

Wpływ metody fotopolimeryzacji kompozytów stomatologicznych na bazie żywic dimetakrylanowych na naprężenia skurczowe oraz wybrane właściwości utwardzonego materiału

Kinga Bociąg^{1), *)}, Michał Krasowski¹⁾, Monika Domarecka²⁾, Jerzy Sokołowski²⁾

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.499](https://doi.org/10.14314/polimery.2016.499)

Streszczenie: Materiały kompozytowe na bazie żywic dimetakrylanowych, stosowane w stomatologii zachowawczej, polimeryzowano różnymi metodami za pomocą światła o różnej gęstości mocy. Analizowano wpływ sposobu naświetlania kompozytu na powstające w materiale naprężenia skurczowe oraz wybrane właściwości utwardzonego kompozytu. Próbkę naświetlano z jednej strony w sposób: ciągły, przerywany, z zastosowaniem metody *soft-start* lub *pulse delay*. Oceniono efektywność polimeryzacji, średnicową wytrzymałość na rozciąganie (*DTS*) oraz mikrotwardość Vickersa (*HV*) badanych kompozytów. Stwierdzono, że najmniejsze naprężenia skurczowe są generowane podczas naświetlania kompozytu w sposób konwencjonalny (naświetlanie ciągłe) oraz metodą *pulse delay*, natomiast największe naprężenia skurczowe występują w materiale naświetlanym w sposób przerywany. Ponadto kompozyt naświetlany metodą *pulse delay* charakteryzuje się największą twardością *HV1*. Nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic między *DTS* próbek polimeryzowanych w różny sposób. Niezależnie od czasu i warunków naświetlania kompozytów stopień konwersji jest zadowalający i wynosi nie mniej niż 65 %.

Słowa kluczowe: żywice dimetakrylanowe, kompozyty stomatologiczne, fotopolimeryzacja, naprężenia skurczowe.

Effect of the method of photopolymerization of dental composites based on dimethacrylate resin on the shrinkage stresses and selected properties of the cured material

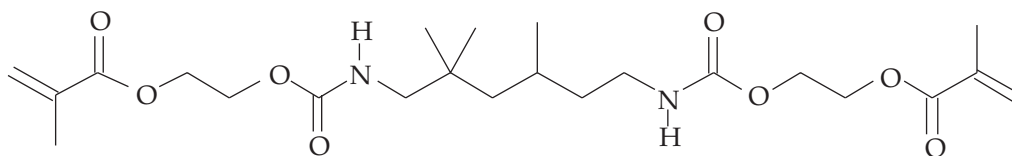
Abstract: The composite materials used in conservative dentistry were obtained through polymerization of dimethacrylate resins by light with different power density. The effects of composite irradiation method on the shrinkage stresses induced in the material and selected properties of the cured product were analyzed. The polymerization was carried out for 60 s irradiating the sample from one side continuously, intermittently (after every 20 sec exposure the samples were conditioned for 5 min), by using the “soft-start” method (10 s at 200 mW/cm², 5 s at 200–1400 mW/cm², remaining time at 1400 mW/cm²) or “pulse delay” method (2 s at 200 mW/cm², 2 min break, 58 s at 1400 mW/cm²). The efficiency of polymerization, diametral tensile strength (*DTS*) and Vickers microhardness (*HV*) of the composites were evaluated. It was found that the smallest stresses are generated during the irradiation of the composite in a conventional way (continuous exposure) and using “pulse delay” method. The largest stresses occur in the material irradiated in an intermittent way. The composite irradiated using “pulse delay” method has the highest hardness *HV1*. There are no statistically significant differences between *DTS* of the differently polymerized samples. Regardless of how long and by what method the composites were cured their degree of conversion was satisfactory and not lower than 65 %.

Keywords: dimethacrylate resins, dental composites, photopolymerization, shrinkage stresses.

¹⁾ Uczelniane Laboratorium Badań Materiałowych Uniwersytetu Medycznego w Łodzi, ul. Pomorska 251, 92-213 Łódź.

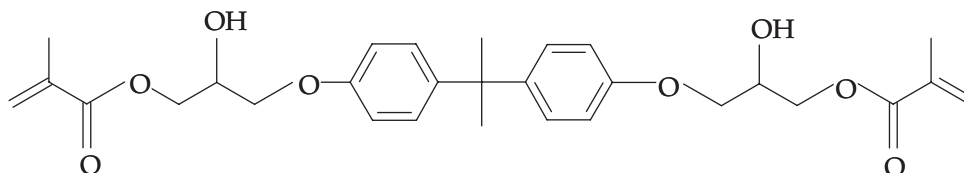
²⁾ Zakład Stomatologii Ogólnej Uniwersytetu Medycznego w Łodzi, ul. Pomorska 251, 92-213 Łódź.

*) Autor do korespondencji; e-mail: kinga.bociog@op.pl



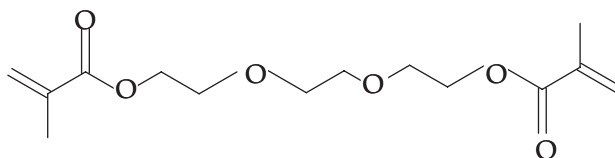
(I) UDMA

1,6-bis(metakryloiloxy-2-etoksykarbonyloamino)-2,2,4-trimetyloheksan



(II) bis-GMA

2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-metakryloiloxypropoksy)fenylo]propan



(III) TEGDMA

dimetakrylan glikolu trietylenowego

Kompozyty ceramiczno-polimerowe stosowane w stomatologii wykorzystuje się przede wszystkim do bezpośredniej odbudowy twardych tkanek zębów – obecnie wykonuje się z nich ponad 70 % wszystkich wypełnień. W skład takich kompozytów wchodzi faza organiczna, którą stanowi polimerowa osnowa [tworzona najczęściej przez żywice dimetakrylanowe lub dimetakrylanowo-uretanowe, wzory (I)–(III)] oraz faza nieorganiczna, którą stanowi napełniacz (przede wszystkim związki krzemu: ditlenek – krzemionka amorficzna, kwarc i borokrzemiany, szkło litowo-, strontowo-, barowo-glinowe oraz tlenki cyrkonu i glinu) [1–4]. Właściwości kompozytowego materiału są więc funkcją rodzaju i ilości proszku ceramicznego oraz budowy chemicznej monomerów [5].

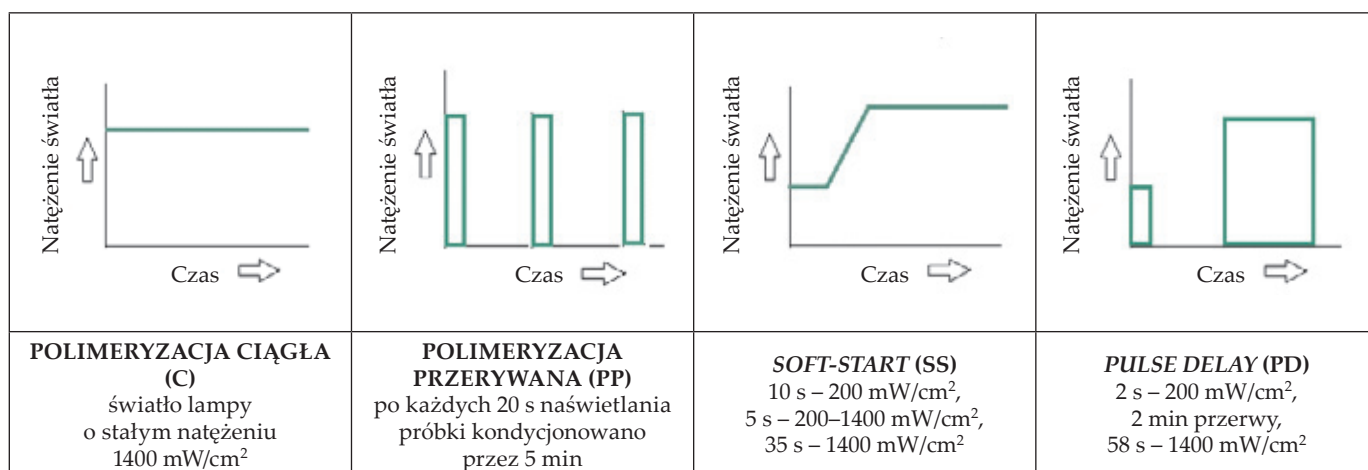
O powszechności użycia kompozytów stomatologicznych na bazie światłoutwardzalnych żywic dimetakrylanowych decyduje przede wszystkim łatwość ich aplikacji, formowania, szybkość utwardzania, bardzo dobre właściwości użytkowe oraz estetyka wykonanej za ich pomocą rekonstrukcji. Do ich podstawowych wad można jednak zaliczyć skurcz polimeryzacyjny oraz efekty termiczne podczas naświetlania. Skurcz polimeryzacyjny kompozytów stomatologicznych jest spowodowany przekształcaniem w wyniku fotopolimeryzacji oligomerów dimetakrylanowych w makrocząsteczki. Podczas tego procesu między makrocząsteczkami tworzą się mocne, krótkie wiązania kowalencyjne, a zanikają relatywnie słabe, pierwotne oddziaływania van der Waalsa. Skutkiem tego jest zmniejszenie początkowej odległości między cząsteczkami monomeru, wynoszącej 0,3–0,4 nm, do odległości pojedynczego wiązania kowa-

lencyjnego ~0,15 nm między merami [6, 7]. Średnia wartość skurczu liniowego, zmierzona w warunkach *in vitro*, wynosi 0,2–2,0 %, a skurcz objętościowy może być nawet kilkakrotnie większy i sięgać 7 % [8]. Zdecydowana większość handlowo dostępnych kompozytów zmniejsza swoją objętość średnio o 2–3 % [9–11]. W następstwie tego zjawiska w materiale zamkniętym w ubytku zęba i połączonym z jego ścianami powstają naprężenia skurczowe. Naprężenia generowane na granicy tkanek i materiału rekonstruującego mogą prowadzić do defektów pobrzeży, nadwrażliwości pozabiegowej, stanów zapalnych, następnie do utraty szczelności oraz mikroprzecieku, a w konsekwencji również do wtórnej próchnicy [12]. Wartości naprężeń skurczowych materiałów kompozytowych wahają się od 6 MPa do nawet 17 MPa. Wytrzymałość połączenia materiałów kompozytowych z zębina sięga 20–30 MPa, a graniczna wartość naprężeń skurczowych, które mogą uszkodzić połączenie z zębina, wynosi 17–20 MPa [13]. Próby zmniejszenia lub eliminacji skurczu polimeryzacyjnego oraz naprężeń skurczowych, będących jego następstwem, skupiają się na modyfikacji składu kompozytów w wyniku wprowadzenia nowych komonomerów o mniejszym skurczu polimeryzacyjnym lub/i mniejszym współczynniku sprężystości, lub wprowadzenia napełniaczy i inhibitorów polimeryzacji. Komercyjnie dostępne są m.in. tzw. kompozyty o małym skurczu polimeryzacyjnym z matrycą siloranową. Główny ich składnik stanowią monomery cykliczne, których sieciowaniu towarzyszy otwarcie pierścienia, czego skutkiem jest ograniczenie skurczu polimeryzacyjnego materiału do wartości niższej niż

1 % i zmniejszenie wartości naprężeń skurczowych [14–17]. Wadą tego materiału jest natomiast generowanie podczas fotopolimeryzacji temperatury wyższej niż w wypadku kompozytów standardowych [17, 18]. Zjawisko to może powodować dyskomfort pacjenta lub prowadzić do nieodwracalnych zmian w miążdże [19]. Obecnie sporo uwagi poświęca się monomerom, które w czasie polimeryzacji zwiększają swoją objętość [20]. Pod koniec lat 70-tych Bailey opatentował metodę polimeryzacji monomerów policyklicznych: spiroortowęglanów, spiroestrów, bicyklicznych ortoestrów (SOCs). Ekspansja spirowiązków jest następstwem otwarcia pierścienia cyklicznego oraz obecności znacznych ilości monomerów w formie krystalicznej, które nie biorą udziału w reakcjach wiązania [21–24]. Zastąpienie klasycznych żywic dimetakrylanowych spiroortowęglanami pozwala na otrzymanie materiałów wykazujących mniejszy skurcz polimeryzacyjny, a ponadto lepszą adhezję do wytrawionego szkliwa [25]. Niestety SOCy są mniej reaktywne niż metakrylany, wrażliwe na działanie wody, kwasowych składników kompozytu, charakteryzują się również małą stabilnością w warunkach promieniowania UV [20]. Interesujące są, opatentowane w 1999 r. [26], metakrylany ciekłokrystaliczne. Wykazują wysoki stopień konwersji i niewielki skurcz polimeryzacyjny, jednak ich synteza jest bardzo kosztowana. Dodatkowo sieć polimerowa powstała wskutek sieciowania metakrylanów ciekłokrystalicznych jest bardzo elastyczna, co może prowadzić do pogorszenia właściwości mechanicznych kompozytów wytworzonych z ich wykorzystaniem [20]. Zastosowanie w charakterze matrycy metakrylanów dendrytycznych wpływa na wyraźne zmniejszenie objętościowego skurczu polimeryzacyjnego, ale pogarsza właściwości mechaniczne wytworzonych kompozytów [27, 28]. Badania koncentrowano również na układach tiolenowych. Ich polimeryzacja przebiega na drodze addycji stopniowej, choć wspomagana jest dodatkowo szybko, wysoce efektywną reakcją polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem łańcucha [29]. Taki mechanizm stopniowego wzrostu łańcucha umożliwia w ograniczonym stopniu sterowanie procesem polimeryzacji, w wyniku opóźnienia osiągnięcia punktu żelowania. Z punktu widzenia naprężeń podczas polimeryzacji jest to szczególnie istotne, ponieważ im później dany kompozyt osiąga punkt żelowania, tym mniejsze naprężenia powstają w materiale po jego całkowitym utwardzeniu. Kompozyty tiolenowe charakteryzują się jednak mniejszym modułem sprężystości oraz gorszą wytrzymałością niż kompozyt bis-GMA/TEGDMA [30]. W ostatnich latach zsyntetyzowano poliedryczne oligomeryczne silseskwioxany (POSS) z podstawnikami metakrylanowymi, kompatybilne ze spoiwem żywicznym kompozytów stomatologicznych. Pierwsze badania matryc polimerowych z udziałem POSS wykazały, że charakteryzują się one mniejszym skurczem polimeryzacyjnym i lepszymi właściwościami mechanicznymi niż standardowe spoiwo kompozytów stomatologicznych [31, 32].

Kompozyty z dodatkiem POSS wykazują również większą odporność mechaniczną i mniejsze zmiany objętości podczas sieciowania niż materiały na bazie standardowej matrycy polimerowej [33].

Prace zmierzające do ograniczenia naprężeń skurczowych sieciowanych polimerów stomatologicznych koncentrują się także na modyfikacji konkretnych procedur technicznych. Proponuje się zastosowanie zarówno warstwowych technik wypełniania [34], jak i nowych metod polimeryzacji materiałów kompozytowych, spowalniających kinetykę reakcji polimeryzacji i przedłużających fazę preżelową, takich jak: *soft-start*, *pulse delay*, pulsacyjna, SLER (*Soft Light Energy Release*) [35–37]. W technikach tzw. łagodnego startu (*soft-start*) proces polimeryzacji inicjuje się światłem o stosunkowo niewielkiej mocy (50–200 mW/cm²), co redukuje tym samym szybkość transformacji monomer/polimer oraz opóźnia pojawienie się tzw. punktu żelu, w którym materiał plastyczny zmienia się w materiał z przewagą właściwości sprężystych. W tej metodzie po początkowym naświetlaniu kompozycji światłem o małym natężeniu, zwiększa się jego moc sukcesywnie podczas cyklu pracy urządzenia. W metodzie *pulse delay*, po inicjującym, krótkim impulsie o małej mocy, próbkę kondycjonuje się w określonym czasie (korzystnie do 2 min), a następnie doświetla światłem o dawce maksymalnej (rys. 1). Fotopolimeryzacja prowadzona za pomocą opisanych technik zachodzi wolniej, a naprężenia polimeryzacyjne są relaksowane w wyniku przepływu cząsteczek w fazie preżelowej, gdy kompozyt jest jeszcze w stanie lepkiej cieczy. Ponadto inicjowanie polimeryzacji światłem o niewielkim natężeniu umożliwia tworzenie się makrocząsteczek o budowie głównie liniowej, z mniejszą liczbą kowalencyjnych wiązań poprzecznych [38]. W takich warunkach powstają obszary o mniejszym module sprężystości, a więc mniejszych naprężeniach skurczowych (bo $d = eE$, gdzie: d – naprężenie, e – skurcz, E – moduł sprężystości [39]). Na podstawie doniesień literaturowych nie można jednak jednoznacznie określić wpływu sposobu naświetlania kompozytów stomatologicznych na naprężenia skurczowe generowane podczas polimeryzacji, jak również na właściwości mechaniczne utwardzonego materiału, decydujące o jego jakości oraz czasie eksploatacji. W publikacji [39] stwierdzono, że zmiana sposobu naświetlania kompozytów statystycznie nie wpływa istotnie na wielkość naprężeń skurczowych, mikrotwardość, stopień konwersji oraz, powiązaną z nim, zawartość resztkowego monomeru. Autorzy prac [40, 41] donoszą, że w wyniku polimeryzacji techniką *soft-start* lub *pulse delay* otrzymuje się produkt generujący mniejsze naprężenia skurczowe podczas polimeryzacji, ale wykazujący mniejszą twardość i niższy stopień konwersji, a w konsekwencji również mniejszą wytrzymałość na ścieranie. W literaturze można znaleźć informacje stwierdzające, że zastosowanie ww. metod prowadzi do otrzymania materiałów o wyraźnie mniejszym naprężeniu skurczowym niż naprężenie kompozytu naświetlanego w spo-



Rys. 1. Ideogramy przedstawiające metody prowadzenia polimeryzacji kompozytu *Filtek Ultimate*
Fig. 1. Ideograms showing methods of polymerization for preparation of *Filtek Ultimate* composite

sób ciągły, a także o korzystniejszych właściwościach mechanicznych oraz lepszej adaptacji brzeżnej do twardych tkanek zęba [42–45].

Celem pracy była ocena wpływu sposobu naświetlania kompozytu stomatologicznego na naprężenia skurczowe generowane podczas procesu polimeryzacji, a także zbadanie wybranych właściwości utwardzonego kompozytu *Filtek Ultimate*.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do badań wykorzystano materiał *Filtek Ultimate* firmy 3M ESPE, o zawartości nieorganicznego napełniacza ok. 73 % mas. i fazą organiczną stanowiącą mieszaninę żywic dimetakrylanowych: bis-GMA, UDMA, TEGDMA, dimetakrylanu pentaglikolu etylenowego (PEGDMA) oraz etoksylovanego dimetakrylanu bisfenolu (bis-EMA).

Przygotowanie próbek do badań

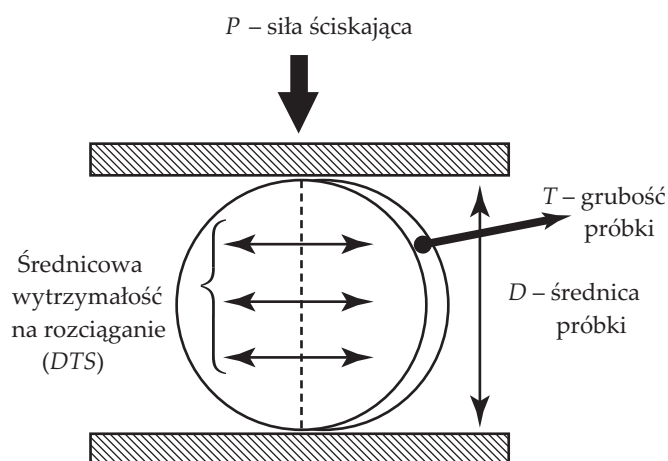
Materiał kompozytu polimeryzowano za pomocą światła diodowej lampy polimeryzacyjnej firmy 3M ESPE Elipar S10, o rzeczywistej mocy 1400 mW/cm². Proces prowadzono w silikonowych formach między podstawowymi szkiełkami laboratoryjnymi, w bezpośrednim kontakcie światłowodu z powierzchnią próbki. Materiał polimeryzowano przez 60 s, naświetlając jedną stronę próbki (rys. 1).

Metody badań

– Wyznaczano średnicową wytrzymałość na rozciąganie przy ściskaniu (*DTS* – *diametral tensile strength*) – standardowo stosowaną do oceny wytrzymałości stomatologicznych materiałów kompozytowych – zgodnie ze specyfikacją ADA 15 (ADA/ANSI Specification 27) oraz normą PN-EN ISO 4049:2003. Wartość liczbową obliczano zgodnie ze wzorem:

$$DTS = 2P/\pi DT \quad (1)$$

gdzie: *P* – siła ściskająca (N), powodująca zniszczenie struktury i powierzchni materiału, *D* – średnica próbki (mm), *T* – grubość próbki (mm).



Rys. 2. Schemat ilustrujący badanie *DTS* wg [48]
Fig. 2. Schematic illustration of diametral tensile strength test [48]

Próbki do badań przygotowano w kształcie walców o średnicy 5 mm i wysokości 3 mm. Próbki ścisano wzdłuż średnicy specjalnym trzpieniem połączonym z belką poprzeczną uniwersalnego urządzenia do badań wytrzymałościowych ZWICK Roell Z020 (rys. 2). Prędkość przesuwu belki poprzecznej wynosiła 2 mm/min.

– Mikrotwardość (*HV*) materiałów kompozytowych oceniano metodą Vickersa, polegającą na odniesieniu twardości materiału do wymiaru przekątnych odcisku wykonanego przez penetrator w kształcie foremno ostrosłupa o kwadratowej podstawie i wierzchołkowym kącie pomiędzy przeciwległymi ścianami $\alpha = 136^\circ$. Pomiar wykonano przy użyciu twardościomierza ZWICK ZHV-2 Zwick-Roell, pod obciążeniem 1000 g. Czas penetracji wgłębnika wynosił 10 s.

– Widma w podczerwieni materiału przed polimeryzacją i po jej przebiegu rejestrowano za pomocą spektrofotometru Bio-Rad 175, współpracującego z przystawką do pomiarów metodą całkowitego wewnętrznego odbicia (IRS). Próbki skanowano 32-krotnie, w trzech różnych punktach na powierzchni, w zakresie liczby falowej 500–3000 cm^{-1} . Na podstawie linii bazowej i zmierzonych wysokości poszczególnych sygnałów określonych pasm transmitancji obliczano względną intensywność absorpcji grup funkcyjnych w kompozycie przed jego naświetlaniem i po [47, 48].

– Naprężenia skurczowe określano z wykorzystaniem metody elastoptycznej przy użyciu polaryskopu kołowego FL200/Gunt. Zastosowano płytki optycznie czułe, dwójłomne, o grubości 4 mm, przygotowane z wykazującej czułość optyczną żywicy epoksydowej Epidian 53/Organika. W płytkach nawiercono otwory o średnicy 3 mm imitujące ubytki. Ubytki wypełniano w całej głębokości materiałami kompozytowymi i naświetlano światłem diodowej lampy polimeryzacyjnej przez 60 s. Aby zapewnić odpowiednie połączenie materiałów kompozytowych z powierzchnią ubytków ich ściany piaskowano uprzednio korundem szlachetnym (50 μm) za pomocą piaskarki klinicznej (Microetcher II/Danville, USA), po czym nakładano system wiążący Prime Bond NT/Dent-sply. Obrazy płytek uzyskane w świetle spolaryzowanym rejestrowano aparatem cyfrowym przy równoległym i prostopadłym ustawieniu płaszczyzn polaryzacyjnych polaryzatora i analizatora. Stan naprężeń w otoczeniu wypełnień analizowano z wykorzystaniem programu komputerowego ACD-System. Określano wielkość i rozmieszczenie prążków interferencyjnych. Pomiar powtórzono 3-krotnie. Naprężenia spowodowane skurczem wypełnień obliczano z zastosowaniem wzorów teorii sprężystości. Naprężenia i odkształcenia analizowano w dwukierunkowym stanie naprężenia i trójkierunkowym stanie odkształcenia. Przekrój poprzeczny zęba z materiałem kompozytowym potraktowano jako tarczę kołową z wewnętrznym wypełnieniem, ulegającym skurczowi polimeryzacyjnemu. Założono, że względna zmiana objętości spowodowana skurczem analizowanego materiału powoduje rozciąganie materiału zarówno wypełnienia, jak i podłoża (płytki epoksydowej), do której przylega wypełnienie. W związku z tym naprężenia promieniowe i obwodowe wyznaczano na podstawie przekształconych wzorów [(2), (3)] Timoshenki [49].

$$\sigma_r = \frac{a^2 \cdot p_s}{b^2 - a^2} \cdot \left(\frac{b^2}{r^2} - 1 \right) \quad (2)$$

$$\sigma_\theta = \frac{a^2 \cdot p_s}{b^2 - a^2} \cdot \left(\frac{b^2}{r^2} + 1 \right) \quad (3)$$

gdzie: σ_r , σ_θ – odpowiednio, naprężenia promieniowe i obwodowe, p_s – poszukiwane naprężenie skurczowe na obwodzie otworu, a – promień wewnętrzny otworu w płytce, b – promień największej izochromy, r – promień zawarty w obszarze a – b .

Suma i różnica naprężeń głównych zęba wokół wypełnienia wynoszą, odpowiednio,

$$\sigma_r^m + \sigma_\theta^m = -2 \frac{a^2 \cdot p_s}{b^2 - a^2} \quad \sigma_r^m - \sigma_\theta^m = 2 \cdot \frac{p_s \cdot a^2}{b^2 - a^2} \cdot \frac{b^2}{r^2} \quad (4)$$

natomiast suma naprężeń głównych wypełnienia wynosi:

$$\sigma_r^w + \sigma_\theta^w = 2 \cdot p_s \quad (5)$$

Na podstawie pomiarów elastoptycznych określono różnicę naprężeń głównych:

$$\sigma_1 - \sigma_2 = k_\delta \cdot m \quad (6)$$

gdzie: k_δ – elastoptyczna stała modelowa, m – liczba izochrom.

W analizowanym wypadku przyjęto, że różnica naprężeń głównych $\sigma_1 - \sigma_2$ jest równa różnicy naprężeń promieniowych i obwodowych $\sigma_r - \sigma_\theta$, zatem naprężenia skurczowe na granicy wypełnienie – wewnętrzny brzeg otworu dla $r = a$ wynoszą:

$$k_\delta \cdot m = 2 \cdot \frac{p_s \cdot b^2}{b^2 - a^2} \quad (7)$$

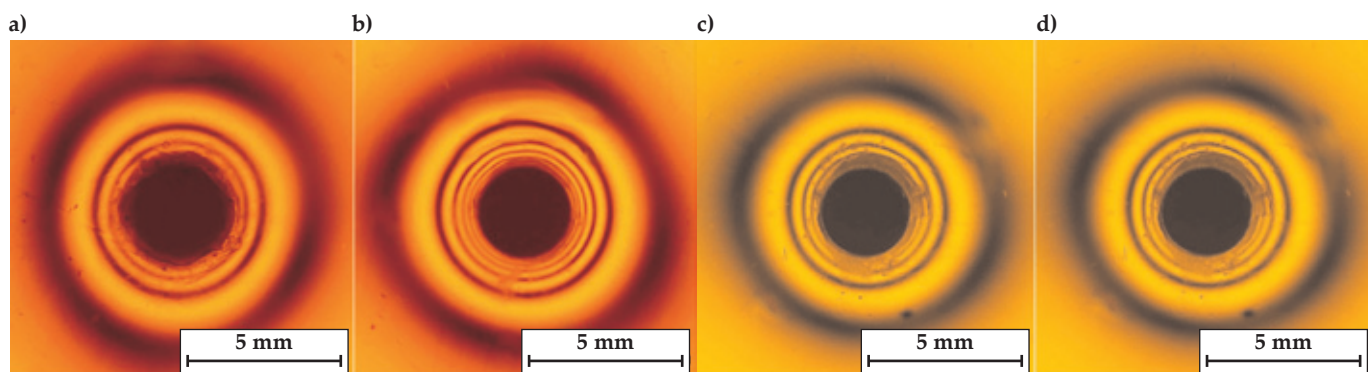
$$p_s = k_\delta \cdot m \cdot \frac{b^2 - a^2}{2 \cdot b^2} \quad (8)$$

Po obliczeniu naprężeń skurczowych na obwodzie otworu, naprężenia promieniowe i obwodowe wyznaczono z wykorzystaniem równań (2) i (3).

– Objętościowy skurcz polimeryzacyjny materiałów wypełniających określano metodą wyznaczania gęstości ciał stałych, opartą na prawie Archimedesesa. Próbki do badań skurczu polimeryzacyjnego metodą podwójnego ważenia (powietrze, woda) przygotowano w kształcie walców o średnicy 5 mm i wysokości 3 mm. Pomiary prowadzono w pomieszczeniu laboratoryjnym o stałej temperaturze, w warunkach żółtego oświetlenia uniemożliwiającego przedwczesną polimeryzację kompozytów. Z zastosowaniem wagi analitycznej Radwag AS 160/C/2, wyposażonej w zestaw do pomiaru gęstości ciał stałych i cieczy, określano zmiany objętości próbek zachodzące wskutek skurczu polimeryzacyjnego. Na podstawie gęstości próbek niespolimeryzowanych i spolimeryzowanych obliczano ich objętość (odpowiednio: $V_{\text{niespol.}}$ oraz $V_{\text{spol.}}$), a następnie skurcz polimeryzacyjny ze wzoru $\Delta V (\%) = (1 - V_{\text{spol.}}/V_{\text{niespol.}}) \cdot 100 \%$.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Naprężenia generowane w materiale podczas jego polimeryzacji oceniano po kilku minutach od chwili przygotowania próbek. Uzyskane wartości przyjęto za naprężenia rzeczywiste, ponieważ, jak wynika z badań [50–52], maksymalny przyrost skurczu materiałów kompozytowych następuje już w pierwszej minucie po rozpoczęciu polimeryzacji. Przygotowane do badań próbki



Rys. 3. Obraz izochrom wokół wypełnień z żywicy Epidian 53 wykonanych w płytach w świetle spolaryzowanym przy równoległym ustawieniu płaszczyzn polaryzacji: a) polimeryzacja ciągła (C), b) polimeryzacja przerywana (PP), c) *soft-start* (SS), d) *pulse delay* (PD)
Fig. 3. Image of isochromatic patterns around the fillings made of Epidian 53 in the form of plates in polarized light with parallel planes of polarization, where: a) continuous polymerization (C), b) intermittent polymerization (PP), c) *soft-start* (SS), d) *pulse delay* (PD)

symulują ubytek średniej wielkości, w formie walca, kl. I wg Blacka, z powierzchnią dolną niepołączoną z wypełnieniem. Taka postać próbki zapewnia możliwość oceny nawet niewielkich naprężeń skurczowych polimerizującego materiału.

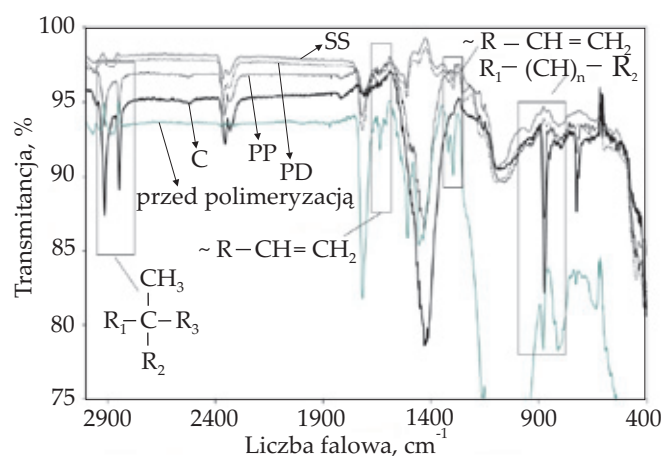
Zmiana sposobu naświetlania kompozytów stomatologicznych na bazie żywic dimetakrylanowych może prowadzić do zmniejszenia naprężeń generowanych podczas ich polimeryzacji [42–47]. Z badań własnych jednoznacznie wynika, że jest możliwe wpływanie na wielkość skurczu na drodze doboru metody utwardzania kompozytów, przy zachowaniu zbliżonej dawki energii dostarczonej do materiału (tabela 1, rys. 3).

Największe naprężenia, wynoszące ok. 13 MPa, są generowane podczas polimeryzacji przerywanej, w której po każdym 20 s naświetlania próbki są kondycjonowane przez 5 min. Najprawdopodobniej jest to efekt dosyć dużego skurczu objętościowego (tabela 2), przebiegu reakcji polimeryzacji oraz charakteru powstającej sieci

T a b e l a 1. Średnie wartości naprężeń skurczowych indukowanych podczas polimeryzacji różnymi metodami materiału *Filtek Ultimate*

T a b l e 1. Average values of stresses induced by *Filtek Ultimate* material during photopolymerisation carried out using various methods

	Metoda polimeryzacji			
	ciągła (C)	przerywana (PP)	<i>soft-start</i> (SS)	<i>pulse delay</i> (PD)
Naprężenia skurczowe MPa	3,30	6,60	4,40	3,84
Naprężenia promieniowe (σ_r) MPa	3,3	6,6	4,4	3,8
Naprężenia obwodowe (σ_θ) MPa	-3,6	-6,6	-4,8	-4,2
Naprężenia zredukowane ($\sigma_r - \sigma_\theta$) MPa	6,9	12,6	9,2	8,0



Rys. 4. Widmo IR kompozytu *Filtek Ultimate* przed utwardzeniem i po jego utwardzeniu

Fig. 4. IR spectrum of *Filtek Ultimate* composite before and after curing

przestrzennej w utwardzonym kompozycie. W widmie kompozytu naświetlanego w sposób przerywany można zaobserwować większy niż w wypadku kompozytów naświetlanych innymi metodami wzrost względnej intensywności charakterystycznych pasm absorpcji przy liczbach falowych 2840 (alifatyczne wiązania C–C przy IV-rz. atomie węgla) oraz 872 cm^{-1} [ugrupowania $R_1-(CH)_n-R_2$] (rys. 4, tabela 3). Analiza tych zmian prowadzi do wniosku, że podczas polimeryzacji w kompozycie zwiększa się liczba pojedynczych wiązań C–C w łańcuchach alifatycznych liniowych i rozgałęzionych. W wyniku naświetlania w kompozytach

T a b e l a 2. Średnie wartości skurczu objętościowego materiału *Filtek Ultimate* oszacowane na podstawie prawa Archimidesa

T a b l e 2. Average values of volumetric shrinkage of *Filtek Ultimate* material estimated on the basis of Archimedes principle

Metoda polimeryzacji	Skurcz objętościowy ΔV , %
C	2,4
PP	6,2
SS	7,7
PD	4,0

T a b e l a 3. Względna intensywność pasm absorpcji IR kompozytu *Filtek Ultimate*, przed polimeryzacją i po polimeryzacji wybraną metodą przez 60 s; pasmo odniesienia przy $\sim 700\text{ cm}^{-1}$: drgania C–H w pierścieniu fenylowym

T a b l e 3. Relative intensities of absorption bands in IR spectra of *Filtek Ultimate* composite before and after curing for 60 s; reference band at $\sim 700\text{ cm}^{-1}$: C–H bond in phenyl ring

Analizowana grupa	Liczba falowa cm^{-1}	Względna intensywność absorpcji		
		przed polimeryzacją	po polimeryzacji	
$R_1-(\text{CH}_2)_n-R_2$	872	1,26	C	1,44
			SS	1,95
			PD	0,91
			PP	1,62
R-CH=CH ₂	1259	0,68	C	0,51
			SS	0,67
			PD	0,77
			PP	0,54
R-CH=CH ₂	1531	0,89	C	0
			SS	0,62
			PD	0,77
			PP	0,50
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ R_1-\text{C}-R_3 \\ \\ R_2 \end{array}$	2840	0	C	1,44
			SS	1,95
			PD	0,91
			PP	1,62

następuje również zmniejszenie intensywności pasm absorpcji przy 1300 oraz 1510 cm^{-1} , odpowiadających terminalnym grupom winylowym $\text{CH}_2=\text{CH}-$ [46, 47], co dodatkowo potwierdza zmniejszenie udziału wiązań podwójnych znajdujących się w strukturze żywic dimetakrylanowych. Można przypuszczać, że powstaje struktura o wysokim stopniu usieciowania ze znaczną ilością poprzecznych wiązań kowalencyjnych między makrocząsteczkami. Oprócz typowych węzłów zlokalizowanych, tworzących wiązania kowalencyjne lub wodorowe, mogą istnieć węzły niezlokalizowane – typu splątania. Miejsca z dużą ilością wiązań, w tym poprzecznych, charakteryzują się większym modułem sprężystości, co indukuje większe naprężenia. Mniejsze niż podczas naświetlania przerywanego naprężenia skurczowe są generowane podczas polimeryzacji metodą *soft-start* lub *pulse delay*. Do podobnych wniosków doszli Lopez L.M. i współpr., badając kompozyt hybrydowy Z100. Mniejsze wartości naprężeń skurczowych kompozytu naświetlanego metodą *pulse delay* autorzy wyjaśniali relaksacją w wyniku przepływu makrocząsteczek w czasie przerwy między poszczególnymi etapami naświetlania – pierwszym o małej oraz drugim o dużej powierzchniowej gęstości mocy. W badaniach własnych mniejszym naprężeniom podlegają kompozyty polimeryzowane pod wpływem naświetlania w sposób ciągły. Otrzymana wartość koreluje z wartościami skurczu objętościowego obliczonymi metodą hydrostatyczną (tabela 2).

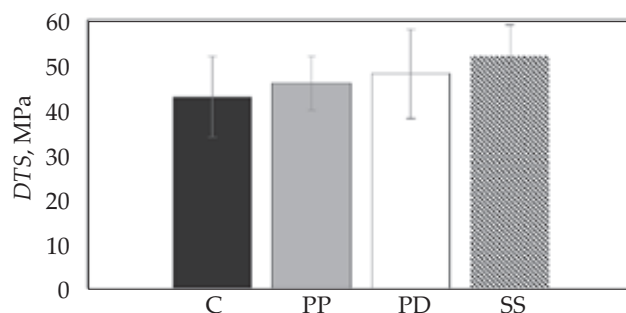
Od sposobu naświetlania kompozytu zależy również efektywność polimeryzacji (tabela 3). Stopień konwersji

oszacowano na podstawie analizy widm FT-IR (z krzywej absorbancji) zgodnie z równaniem (9):

$$DC = (1 - I_t / I_{t_0}) \cdot 100 \% \quad (9)$$

gdzie: I_t – stosunek intensywności pasm drgań rozciągających C=C akrylanu do intensywności pasma drgań rozciągających pierścienia aromatycznego (traktowanego jako pasmo odniesienia), I_{t_0} – stosunek intensywności ww. pasm przed naświetlaniem.

Wyznaczony stopień konwersji jest zadowalający i wynosi nie mniej niż 65 %. Maksymalną wartość, równą 77 %, wykazują próbki sieciowane za pomocą naświetlania metodą *soft-start* lub, standardowo, w polimeryzacji metodą naświetlania ciągłego światłem o stałej gęstości mocy. Niższy stopień konwersji, równy 75 oraz 65 %, otrzymano



Rys. 5. Wpływ metody polimeryzacji na średnicową wytrzymałość na rozciąganie (DTS) kompozytu *Filtek Ultimate*

Fig. 5. Effect of polymerization time on diametral tensile strength of *Filtek Ultimate* composite

T a b e l a 4. Wpływ sposobu naświetlania na twardość usieciowanego materiału *Filtek Ultimate*T a b e l e 4. Effect of polymerization method on the hardness of the cured *Filtek Ultimate* material

Metody naświetlania	Twardość HV1	
	wierzch próbki	spód próbki
C	87 ± 3	83 ± 1
PP	88 ± 2	89 ± 3
SS	95 ± 3	95 ± 7
PD	91 ± 3	83 ± 3

w wypadku kompozytów naświetlanych, odpowiednio, metodą *pulse delay* i metodą przerywaną. Pasmem pozwalającym wnioskować o stopniu konwersji materiałów kompozytowych na bazie żywic dimetakrylanowych jest sygnał występujący przy liczbie falowej $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ (rys. 4). Odpowiada on drganiom wiązania alifatycznego C=C w oligomerach dimetakrylanowych [54]. Zmniejszenie intensywności tego pasma, a wzorcowo całkowity jego zanik, wskazuje na całkowitą konwersję kompozytów. Struktura powstającej sieci przestrzennej ma również duży wpływ na właściwości otrzymanego produktu, w tym naprężenia skurczowe generowane podczas utwardzania kompozytów na bazie żywic dimetakrylanowych. Jest to zgodne z wynikami prac [40, 55–57]. Autorzy postulują, że inicjowanie polimeryzacji światłoutwardzalnych kompozytów stomatologicznych światłem o niewielkiej gęstości mocy prowadzi do powstania niewielkiej liczby aktywnych centrów wzrostu łańcucha polimerowego, czego efektem jest liniowa budowa makrocząsteczki, z niewielką tylko liczbą wiązań poprzecznych (mały stopień usieciowania). Natomiast większa gęstość mocy światła w początkowej fazie naświetlania skutkuje utworzeniem dużej liczby centrów propagacji łańcucha, a tym samym większą gęstością usieciowania produktu.

Kompozyt do zastosowań stomatologicznych, ze względu na czas eksploatacji wypełnienia oraz jego właściwości użytkowe, powinien charakteryzować się niezmiennymi właściwościami mechanicznymi oraz fizykochemicznymi, niezależnie od sposobu prowadzenia polimeryzacji. Stwierdziliśmy, że metoda naświetlania nie wpływa w istotny sposób na twardość polimeryzowanego kompozytu *Filtek Ultimate* (tabela 4). Przeciętna głębokość, na której następuje sieciowanie kompozytów stomatologicznych na bazie żywic dimetakrylanowych, sięga 1,5–2,0 mm, przy standardowo przyjętym granicznym współczynniku konwersji wynoszącym 60 % [58]. Uwzględniając nieznaczne różnice mikrotwardości materiału badanej próbki, od strony naświetlanej i od spodu (wysokość próbki 3 mm), można – pośrednio – założyć, że metoda polimeryzacji kompozytu nie wpływa w istotnym stopniu na głębokość polimeryzacji w masie (tabela 4). Zastosowano ciągły rozkład prawdopodobieństwa (test zgodności t-Studenta) i na poziomie istotności $\alpha = 0,05$ nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic między wartościami *DTS* próbek polimeryzowanych pod wpływem naświetlania metodą ciągłą, przerywaną, *soft-start* lub *pulse delay* (rys. 5).

PODSUMOWANIE

Wartości naprężeń skurczowych, powstających w materiale *Filtek Ultimate* podczas jego fotoutwardzania zależą od metody naświetlania. Najmniejsze naprężenia skurczowe są generowane w kompozycie sieciowanym w sposób konwencjonalny (naświetlanie metodą ciągłą), największe natomiast w materiale naświetlanym w sposób przerywany. Obserwowane zjawisko można tłumaczyć różnym przebiegiem reakcji fotopolimeryzacji oraz tworzącą się siecią przestrzenną utwardzanego kompozytu. Nie stwierdzono istotnych statystycznie różnic między wartościami średnicowej wytrzymałości na rozciąganie przy ściskaniu próbek polimeryzowanych różnymi metodami. Niezależnie od sposobu naświetlania stopień konwersji kompozytów jest zadowalający i zgodny z wartościami literaturowymi.

LITERATURA

- [1] Sideridou I., Tserki V., Papanastasiou G.: *Biomaterials* **2002**, 23 (8), 1819.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00308-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00308-8)
- [2] Musanje L., Ferracane J.L.: *Biomaterials* **2004**, 25 (18), 4065.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.11.003>
- [3] Pereira S.G., Osorio R., Toledano M., Nunes T.G.: *Dental Materials* **2005**, 21, 823.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2005.01.018>
- [4] Szafran M., Rokicki G., Biernat M., Cwalińska A.: *Kompozyty* **2011**, 7 (3), 117.
- [5] Gibas M.: *Wiadomości Chemiczne* **1994**, 48, 9.
- [6] Jakubiak J., Linden L.A.: *Polimery* **2001**, 46, 522, 590.
- [7] Andrzejewska E.: *Polimery* **2001**, 46, 88.
- [8] Peutzfeld A.: *European Journal of Oral Sciences* **1997**, 105, 97.
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1600-0722.1997.tb00188.x>
- [9] Labella R., Lambrechts P., Van Meerbeek B., Vanherle G.: *Dental Materials* **1999**, 15, 128.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0109-5641\(99\)00022-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0109-5641(99)00022-6)
- [10] Stansbury J.W.: *Journal of Dental Research* **1992**, 71, 434. <http://dx.doi.org/10.1177/00220345920710030201>
- [11] Stansbury J.W.: *Journal of Dental Research* **1990**, 69, 844. <http://dx.doi.org/10.1177/00220345900690030201>
- [12] Chen M.Y., Manhart J., Hickel R., Kunzelmann K.H.: *Dental Materials* **2001**, 17, 253.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0109-5641\(00\)00079-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0109-5641(00)00079-8)

- [13] Hegde M.N., Bhandary S.: *Journal of Conservative Dentistry* **2008**, 11 (2), 71.
<http://dx.doi.org/10.4103/0972-0707.44054>
- [14] Weinman W., Thalacker C., Guggenberger R.: *Dental Materials* **2005**, 21 (1), 68.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2004.10.007>
- [15] Ilie N., Jelen E., Clementino-Luedemann T., Hickel R.: *Dental Materials Journal* **2007**, 26 (2), 149.
<http://dx.doi.org/10.4012/dmj.26.149>
- [16] Papadogiannis D., Kakaboura A., Palaghias G., Eliades G.: *Dental Materials* **2009**, 25 (12), 1509.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2009.06.022>
- [17] Gao B.T., Lin H., Zheng G. i in.: *Dental Materials Journal* **2012**, 31 (1), 76.
<http://dx.doi.org/10.4012/dmj.2011-147>
- [18] Miletic V., Ivanovic V., Dzeletovic B., Lezaja M.: *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry* **2009**, 21 (2), 122. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1708-8240.2009.00244.x>
- [19] Baracco B., Perdigao J., Cabrera E., Giraldez I.: *Operative Dentistry* **2012**, 37 (2), 117.
<http://dx.doi.org/10.2341/11-179-C>
- [20] Moszner N., Salz U.: *Progress in Polymer Science* **2001**, 26, 535.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00005-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00005-3)
- [21] Eick J.D., Byerley T.J., Chappell R.P. i in.: *Dental Materials* **1993**, 9, 123.
[http://dx.doi.org/10.1016/0109-5641\(93\)90088-8](http://dx.doi.org/10.1016/0109-5641(93)90088-8)
- [22] Okada M.: *Advances in Polymer Science* **1992**, 102, 1.
http://dx.doi.org/10.1007/3-540-55090-9_1
- [23] Chikaoka S., Takata T., Endo T.: *Macromolecules* **1992**, 25, 625.
<http://dx.doi.org/10.1021/ma00028a022>
- [24] Thompson V.P., Williams E.F., Bailey W.J.: *Journal of Dental Research* **1979**, 58, 1522.
<http://dx.doi.org/10.1177/00220345790580051701>
- [25] Fu J., Jia F., Xu H. i in.: *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* **2011**, 26(2), 236.
<http://dx.doi.org/10.1007/s11595-011-0204-6>
- [26] *US Pat.* 5 998 499 (1999).
- [27] Klee J.E., Neidhart F., Flammersheim H.-J., Mülhaupt R.: *Macromolecular Chemistry and Physics* **1999**, 200, 517.
[http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3935\(19990301\)200:3<517::AID-MACP517>3.0.CO;2-4](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-3935(19990301)200:3<517::AID-MACP517>3.0.CO;2-4)
- [28] Tomasik A.K., Biernat M., Parzuchowski P.G.: *Polimery* **2010**, 55, 284.
- [29] Cramer N.B., Bowman C.N.: *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2001**, 39, 3311.
<http://dx.doi.org/10.1002/pola.1314>
- [30] Carioscia J.A., Lu H., Stransbury J.W., Bowman C.N.: *Dental Materials* **2005**, 21, 1137.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2005.04.002>
- [31] Gao F., Tong Y., Schrickler S.R., Culbertson B.M.: *Polymers for Advanced Technologies* **2001**, 12, 355.
<http://dx.doi.org/10.1002/pat.117>
- [32] Fong H., Dickens S.H., Flaim G.M.: *Dental Materials* **2005**, 21, 520.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2004.08.003>
- [33] Wu X., Sun Y., Xie W. i in.: *Dental Materials* **2010**, 26, 456. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2009.11.161>
- [34] Kwon Y., Ferracane J., Lee I.B.: *Dental Materials* **2012**, 28, 801.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2012.04.028>
- [35] Chen M.Y., Manhart J., Hickel R., Kunzelmann K.H.: *Dental Materials* **2001**, 17, 253.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0109-5641\(00\)00079-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0109-5641(00)00079-8)
- [36] Lim B.S., Ferracane J.L., Sakaguchi R.L., Condon J.R.: *Dental Materials* **2002**, 18, 436.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0109-5641\(01\)00066-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0109-5641(01)00066-5)
- [37] Fusco R., d'Apuzzo F., De Santis R. i in.: *Dentistry* **2013**, 3, 166.
<http://dx.doi.org/10.4172/2161-1122.1000166>
- [38] Asmussen E., Peutzfeldt A.: *European Journal of Oral Sciences* **2001**, 109, 282.
<http://dx.doi.org/10.1034/j.1600-0722.2001.00057.x>
- [39] Koran P., Kurschner R.: *American Journal of Dentistry* **1998**, 10, 17.
- [40] Bouschlicher M.R., Rueggeberg F.A.: *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry* **2000**, 12, 328.
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1708-8240.2000.tb00242.x>
- [41] Ferracane J.L.: *Dental Materials* **1985**, 1, 11.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0109-5641\(85\)80058-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0109-5641(85)80058-0)
- [42] Jandt K.D., Mills R.W., Blackwell G.B., Ashworth S.H.: *Dental Materials* **2000**, 16, 41.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0109-5641\(99\)00083-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0109-5641(99)00083-4)
- [43] Knezevic A., Tarle Z., Meniga A. i in.: *Journal of Oral Rehabilitation* **2001**, 28, 586.
<http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-2842.2001.00709.x>
- [44] Burgess J.O., DeGoes M., Walker R., Ripps A.H.: *Practical Periodontics and Aesthetic Dentistry* **1999**, 11, 125.
- [45] Goracci G., Mori G., Casa De' Martinis L.: *Quintessence International* **1995**, 27, 353.
- [46] Darvell B.W.: *Materials Science for Dentistry* **2000**, 34, 1.
- [47] Zieliński W., Rajca A.: „Metody spektroskopowe i ich zastosowanie w analizie związków organicznych”, WNT, Warszawa 1985.
- [48] Kazicyna L.A.: „Metody spektroskopowe wyznaczenia struktury związków organicznych”, WNT, Warszawa 1985.
- [49] Timoshenko S.: „Teoria Sprężystości”, Arkady, Warszawa 1962, str. 69–71, 79–80.
- [50] Watts D.C., Cash A.J.: *Dental Materials* **1991**, 7, 281.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0109-5641\(05\)80030-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0109-5641(05)80030-2)
- [51] Lu H., Stansbury J.W., Dickens S.H. i in.: *Journal of Biomedical Materials Research* **2004**, 71B (1), 206.
<http://dx.doi.org/10.1002/jbm.b.30088>
- [52] Charton C., Colon P., Pla F.: *Dental Materials* **2007**, 23 (8), 911.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2006.06.034>
- [53] Lopes L.G., Franco E.B., Pereira J.C., Mondelli R.F.L.: *Journal of Applied Oral Science* **2008**, 16 (1), 35.
<http://dx.doi.org/10.1590/S1678-77572008000100008>
- [54] Duray S.J., Gilbert J.L., Lautenschlager E.P.: *Dental*

- Materials* **1997**, 13, 240.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0109-5641\(97\)80035-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0109-5641(97)80035-8)
- [55] Watts D.C.: *Dental Materials* **2005**, 21 (1), 27.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2004.10.003>
- [56] Witzel M.F., Braga B.R., Ballester R.Y., Lima R.G.:
Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering **2005**, 27 (3), 283.
<http://dx.doi.org/10.1590/S1678-58782005000300010>
- [57] Asmussen E., Peutzfeldt A.: *Journal of Dental Research* **2001**, 80 (6), 1570.
<http://dx.doi.org/10.1177/00220345010800061801>
- [58] Ceballos L., Fuentes M.V., Tafalla H., Martínez Á.:
Journal of Clinical and Experimental Dentistry **2009**, 1 (1), e8.

Otrzymano 23 I 2014 r.
Wersja skorygowana 19 II 2016 r.