
Полиол – 0,1-5%

Карбонатный алкил – 0,1-5%

Соединение сурьмы – 0,1-5%

Замещенный кетон – 0,1-5%

Физические свойства:

Прочность на разрыв – 66-68 мПа.

Прочность на изгиб – 124-154 мПа.

Прочность по Шору – 92.

Выдерживает температуру до 250 градусов по Цельсию.

SLS модели

SLS – Selective Laser Sintering, селективное лазерное спекание

Согласно этому процессу модели создаются из порошковых материалов за счет эффекта спекания при



Рис. 24. Силиконовый материал Mach-2 и Blu-Mousse Super Fast фирмы Parkell (США)



Рис. 25. Силиконовая модель для изготовления временных виниров



Рис. 26. Временные виниры на силиконовой модели



Рис. 27. Станок iPro 8000 MP SLA Center фирмы 3D Systems (США)

помощи энергии лазерного луча. В данном случае, в отличие от SLA-процесса (стереолитографии), лазерный луч является не источником света, а источником тепла. Попадая на тонкий слой порошка, лазерный луч спекает его частицы и формирует твердую массу, в соответствие с геометрией детали. В качестве материалов используются полиамид, полистирол, песок и порошки некоторых металлов. Существенным преимуществом SLS-процесса является отсутствие так называемых поддержек при построении модели (в процессах SLA и MJM при построении нависающих элементов детали используются специальные поддержки, предохраняющие свежепостроенные тонкие слои модели от обрушения). В SLS-процессе в таких поддержках нет необходимости, поскольку построение ведется в однородной массе порошка. После построения модель извлекается из массива порошка и очищается.

Фирма EOS (Германия) разработала технологию изготовления моделей зубных рядов SLS методом из пластмассы (рис. 29-31). Возможны два варианта изготовления модели: с точностью в 100 микрон и с точностью в 60 микрон.

Обсуждение:

Производители утверждают, что эпоксидная смола и полиуретан обладают усадкой меньшей (в абсолютном значении), чем расширение у гипса, 0,001% и 0,025% соответственно. Однако, сравнительные исследования точности различных материалов не согласуются с этими данными.

Bailey J.H и соавт. исследовали размерную точность в трех направлениях штампиков из гипса, эпоксидной



Рис. 28. Стереолитографические модели зубных рядов из фотополимера



Рис. 29. Установка FORMIGA P 100 фирмы EOS (Германия), которая используется для изготовления моделей SLS методом



Рис. 30-31. SLS модели из пластмассы



пластмассы и посеребренных [6]. Наименьшие изменения по сравнению с шаблоном были зафиксированы у посеребренных штампиков, затем у штампиков из эпоксидной пластмассы, и наибольшие отклонения были у штампиков из гипса.

В исследовании Chaffee N. R и соавт. сравнивалась точность неразборных моделей полного зубного ряда нижней челюсти между тремя ориентирами (в области передних резцов и молярами справа и слева), изготовленных из гипса Silky Rock фирмы WhipMix и эпоксидной смолы фирмы Ivoclar [9]. Было обнаружено, что гипс и эпоксидная смола обеспечивают сходную степень точности при отливке полной зубной дуги.

В исследовании Paquette JM и соавт. изучалась точность моделей на шаблоне, где расстояние между ориентирами соответствовало средней длине мостовидного протеза из трех единиц (20,833 мм) [23]. Сравнивались материалы: гипс V типа Die Keen, гипс IV типа с частицами пластмассы Resin Rock, эпоксидная смола фирмы Ivoclar, замешанная по стандартной инструкции и по измененной схеме. Изменения схемы замешивания эпоксидной смолы заключались в следующем: во-первых, было изменено соотношение базы и катализатора (вместо стандартного 10 г базы на 1,17 г катализатора, что соответствует в объеме 5 мл базы и 1 мл катализатора, было использовано соотношение 10 г базы на 1 г катализатора); во-вторых, после centrifугирования залитого отливка помещался в морозильник при температуре -5°C на 5 минут, а затем в холодильник при температуре 5°C на 12 часов и в итоге выдерживался при комнатной температуре (23°C) дополнительно в течение 24 часов. Были получены следующие результаты изменения линейного расстояния: Die Keen, расширение 0.45%; гипс Resin Rock расширение 0.16%; эпоксидная смола Ivoclar с замедленным отверждением усадка 0.06%; эпоксидная смола Ivoclar, замешанная по инструкции производителя усадка 0.25%. Таким образом, замедление отверждения эпоксидной смолы повышает точность отливки модели и позволяет достичь

большой точности в абсолютном значении по сравнению с гипсовыми моделями из улучшенных гипсов.

Prisco R также исследовал точность штампиков из эпоксидной пластмассы (Blue Star Type E), замешанной разными способами: с соблюдением инструкции производителя, и с замедлением схватывания и нарушением пропорции замешивания [25]. В данном исследовании не было обнаружено улучшения объемной точности после изменения способа замешивания. Была зафиксирована высокая степень усадки эпоксидной пластмассы.

В исследовании Kenyon B J и соавт. измерялся вертикальный и два горизонтальных размера штампиков, получаемых из 7 различных материалов: металлические штампы с покрытием из меди, гипс IV типа Vel-Mix фирмы Kerr, гипс V типа Hard-Rock фирмы WhipMix, гипс IV типа с частицами пластмассы Resin Rock фирмы Whip-Mix, эпоксидная смола фирмы Amer. Dent. Sup. Easton, полиуретан Model-Tech фирмы Ivoclar, и бис-акриловый композит Integrity фирмы Dentsply [19]. По результатам исследования были сделаны следующие выводы:

Наибольшую точность среди тестируемых материалов продемонстрировали гипс IV типа с частицами пластмассы Resin Rock и штампы с медным покрытием.

Обычный гипс IV типа и гипс V типа показали расширение во время отверждения в пределах стандарта.

Эпоксидная смола имеет усадку, сопоставимую с расширением гипсов IV и V типа.

Полиуретан продемонстрировал комбинацию линейного расширения (по вертикали) и усадки (по горизонтали).

Бисакриловый материал обладает избыточной усадкой.

Гипс – наиболее подходящий материал для изготовления модели.

В исследовании Derrien изучалась трансверзальная прочность и размерная стабильность после отливки и через неделю гипса IV типа Fujii Rock (GC), эпоксидной смолы и полиуретана с различным содержанием порошка кварца в качестве экспериментального наполнителя [13]. Наихудшую трансверзальную прочность

18,9 МПа продемонстрировал гипс, эпоксидная пластмасса оказалась почти в 4 раза, а полиуретан в 5 раз прочнее гипса. Однако, гипс показал наилучшую размерную стабильность при измерении через 15 минут и через 1 неделю.

Duke P и соавт. выполнил сравнительное исследование физических свойств различных материалов для изготовления разборной модели: эпоксидной пластмассы Eроху-Die (Ivoclar), гипсов IV типа, модифицированных пластмассой, Resinrock (Whip Mix) и Milestone (Modern Materials), и обычных гипсов IV типа Silky-Rock (Whip Mix) и Die-Stone (Modern Materials) [15]. В результате было установлено:

Все гипсы продемонстрировали сходное расширение не более 0,08%, а эпоксидная пластмасса – усадку в 0,09%.

Лимит воспроизведения детали поверхности для гипсов был в 17 микрон, а эпоксидная пластмасса воспроизводила бороздку в 1 микрон.

Наиболее твердая поверхность оказалась у обычного гипса Die-Stone, а наименее твердая у эпоксидной пластмассы.

Эпоксидная пластмасса более устойчива к абразии, чем гипсы.

Трансверзальная прочность эпоксидной пластмассы в 3 раза выше, чем у гипсов.

Был сделан вывод о том, что физические свойства гипсов, модифицированных пластмассой, не превосходят значительно свойства обычных гипсов. Кроме того, по многим показателям эпоксидная пластмасса демонстрирует лучшие показатели, но ее усадка во время твердения не позволит создать реставрации с хорошим краевым прилеганием.

Заключение

Гипс наиболее часто применяется для изготовления разборных моделей, потому что он прост в использовании, не дорогой, не токсичен, имеет достаточную размерную стабильность и прочность. Однако его физические свойства не удовлетворяют требованиям высокой точности и прочности для рабочей модели.

Были разработаны новые сорта гипса, по результатам исследований

наибольшей точностью обладают гипсы IV типа с добавлением частиц пластмассы. Проводится контроль качества гипса, тщательно соблюдается технология отливки модели, выполняется сушка моделей для улучшения их качества и сокращения времени на подготовку модели к работе.

В тоже время разработаны новые материалы и способы изготовления для разборных моделей: электропокрытие гипсовой модели серебром или медью, на основе эпоксидной смолы и полиуретана, которые обладают более высокой прочностью, точностью в воспроизведении деталей поверхности и стойкостью к абразии, но технология изготовления моделей более сложная, дорогостоящая и они не получили широкого распространения. Только в одном сравнительном исследовании (Paquette JM и соавт.), в котором была изменена стандартная схема отливки модели из эпоксидной смолы, удалось получить более точные модели из эпоксидной смолы по сравнению с гипсами IV и V типа.

Кроме того, есть мнение, что небольшое расширение гипса более предпочтительно, чем усадка, т.к. оттисковые материалы тоже усаживаются.

Свойства гипса в основном определяются размером его частиц и количеством воды, оставшейся после отверждения. Расширение гипса обычно заканчивается через день после отливки модели. Предложены различные способы сушки гипсовых моделей, позволяющие значительно сократить время до окончательного расширения гипса без потери его прочностных свойств.

Список литературы:

1. Р. Крег, Дж. Пауэрс, Дж. Ватага «Стоматологические материалы: свойства и применение» (седьмое издание на английском, первое издание на русском). – МЕДИ 2005 г., стр. 183-201.
2. Ричард Ван Нурт «Основы стоматологического материаловедения» (второе издание). – 2004 г., стр. 213-218.
3. Маркус Резе «Стоматологические гипсы» // Дентал Юг, №2 (43), 2007 г.

4. ANSI/ADA Specification No. 25:2000/ISO 6873:1998 Date of approval: March 23, 2000 Dental Gypsum Products
5. Azer SS, Kerby RE, Knobloch LA. «Effect of mixing methods on the physical properties of dental stones.» // J Dent. 2008 Sep;36(9):736-44.
6. Bailey J.H., T.E. Donovan, J.D. Preston «The dimensional accuracy of improved dental stone, silverplated, and epoxy resin die materials» // Journal of Prosthetic Dentistry March 1988 (Vol. 59, Issue 3, Pages 307-310).
7. Butta R, Tredwin CJ, Nesbit M, Moles DR. «Type IV gypsum compatibility with five addition-reaction silicone impression materials.» // J Prosthet Dent. 2005 Jun;93(6):540-4.
8. Cassimaty EM, Walton TR. «Effect of three variables on the accuracy and variability of electroplated copper dies.» // Int J Prosthodont. 1996 Nov-Dec;9(6):547-54.
9. Chaffee N. R., I. H. Bailey, and D. I. Sherrard, «Dimensional accuracy of improved dental stone and epoxy resin die materials. Part I: Complete arch form.» // J Prosthet Dent 1997, Vol 77, NUMBER 3, p 235-238
10. Cowles SR, Tsai SP, Gilstrap EL, Ross CE. «Mortality among employees at a plastics and resins research and development facility.» // Occup Environ Med. 1994 Dec;51(12):799-803.
11. Crispin B.J., J.F. Watson, J.G. Bauer, K.R. Frawley «Silver-plated dies. Part I: Platability of impression materials.» // Journal of Prosthetic Dentistry May 1984 (Vol. 51, Issue 5, Pages 631-636).
12. Crispin B.J., J.F. Watson, K.R. Frawley «Silver-plated dies. Part II: Marginal accuracy of cast restorations.» // Journal of Prosthetic Dentistry June 1984 (Vol. 51, Issue 6, Pages 768-773)
13. Derrien Gérard, Georges Sturtz «Comparison of transverse strength and dimensional variations between die stone, die epoxy resin, and die polyurethane resin.» // J Prosthet Dent 1995;74:569-574
14. Derrien G, Le Menn G. «Evaluation of detail reproduction for three die materials by using scanning electron microscopy and two-dimensional profilometry.» // J Prosthet Dent. 1995 Jul;74(1):1-7.
15. Duke P, Moore BK, Haug SP, Andres CJ. «Study of the physical properties of type IV gypsum, resin-containing, and epoxy die materials.» // J Prosthet Dent. 2000 Apr;83(4):466-73.
16. Harris PE, Hoyer S, Lindquist TJ, Stanford CM. «Alterations of surface hardness with gypsum die hardeners.» // J Prosthet Dent. 2004 Jul;92(1):35-8.
17. Hersek N, Canay S, Akça K, Ciftçi Y. «Tensile strength of type IV dental stones dried in a microwave oven.» // J Prosthet Dent. 2002 May;87(5):499-502
18. Heshmati Reza H., William W. Nagy, Carl G. Wirth, Virendra B. Dhuru «Delayed linear expansion of improved dental stone.» // Journal of Prosthetic Dentistry July 2002 (Vol. 88, Issue 1, Pages 26-31)
19. Kenyon Brian J., Mark S. Hagge, Casimir Leknius, Walter C. Daniels, and Scott T. Weed «Dimensional Accuracy of 7 Die Materials.» // Journal of Prosthodontics, Vol 14, No 1 (March), 2005: pp 25-31
20. Lautenschlager EP, Corbin F. «Investigation on the expansion of dental stone.» // J Dent Res. 1969 Mar-Apr;48(2):206-10.
21. Lindquist TJ, Stanford CM, Mostafavi H, Xie XJ. «Abrasion resistance of a resin-impregnated type IV gypsum in comparison to conventional products.» // J Prosthet Dent. 2002 Mar;87(3):319-22.
22. Lindquist TJ, Stanford CM, Eric Knox. «Influence of surface hardener on gypsum abrasion resistance and water sorption.» // J Prosthet Dent. 2003 Nov, Volume 90, Issue 5, Pages 441-446
23. Paquette JM, Taniguchi T, White SN «Dimensional accuracy of an epoxy resin die material using two setting methods.» // J Prosthet Dent 2000;83:301-305.
24. Prins GS. «Endocrine disruptors and prostate cancer risk.» // Endocr Relat Cancer. 2008 Sep;15(3):649-56. Epub 2008 Jun 4.
25. Prisco R, Cozzolino G, Vigolo P. «Dimensional Accuracy of an Epoxy Die Material Using Different Polymerization Methods.» // J Prosthodont. 2008 Nov 18.
26. Schwedhelm E.Ricardo, Xavier Lepe «Fracture strength of Type IV and Type V die stone as a function of time.» // J Prosthet Dent 1997; Vol. 78, Issue 6, 554-559.
27. Shim HW, Yi YJ, Cho LR, Chung KH, Kim KN. «A Study on the Abrasion Resistance and Surface Roughness of the Dental Stones.» // J Korean Acad Prosthodont. 2002 Apr;40(2):184-192. Korean.
28. Teraoka F, Takahashi J. «Dimensional changes and pressure of dental stones set in silicone rubber impressions.» // Dent Mater. 2000 Mar;16(2):145-9.
29. Tredwin CJ, Nesbit M, Butta R, Moles DR. «Effect of a laboratory surfactant on compatibility of type IV dental stones with addition-cured silicone impression materials.» // Eur J Prosthodont Restor Dent. 2008 Jun;16(2):73-6.
30. Tuncer N, Tufekçioğlu HB, Calik-kocaoglu S. «Investigation on the compressive strength of several gypsum products dried by microwave oven with different programs.» // J Prosthet Dent. 1993 Mar;69(3):333-9.
31. Winkler Mark M., Peter Monaghan, Jeremy L. Gilbert, and Eugene P. Lautenschlager, «Comparison of four techniques for monitoring the setting kinetics of gypsum.» // J Prosthet Dent 1998;Vol 79: 532-536.
32. Wise M. «Fit of implant-supported fixed prostheses fabricated on master casts made from a dental stone and a dental plaster.» // J Prosthet Dent. 2001 Nov;86(5):532-8.
33. Yap AU, Yap SH, Teo JC, Tay CM, Ng KL, Thean HP. «Microwave drying of high strength dental stone: effects on dimensional accuracy.» // Oper Dent. 2003 Mar-Apr; 28(2):193-9.

Materials for dental models: literature review.

Ryachovskiy A.N., D.M.Sc., Prof., Head of Prosthodontics Department, CSRID and MFCh Rosmedtechnologies,

Yachanov M.M., scientific employee of Department of Contemporary Technologies in Prosthodontics, CSRID and MFCh, Moscow

Different characteristics of dental stone, its manufacture methods, existing classification of American Dental Association, features of dental models made of stone are described in the current review. Authors analyze literature data considering the different parameters of dental stone models: time of hardening, precision, strength to abrasion, expansion. Other chemical classes of materials that can be used for model fabrication, such as epoxy resin, polyurethane and silicones are also described in details. Authors give the comparison between different materials, emphasizing their advantages and disadvantages.

Key words: dental stone, dental model, epoxy resin, polyurethane, silicones, stereo lithographic.