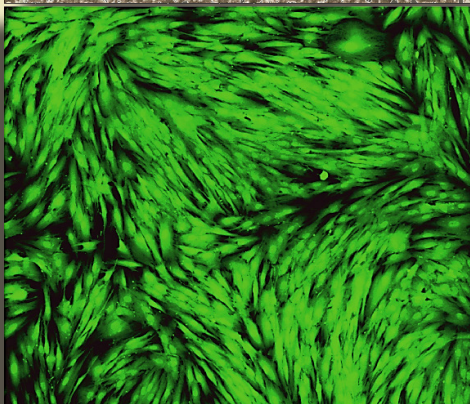
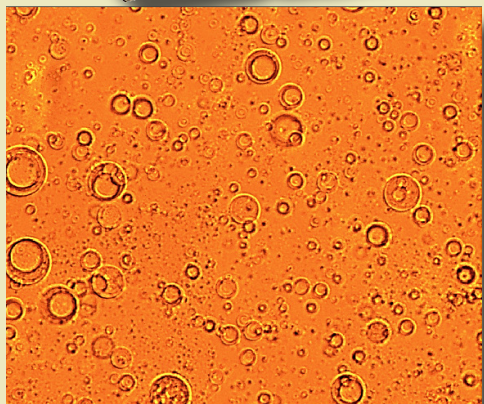
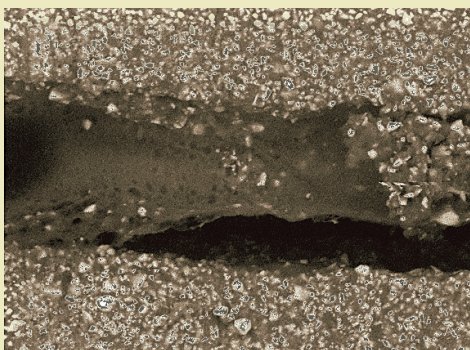
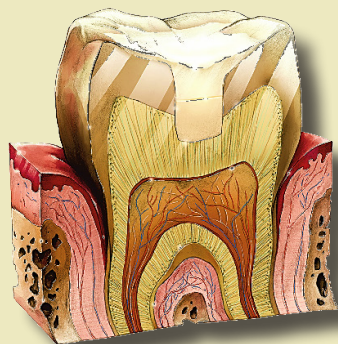




*Krzysztof Pałka*

## Wpływ modyfikacji ciekłym kauczukiem na właściwości światłoutwardzalnych kompozytów stomatologicznych



MONOGRAFIE

Wpływ modyfikacji ciekłym kauczukiem  
na właściwości światłoutwardzalnych  
kompozytów stomatologicznych

# Monografie – Politechnika Lubelska



Politechnika Lubelska  
Wydział Mechaniczny  
ul. Nadbystrzycka 36  
20-618 LUBLIN

Krzysztof Pałka

# Wpływ modyfikacji ciekłym kauczukiem na właściwości światłoutwardzalnych kompozytów stomatologicznych



Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej  
Lublin 2020

Recenzenci:

dr hab. inż. Grzegorz Chladek, prof. Politechniki Śląskiej

dr hab. inż. Mariusz Walczak, prof. Politechniki Lubelskiej

Skład i łamanie: Katarzyna Pełka-Smętek

Publikacja wydana za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

© Copyright by Politechnika Lubelska 2020

ISBN: 978-83-7947-425-7

Wydawca: Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej  
[www.biblioteka.pollub.pl/wydawnictwa](http://www.biblioteka.pollub.pl/wydawnictwa)  
ul. Nadbystrzycka 36C, 20-618 Lublin  
tel. (81) 538-46-59

Druk: DjaF – 30-092 Kraków, ul. Kmietowicza 1/1  
[www.djaf.pl](http://www.djaf.pl)

---

Elektroniczna wersja książki dostępna w Bibliotece Cyfrowej PL [www.bc.pollub.pl](http://www.bc.pollub.pl)

Nakład: 50 egz.

# Spis treści

Wykaz ważniejszych oznaczeń i skrótów .....	7
<b>1. Wprowadzenie .....</b>	<b>9</b>
<b>2. Przegląd literatury .....</b>	<b>13</b>
2.1. Budowa zębów .....	13
2.2. Przyczyny powstawania ubytków w zębach .....	15
2.3. Rozwój materiałów kompozytowych dla stomatologii .....	16
2.4. Kompozyty do odbudowy i wypełnień stomatologicznych .....	20
2.4.1. Klasyfikacja kompozytów .....	20
2.4.2. Materiały osnowy i ich właściwości .....	22
2.4.3. Zbrojenie kompozytów stomatologicznych .....	28
2.4.4. Czynniki sprzęgające .....	30
2.4.5. Materiały dodatkowe .....	31
2.5. Właściwości materiałów kompozytowych dla stomatologii .....	32
2.5.1. Skurcz polimeryzacyjny .....	33
2.5.2. Stopień konwersji .....	35
2.5.3. Lepkość .....	36
2.5.4. Właściwości mechaniczne kompozytów stomatologicznych .....	36
2.5.5. Chłonność wody i rozpuszczalność .....	40
2.5.6. Szczelność brzeżna .....	41
2.5.7. Cytotoksyczność .....	42
2.6. Modyfikacja kompozytów stomatologicznych fazą elastomerową .....	43
2.6.1. Modyfikacja cząstkami typu rdzeń-powłoka .....	44
2.6.2. Modyfikacja ciekłym kauczukiem .....	47
2.6.3. Mechanizmy umocnienia w żywicach modyfikowanych ciekłym kauczukiem .....	56
2.7. Podsumowanie .....	60
<b>3. Cel i program badań .....</b>	<b>63</b>
<b>4. Przedmiot i metodyka badań .....</b>	<b>67</b>
4.1. Mieszalność i optymalizacja ilości kauczuku .....	68
4.2. Wytworzenie i oznaczenia kompozytów .....	70
4.3. Badania mikrostrukturalne .....	71
4.4. Ocena cytotoksyczności .....	71
4.5. Topografia powierzchni .....	72
4.6. Kąt zwilżania i swobodna energia powierzchniowa .....	72
4.7. Ocena sorpcji wody i rozpuszczalności badanych materiałów .....	73
4.8. Ocena właściwości mechanicznych .....	75
4.9. Analiza SEM. Mechanizmy umocnienia .....	78
4.10. Lepkość .....	78

4.11. Stopień konwersji i gęstość sieciowania .....	78
4.12. Skurcz polimeryzacyjny.....	80
4.13. Wytrzymałość połączenia adhezyjnego do szkliwa i zębiny.....	81
4.14. Tworzenie biofilmu bakteryjnego .....	82
4.15. Analiza statystyczna .....	84
<b>5. Wyniki badań i ich analiza .....</b>	<b>85</b>
5.1. Mieszalność i optymalizacja ilości kauczuku .....	85
5.1.1. Ocena właściwości mechanicznych .....	90
5.1.2. Ocena mikroskopowa przełomów .....	95
5.1.3. Badania dyfrakcyjne .....	99
5.1.4. Optymalizacja udziału kauczuku.....	101
5.2. Mikrostruktura kompozytów.....	102
5.3. Topografia powierzchni.....	108
5.4. Kąt zwilżania i swobodna energia powierzchniowa .....	109
5.5. Ocena cytotoksyczności.....	114
5.6. Sorpcja wody i rozpuszczalność .....	116
5.7. Ocena właściwości mechanicznych .....	121
5.7.1. Odporność na pękanie .....	122
5.7.2. Wytrzymałość na zginanie.....	123
5.7.3. Moduł Younga .....	124
5.7.4. Odkształcenie przy zniszczeniu .....	125
5.7.5. Średnicowa wytrzymałość na rozciąganie .....	125
5.7.6. Mikrotwardość .....	127
5.8. Mikroskopowa analiza pękania .....	128
5.8.1. Kompozyty typu flow .....	128
5.8.2. Kompozyty kondensowalne.....	133
5.8.3. Mechanizmy pękania i umocnienia.....	138
5.9. Lepkość kompozytów .....	139
5.10. Stopień konwersji i gęstość sieciowania .....	140
5.11. Skurcz polimeryzacyjny.....	143
5.12. Wytrzymałość połączenia adhezyjnego do szkliwa i zębiny.....	145
5.13. Tworzenie biofilmu bakteryjnego .....	147
5.13.1. Ilościowa charakterystyka biofilmu.....	148
5.13.2. Jakościowa charakterystyka biofilmu .....	149
<b>6. Podsumowanie i wnioski.....</b>	<b>153</b>
<b>7. Literatura .....</b>	<b>163</b>
<b>Streszczenie .....</b>	<b>187</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>189</b>

## Wykaz ważniejszych oznaczeń i skrótów

$\tau$	– naprężenia ścinające, [MPa],
$\mu$	– lepkość dynamiczna, [Pa·s],
$D$	– współczynnik dyfuzji, [cm <sup>2</sup> /s],
$DC$	– <i>degree of conversion</i> , stopień konwersji, [%],
$DTS$	– <i>diametral tensile strength</i> , średnicowa wytrzymałość na rozciąganie, [MPa],
$E$	– moduł Younga, [MPa],
$K_{lc}$	– współczynnik intensywności naprężeń, [MPa·m <sup>1/2</sup> ],
$L_{sz}$	– wielkość szczeliny brzeżnej, [%],
$S_V$	– objętościowy skurcz polimeryzacyjny, [%],
$T_g$	– temperatura zeszklenia,
$W_{sl}$	– współczynnik określający rozpuszczalność badanego materiału, [mg/mm <sup>3</sup> ],
$W_{sp}$	– współczynnik sorpcji wody, [mg/mm <sup>3</sup> ],
$\gamma_{SL}$	– energia powierzchniowa na granicy faz ciało stałe–ciecz, [mJ/m <sup>2</sup> ]
$\gamma_L$	– swobodna energia powierzchniowa cieczy pomiarowej, [mJ/m <sup>2</sup> ],
$\gamma_L^D$	– składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej cieczy pomiarowej, [mJ/m <sup>2</sup> ],
$\gamma_L^P$	– składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej cieczy pomiarowej, [mJ/m <sup>2</sup> ],
$\gamma_s$	– swobodna energia powierzchniowa badanego materiału, [mJ/m <sup>2</sup> ],
$\gamma_s^D$	– składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej badanej powierzchni, [mJ/m <sup>2</sup> ],
$\gamma_s^P$	– składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej badanej powierzchni, [mJ/m <sup>2</sup> ],
$\epsilon_p$	– odkształcenie przy zniszczeniu, [%],
$\Theta$	– kąt zwilżania powierzchni, [°],
$\sigma_f$	– wytrzymałość na zginanie, [MPa],
<i>4-META</i>	– bezwodnik trimellitynianu 4-metakryloilo-ok-syetylu,
<i>BisEMA</i>	– dimetakrylan etoksylowanego bisfenolu-A,
<i>BisGMA</i>	– bisfenolo-A-diglicydylo-metakrylan,
<i>BPDM</i>	– dimetakrylan bisfenylu,
<i>DECMA</i>	– decylometakrylan,
<i>DEGDMA</i>	– dietylenoglikodimetakrylan,
<i>DGEBA</i>	– diglicydyłowy eter bisfenolu A,
<i>DMEP</i>	– fosforan di-metakryloilo-oksyetylu,
<i>EBADMA</i>	– etoksylowany bisfenol A dimetakrylan,
<i>EDTA</i>	– etylenodiaminoczteroctan,



<i>EM</i>	– metakrylan trihydroksybutylu,
<i>EMA</i>	– metakryloilo-oksytetyl,
<i>GM</i>	– metakrylan dihydroksypropylu,
<i>HEMA</i>	– metakrylan hydroksytetyl,
<i>HPMA</i>	– metakrylan hydroksypropylu,
<i>LAMA</i>	– laurylometakrylan,
<i>LR</i>	– <i>liquid rubber</i> , ciekły kauczuk,
<i>MA</i>	– metakrylan,
<i>MDP</i>	– dwuwodorofosforan 10-metakryloilo-oksydecylu,
<i>MEC</i>	– heksahydroftalan mono-metakryloilo-oksytetyl,
<i>MEI</i>	– bis (2-metakrylyloksytetyl) ester kwasu izoftalowego ,
<i>MEM</i>	– maleinian mono-metakrylo-oksytetyl,
<i>MEP</i>	– bis (2-metakrylyloksytetyl) ester kwasu ftalowego,
<i>MES</i>	– bursztynian mono-metakryloilo-oksytetyl,
<i>MET</i>	– bis (2-metakrylyloksytetyl) ester kwasu tereftalowego,
<i>MMA</i>	– metakrylan metylu,
<i>NMENMF</i>	– N-metyloformamid N-metakryloilo-oksytetyl,
<i>NMSA</i>	– kwas N-metakryloilo-5-aminosalicylowy,
<i>NPG</i>	– N-fenyloglicyna,
<i>NPGGMA</i>	– metakrylan N-fenyloglicylo-glicydyny,
<i>NTGGMA</i>	– metakrylan N-toliloglicylo-glicydyny,
<i>PEGDMA</i>	– dimetakrylan glikolu polietylenowego,
<i>PEMA</i>	– metakrylan 3-hydroksy-2,2-di(hydroksymetylo)-propylu,
<i>PENTA</i>	– pentametakryloilo-oksyfosforan dipentaerytritolu,
<i>Phenyl-P</i>	– wodorofosforan 2-metakryloilo-oksytetylofenyłu,
<i>PMDM</i>	– dietylometakrylan piromellityny,
<i>PMMA</i>	– (poli)metakrylan polimetylu,
<i>PUDMA</i>	– poliuretan dimetakrylanu,
<i>RBC</i>	– <i>resin based composites</i> , kompozyty na osnowie żywic,
<i>RM</i>	– <i>rubber modification</i> , modyfikacja kauczukiem/gumą,
<i>RT</i>	– <i>rubber toughening</i> , umocnienie kauczukiem/gumą,
<i>TBBO</i>	– częściowo utleniony tri-N-butylboran,
<i>TEGDMA</i>	– dimetakrylan glikolu trietylenowego,
<i>TMTMA</i>	– trimetakrylan trimetyloopropanu,
<i>UDMA</i>	– dimetakrylan uretanu,
<i>UTMA</i>	– tetrametakrylan uretanu.

# 1. Wprowadzenie

Światłoutwardzalne kompozyty polimerowo-ceramiczne, stosowane w stomatologii do wypełnień i odbudowy tkanek zębów, dzięki korzystnym właściwościom użytkowym należą do najczęściej stosowanych biomateriałów w organizmie ludzkim. Ze względu na głęboko zakorzenione nawyki żywieniowe i zachowania społeczne, próchnica, jako choroba cywilizacyjna, ma nadal możliwość rozwoju i wymaga leczenia. Sprawia to, że praktycznie każdy człowiek doświadczył leczenia stomatologicznego, w tym z wykorzystaniem materiałów kompozytowych. Ponadto, w społeczeństwach rozwiniętych istnieje silny trend do dbałości o stan uzębienia, ponieważ widoczne niedostatki stanu jamy ustnej wpływają na akceptację społeczną i obniżają poczucie własnej wartości. Nieleczone choroby jamy ustnej mogą powodować powstawanie innych dolegliwości, co generuje dodatkowe koszty, może również wpływać na życie osobiste i zawodowe, zaburzać mowę, co przekłada się na stan psychofizyczny takich osób.

Kompozyty stomatologiczne stanowią obecnie około 70% wszystkich wypełnień [1]. Materiały te, wytworzone z osnowy polimerowej, zbrojonej cząsteczkami organicznymi lub nieorganicznymi, mineralnymi lub mieszanymi o różnych rozmiarach i kształcie charakteryzują się dobrymi właściwościami mechanicznymi i modułem Younga zbliżonym do wartości modułu dla tkanek zęba [2]. Od momentu wynalezienia przez Rafaela Bowena w 1962 r. monomeru BisGMA [3], stały się one głównym kierunkiem rozwoju w stomatologii zachowawczej, stopniowo wypierając amalgamaty, cementy krzemowe i wypełnienia z metali szlachetnych [4]. Powszechność użycia kompozytów na bazie światłoutwardzalnych żywic jest implikowana przede wszystkim przez ich dobre właściwości mechaniczne i odporność na zużycie, co warunkuje ich trwałość, ponadto łatwość formowania i aplikacji, czy też naturalną barwę dopasowaną do uzębienia [1].

Wytworzenie nowoczesnego materiału do zastosowań w stomatologii zachowawczej wymagało zrównoważenia trzech grup wymagań: funkcjonalnych, biologicznych i estetycznych [5]. Kompozyty światłoutwardzalne są w tym przypadku bardzo korzystnym materiałem, wykazującym dużą podatność na sterowanie właściwościami. Wprowadzenie tych materiałów w 1978 roku pozwoliło na polepszenie właściwości materiałów do wypełnień, znaczne skrócenie zabiegu leczenia i podniesienie komfortu pacjenta. Ponadto, poprawiona estetyka skłoniła wielu pacjentów do rozpoczęcia wymiany wypełnień. Wskutek tego, zwłaszcza w latach 90. XX w., stomatologia estetyczna przeżyła prawdziwy rozkwit [4].

Właściwości kompozytów stomatologicznych wynikają z ich składu. Osnowa ich jest mieszaniną żywic metakrylanowych, najczęściej BisGMA, BisEMA, TEGDMA i UDMA. Rozmiar cząstek zbrojenia był przez lata zmniejszany, aż do osiągnięcia rozmiarów nanometrycznych, w celu osiągnięcia lepszych właściwości [6,7]. Poza zmianami ilości i kształtu cząstek oraz obróbki ich powierzchni, wprowadzono również zmiany w strukturze lub chemii monomeru oraz modyfikację dynamiki reakcji polimeryzacji [8]. Pomimo wielu lat rozwoju, stomatologiczne materiały kompozytowe do

wypełnień bezpośrednich nie są wolne od wad. W warunkach *in vivo* ich trwałość jest ograniczona, co skutkuje relatywnie krótkim okresem wymiany wypełnienia i powoduje dodatkowy ubytek tkanek zęba. Mimo wprowadzanych ulepszeń nadal obserwowanych jest szereg negatywnych klinicznie efektów stosowania wypełnień kompozytowych, takich jak: nieszczelność brzeżna [9,10] przebarwienia krawędzi [11] oraz obszaru wokół uzupełnienia [12], złamania guzków [13] odklejenia, brak szczelności brzeżnej [14–16], próchnica wtórna [17–19], wrażliwość pooperacyjna [20,21] lub ból [22]. Efekty te są często związane z naprężeniem skurczowym polimeryzacji [14,23,24], chociaż niewiele jest dowodów klinicznych potwierdzających wyraźny związek między tymi efektami [25–27]. W efekcie powoduje to niesłabnące zainteresowanie środowiska naukowego ze względów medycznych, technicznych i ekonomicznych.

Istnieje wiele metod modyfikacji właściwości mechanicznych kompozytów dentystrycznych, w tym stosowanie cząstek zbrojenia o kształcie sferycznym [28], whiskerów [29] lub włókien szklanych [30]. Wraz ze wzrostem udziału ceramicznej fazy zbrojącej obserwuje się zmniejszenie skurczu polimeryzacyjnego oraz wzrost twardości i wytrzymałości tych kompozytów, najczęściej jednakże kosztem odporności na pękanie [31]. Zmniejszenie skurczu polimeryzacyjnego można osiągnąć dzięki m.in. sterowaniu proporcjami składników osnowy [32]. Potencjalny wzrost odporności na pękanie kompozytów możliwy jest dzięki modyfikacji żywicy osnowy poprzez wprowadzenie ciekłego kauczuku [33–35]. Modyfikatorami tymi mogą być np. butadien o niskiej masie cząsteczkowej [36] i gumy na bazie butadien-styren [35]. Najnowsze prace wykazały również zwiększenie wytrzymałości żywic do zastosowań dentystrycznych dzięki użyciu kopolimerów polibutadien/bisfenol A [35]. Terpolimer poli(butadien-akrylonitryl-kwas akrylowy) z metakrylanowymi grupami funkcyjnymi o dobrej rozpuszczalności w żywicy BisGMA spowodował 25% wzrost odporności na pękanie oraz wzrost odporności hydrolitycznej [34]. W rozwiązaniu tym zastosowano kopolimer składający się z trzech składników, wytworzony z wykorzystaniem kwasu akrylowego, który jest niestety składnikiem toksycznym, działa szkodliwie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą oraz oddziałuje bardzo negatywnie na organizmy wodne. Sterrett i wsp. [37] zsyntetyzowali żywicę metakrylanową wzmocnioną uretanem oraz ocenili jej odporność na pękanie. Polioliol stosowany w wytwarzaniu żywic służy zarówno jako szkielet oligomeru, jak i miękki segment uretanowy. Struktura i funkcjonalność polioliolu miały bezpośredni wpływ na wytrzymałość i właściwości mechaniczne powstałej żywicy. Wyniki prac pokazały, że opracowane żywice wzmocnione uretanem mają lepsze właściwości mechaniczne w porównaniu do materiałów klasycznych. Prace te koncentrowały się jednak na ocenie właściwości samych żywic.

Obecność kauczuku w osnowie kompozytów stomatologicznych, oprócz potencjalnego zmniejszenia skurczu i polepszenia właściwości mechanicznych, może również wpłynąć korzystnie na właściwości hydrofobowe i biologiczne. Prace dotyczące cementów kostnych, o osnowie zmodyfikowanego poli(metakrylan etylu) przy pomocy n-butylu (PEMA-nBMA) oraz zbrojone hydroksyapatytem [38] wykazały zmniejszenie

sorpcji wody. Ponadto, modyfikacja osnowy cementu spowodowała obniżenie wartości modułu sprężystości oraz podwyższenie plastyczności, co sprzyja redukcji naprężeń kontaktowych oraz ogranicza pękanie. Dodatek silikonu do wodnej emulsji polimeru akrylanowego polepszył nie tylko hydrofobowość uzyskanego materiału, ale również odporność na promieniowanie UV, tlen i różne rodzaje rozpuszczalników [39]. Hydrofobowość kompozytów stomatologicznych sprzyja ochronie przed degradacją hydrolytyczną [40] oraz obecnością bakterii i biodegradacji za pośrednictwem bakterii [41].

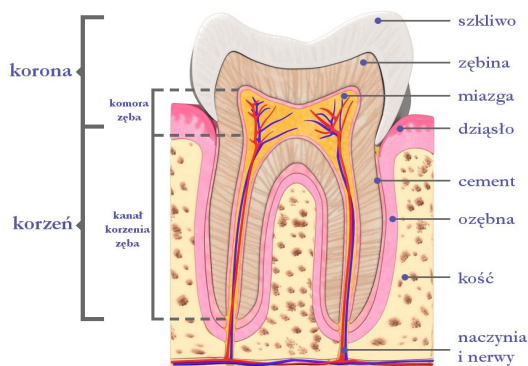
Dane literaturowe wskazują na wymierne korzyści uzyskiwane w wyniku modyfikacji żywic za pomocą ciekłego kauczuku z intencją zastosowania ich w światłoutwardzalnych kompozytach dentystycznych. Podkreślić należy, że dotychczas w literaturze nie opisywano kompozytów stomatologicznych modyfikowanych kauczukiem. Tematyka modyfikacji osnowy kompozytów stomatologicznych wskazuje na duży potencjał naukowy, jak i aplikacyjny w dziedzinie polepszania właściwości materiałów do wypełnień i odbudowy tkanek zębów. Oprócz zagadnień właściwości fizykochemicznych, istotnym problemem jest biogodność kompozytów ze modyfikowaną osnową polimerową. Zagadnienia te zostały poruszone w niniejszej pracy.



## 2. Przegląd literatury

### 2.1. Budowa zębów

Zęby ludzkie mają unikalną budowę złożoną ze szkliwa, połączenia zębina-szkliwo, zębiny, miazgi i cementu (Rys. 2.1), a każda strefa jest anizotropowa [42]. Dwie główne tkanki zęba to szkliwo i zębina, których właściwości podano w tabeli 2.1. Szkliwo jest najtwardszą tkanką ludzkiego organizmu, natomiast zębina jest stosunkowo elastyczna i miękka.



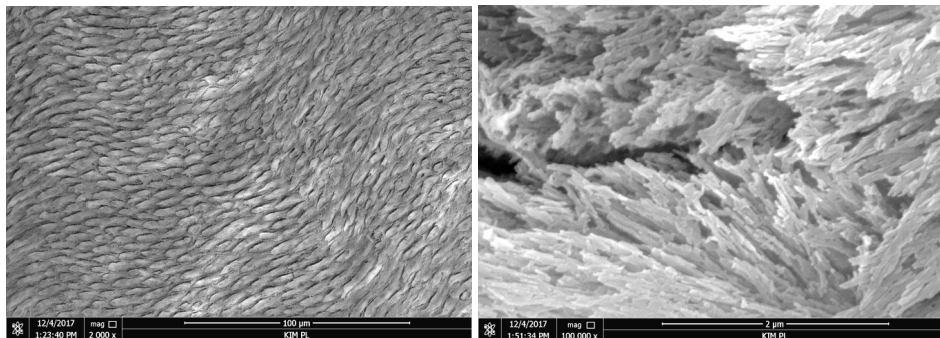
Rys. 2.1. Budowa zęba i sąsiadujących tkanek [43]

Tab. 2.1. Właściwości mechaniczne szkliwa i zębiny [44,45]

Właściwość	Zębina	Szkliwo
Moduł Younga [GPa]	10,2–15,6	20,0–84,2
Liczba Poissona	-0,11–0,30	0,23–0,30
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	249–348	95–386
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	40–276	30–35
Wytrzymałość na ścinanie [MPa]	12–138	60
Twardość [HK]	57–71	250–500
Gęstość [kg/m <sup>3</sup> ]	1790–2120	2610–2770

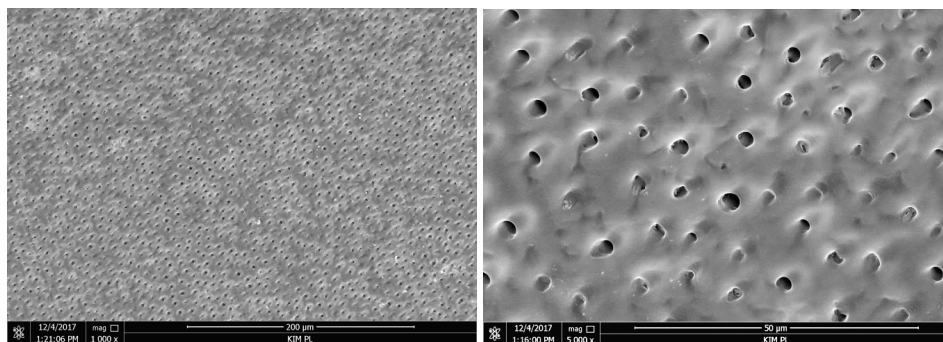
Szkliwo składa się z 92–96% substancji nieorganicznych (głównie hydroksyapatyt), 1–2% substancji organicznych i 3–4% wody [46]. Kryształy hydroksyapatytu tworzą pryzmaty szkliwne o średnicy około 5  $\mu\text{m}$ , przebiegające w przybliżeniu prostopadle od warstwy granicznej szkliwa i zębiny w kierunku do powierzchni zęba [47] (Rys. 2.2). Wysoką twardość szkliwa przypisuje się dużej zawartości minerałów, a jego kruchość wynika z wysokiego modułu sprężystości i niskiej wytrzymałości na rozciąganie. Bada-

nia wykazały [48,49], że właściwości mechaniczne szkliwa różnią się w zależności od rejonu zęba, zróżnicowania składu chemicznego i orientacji jednostek strukturalnych szkliwa.



Rys. 2.2. Szkliwo zęba ludzkiego [źródło: dane własne]

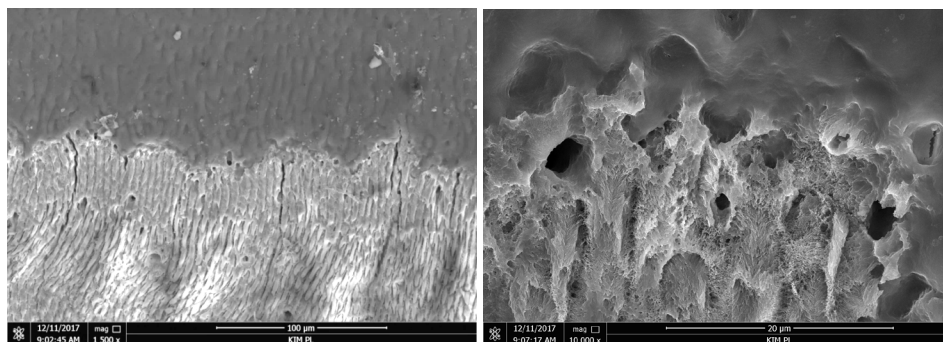
Zębina stanowi warstwę twardej tkanki położonej bezpośrednio pod szkliwem w koronie, natomiast w obrębie korzenia otoczona jest cementem korzeniowym. Tkaneczka ta zbudowana jest z 50% materiału nieorganicznego (hydroksyapatyt), 30% osnowy organicznej (kolagen typu I) i 20% płynu przypominającego plazmę, a jej właściwości i składniki strukturalne różnią się w zależności od lokalizacji [47]. Strukturę zębiny tworzą kanaliki zębinowe o średnicy ok. 1  $\mu\text{m}$ , których orientacja i ilość zależą od ich umiejscowienia, przy czym najmniejsza ich gęstość obserwowana jest w obrębie korzenia. W obrębie korony gęstość kanałków zębinowych wzrasta w kierunku od warstwy granicznej szkliwo-zębina do środka zęba, w kierunku komory zawierającej miazgę [50] (Rys. 2.3).



Rys. 2.3. Zębina [źródło: dane własne]

Między szkliwem a zębina występuje strefa połączenia biologicznego (Rys. 2.4), która wraz z bardziej podatną zębina jako podłożem wspiera integralność szkliwa, zapobiegając jego pękaniu przy obciążaniu [49]. Połączenie szkliwno-zębinowe jest zespołem mikrostruktur składającym się z bloków apatytowych, kolagenu i wody. Nie ustalono

ostatecznego opisu strukturalnego tego regionu pomimo zidentyfikowania wielu jego cech morfologicznych i ich rozmiarów. Przyjmuje się, że kluczową cechą strukturalną tej strefy jest kształt muszli, której charakterystyczny rozmiar waha się od 10 do 100  $\mu\text{m}$  [47].



Rys. 2.4. Strefa połączenia szkliwa i zębiny [źródło: dane własne]

## 2.2. Przyczyny powstawania ubytków w zębach

Próchnica, główna przyczyna niszczenia tkanek zębów, jest uważana za dietozależną zakaźną chorobę cywilizacyjną [51]. Przyczyną tej choroby jest wytworzenie słabych kwasów organicznych na skutek metabolizmu węglowodanów przez bakterie obecne w jamie ustnej. Za rozwój próchnicy odpowiedzialne są głównie bakterie *L. acidophilus* oraz *S. mutans* [52]. Bakterie te zdolne są do zainicjowania procesu próchnicowego, poprzez wytwarzanie kwasów (głównie kwasu mlekowego) w wyniku metabolizowania cukrów. Ponadto uczestniczą one w powstawaniu płytki nazębnej, która stanowi doskonałe środowisko dla rozwoju bakterii tlenowych i beztlenowych [42]. Wytworzenie kwasów obniża pH w jamie ustnej, co prowadzi do niszczenia twardych tkanek poprzez demineralizację substancji nieorganicznych i następnie proteolizę substancji organicznych [52,53].

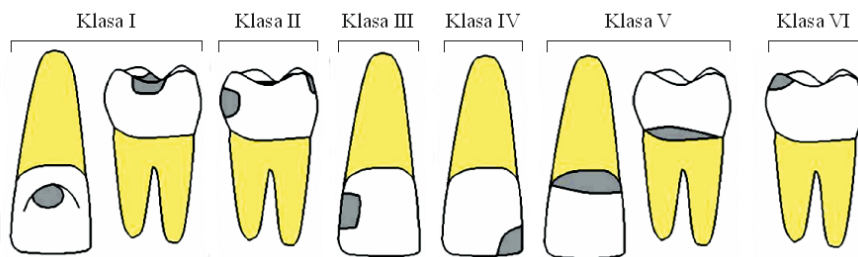
Zniszczone procesem chorobowym struktury zębów nie są zdolne do regeneracji, jedynie leczenie może powstrzymać postęp próchnicy. Celem leczenia jest zachowanie zęba i jego funkcji oraz zapobieganie powikłaniom. Leczenie polega na usunięciu uszkodzonych tkanek zęba i umieszczenie w ich miejsce materiału przeznaczonego do odbudowy [4,42,54].

Oprócz próchnicy, jako najczęstszej przyczyny utraty zębów, występują również inne procesy niepróchnicowe, takie jak abrazja, atrycja (ścieranie), abfrakcja, erozja [55,56] czy fluoroza [57].

Greene Vardiman Black wprowadził klasyfikację ubytków w zależności od zęba i powierzchni objętych uszkodzeniem [58]. Klasyfikacja ta posiada 5 klas, które zostały w późniejszym czasie uzupełnione o klasę 6 [59] (Rys. 2.5). Mount i Hume [60] zaproponowali modyfikacje tej klasyfikacji, z kolejnymi poprawkami wprowadzonymi przez



Mounta [61] w 2006 r. uwzględniającymi zarówno miejsce występowania próchnicy, jak i stopień jej zaawansowania. Jednak klasyfikacja Blacka jest do dziś najszerszej stosowana.



Rys. 2.5. Klasyfikacja ubytków wg G.V.Blacka. Na podstawie [62]

Black opracował również metodykę opracowania ubytków pod wypełnienia amalgamatowe. W przypadku stosowania współczesnych światłoutwardzalnych materiałów kompozytowych do wypełnień i odbudowy możliwe jest ograniczenie zakresu usuwania tkanek twardych i rezygnację z niektórych faz opracowania podanych przez Blacka. Jest to zgodne z nową tendencją w stomatologii zmierzającą do opracowania ogniska próchnicowego w taki sposób, aby usunąć wyłącznie tkanki bezpowrotnie zniszczone procesem próchnicowym, czyli zdemineralizowane szkliwo i zainfekowaną zębinę. Tendencja do ograniczania zakresu opracowania ubytków (tzw. stomatologia mało inwazyjna) jest szczególnie wyraźna w przypadku ubytków klasy I o niewielkim stopniu zaawansowania [54].

Wszystkie rodzaje ubytków mogą być wypełniane zarówno kompozytami o niskiej lepkości (typu *flow*) jak również o wysokiej lepkości (kompozyty kondensowalne o konsystencji pasty) [63,64].

### 2.3. Rozwój materiałów kompozytowych dla stomatologii

Za początek historii materiałów kompozytowych w stomatologii uważa się 1933 rok i wynalezienie metakrylanu metylu (MMA) przez Rowlanda Hill'a i Johna Crawforda [65]. W 1949 roku wprowadzono pierwsze tworzywa typu MMA polimeryzujące na zimno, które były podstawą opracowania kompozytów stomatologicznych, wykazywały one jednak duży skurcz polimeryzacyjny (20–25%) oraz małą stabilność barwy [66]. W celu zmniejszenia skurczu polimeryzacyjnego, Frances Knock i John Glenn dodali do materiału osnowy opartego na MMA cząstki  $Al_2O_3$  i pomysł ten zastrzegli patentem w 1951 r. [67]. Michael Buonocore odkrył w roku 1955, że możliwy jest wzrost adhezji materiału wypełnienia do tkanek zęba po wytrawieniu szkliwa kwasem [68]. Pod koniec lat 50. XX wieku Rafael Bowen wytworzył dimetakrylan, znany obecnie jako BisGMA, poprzez dodanie do epoksydowych grup funkcyjnych grup metakrylanowych [3]. Bowen zastosował również silanizowane cząsteczki kwarcowe w charakterze zbrojenia. Silan obecny na powierzchni cząstek kwarcowych wiązał je chemicz-

nie z osnową dimetakrylanową, co istotnie poprawiło właściwości materiału, również poprzez działanie hydrofobowe [69]. Zmniejszenie lepkości osnowy przez dodatek TEGDMA, co w konsekwencji zmniejszyło również skurcz polimeryzacyjny, było także pomysłem Bowena.

Materiały kompozytowe utwardzane światłem UV wprowadzono na rynek w 1972 roku [70]. Było to znaczącym przełomem, który pozwalał na niemal nieograniczony czas formowania wypełnienia, które następnie można było szybko spolimerizować. Polimeryzacja taka pozwalała również uniknąć powstawania porowatości w procesie mieszania składników wypełnienia oraz poprawiła odporność na ścieranie i podatność do tworzenia osadów na powierzchni wypełnienia [71].

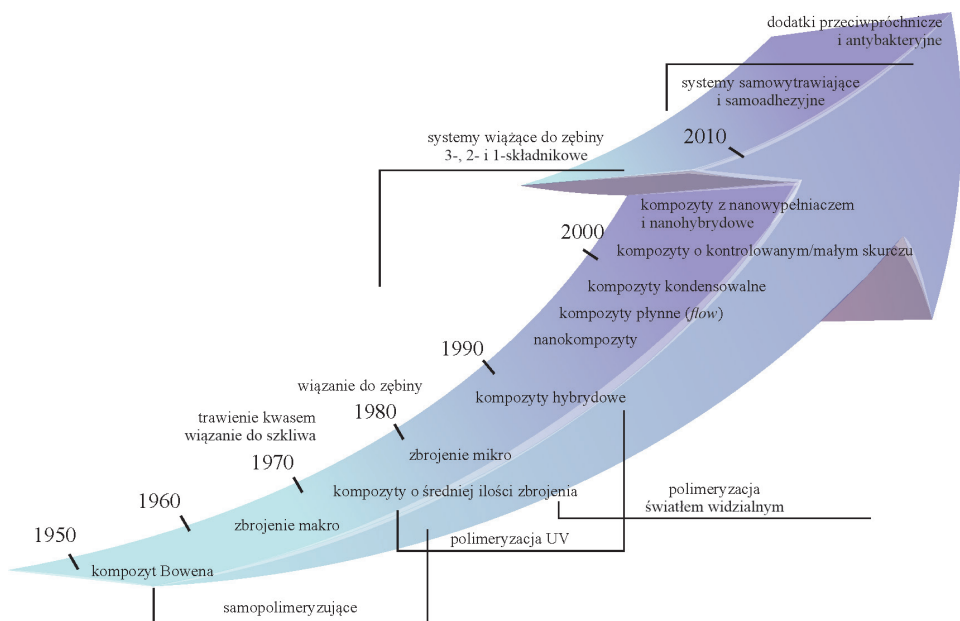
W 1977 roku firma Ivoclar wdrożyła materiał *Isopast*, zawierający wypełniacz nanocząsteczkowy (pirogena ziemia okrzemkowa). Jednak z powodu małej ilości wypełniacza (40% obj.) kompozyty te wykazywały mniej korzystne właściwości mechaniczne oraz większy skurcz polimeryzacyjny niż kompozyty tradycyjne [72]. Zmodyfikowana wersja tego materiału zawierała jako zbrojenie mieszaninę nanocząstek pirogennej ziemi okrzemkowej z monomerami o małej lepkości (TEGDMA). Po utwardzeniu mieszaninę mielono w celu uzyskania cząstek o średnicy 25–50  $\mu\text{m}$ , co pozwoliło na uzyskanie ponad 50% udziału objętościowego zbrojenia w kompozytach stomatologicznych [73].

Utwardzanie kompozytów światłem UV miało jednak wady związane z bezpieczeństwem ich stosowania. Pod koniec lat 70. XX wieku na rynek wprowadzono przełomowy kompozyt dentystyczny *Fotofil* (Johnson and Johnson Dental Products Co.) utwardzany światłem widzialnym z zakresu 460–480 nm [74].

W tym samym okresie Takao Fusayama i wsp. [75] wysunęli tezę, że kompozyty dentystyczne można mocować adhezyjnie do zębiny wytrawionej 40% kwasem ortofosforowym. Doniesienia te potrzebowały jednak 15 lat aby zostać ogólnie zaakceptowane, gdyż duże grono specjalistów twierdziło, że trawienie zębiny kwasem w pobliżu miazgi może spowodować stany zapalne i obumieranie miazgi [76,77].

W latach 80. XX wieku prowadzono dalsze prace w kierunku poprawy właściwości, m.in. poprzez zastosowanie cząstek szkła, które polepszały polerowalność i dawały kontrast na zdjęciach RTG, uzyskano ponadto lepszą odporność na ścieranie [78,79].

We wczesnych latach 90. XX wieku opracowano pierwsze kompozyty hybrydowe na bazie żywic uretanowych z drobnocząsteczkowymi wypełniaczami szklanymi, które wykazywały lepszą odporność na abrazję niż materiały starszej generacji [80]. Kolejne lata przyniosły m.in. opracowanie kompozytów płynnych (*flow*) i kondensowalnych (*condensable, packable*), ponadto materiałów o kontrolowanym skurczu oraz kompozytów z nanowypełniaczem i nanohybrydowych (Rys. 2.6).



Rys. 2.6. Chronologia rozwoju kompozytów dentystycznych. Na podstawie [81]

Kolejne lata w rozwoju kompozytów stomatologicznych obfitowały w modyfikacje zarówno osnowy jak i zbrojenia, miały one zwykle na celu uzyskanie polepszenia właściwości mechanicznych [82–86], zmniejszenie skurczu polimeryzacyjnego [87] oraz zastosowanie dodatków antybakteryjnych [88]. Odnotowuje się również wzrost ilości prac dotyczących systemów samowytrawiających [89–91] i samoadhezyjnych [92–94].

Z analizy literatury wynika, że obecne działania prowadzone pod kątem uzyskiwania lepszych właściwości kompozytów dentystycznych ukierunkowane są na zapobieganie pękaniu wypełnień oraz zapobieganie powstawaniu próchnicy wtórnej. Nowoczesne materiały umożliwiają również uzupełnianie ubytków bez konieczności stosowania wytrawiania (systemy samotrawiące) lub bez systemu wiążącego (systemy samoadhezyjne). Działania naukowe jak i aplikacyjne ukierunkowane są na dążenie do poprawy wytrzymałości i udarności, a także ograniczenia skurczu polimeryzacyjnego i towarzyszących mu naprężeń. Zakłada się, że docelowy poziom skurczu polimeryzacyjnego będzie większy od zera, aby umożliwić ekspansję materiału wypełnienia z powodu sorpcji wody [95]. Stosowane obecnie w stomatologii systemy żywic nie są całkowicie hydrofobowe, a stopień wchłaniania wody zależy od składu monomeru. Ponieważ nowe preparaty mają być samoadhezyjne, to najprawdopodobniej będą jeszcze bardziej hydrofilowe niż obecnie stosowane żywice. Zatem, poziom skurczu między 0,5% a 1,0% obj. wydaje się być rozsądnym celem, a niektóre systemy osiągnęły już ten poziom lub są blisko niego.

Obecne materiały kompozytowe do odbudowy i wypełnień wykazują już wytrzymałość i odporność na pękanie porównywalne do amalgamatów i porcelany, ale nadal niższe niż systemy ceramiczne. Osiągnięcie twardości i wytrzymałości porównywalnej z ceramiką nie jest łatwym zadaniem, nawet przy zastosowaniu whiskerów. Odporność na pękanie to kolejna ważna właściwość, odpowiedzialna za trwałość wypełnień stomatologicznych. Najlepsze obecne kompozyty wykazują wartość odporności na pękanie poniżej  $2,0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , co jest wartością podobną do uzyskiwanej dla amalgamatu i lepszej niż dla porcelany [96]. Jednakże ceramika wykazuje 2–3-krotnie wyższą odporność na pękanie [97], co może stanowić perspektywiczną docelową wartość dla kompozytów stomatologicznych. Obiecujące w tej dziedzinie są sposoby umacniania poprzez modyfikację żywic ciekłym kauczukiem. Odpowiedni dobór modyfikatora może zapewnić nie tylko pożądaną wartość umocnienia, ale również zapewnić bezpieczeństwo zdrowia pacjenta poprzez eliminowanie substancji uważanych za toksyczne lub rakotwórcze.

Oprócz typowych modyfikacji kompozytów stomatologicznych, polegających na stosowaniu nowych rozwiązań materiałowych, obecnie opracowywane są koncepcje całkowicie nowego podejścia do leczenia zachowawczego z wykorzystaniem materiałów aktywnych, które po umieszczeniu w ubytku będą stymulować regenerację tkanek zęba i/lub będą również samonaprawiające się. W literaturze znaleźć można wiele doniesień opisujących nowe podejścia do produkcji biokompatybilnych i optymalnych strukturalnie materiałów, które można zastosować do zastąpienia lub naprawy tkanek twardych (zębów, kości) [98].

Perspektywy rozwoju kompozytów stomatologicznych wskazują, że przyszłościowymi materiałami będą kompozyty bioaktywne, zawierające w swoim składzie funkcjonalne nanocząsteczki, które dostarczać będą niezbędnych składników, łącząc wszystkie pożądane właściwości (przeciwbakteryjne, stymulujące wzrost tkanki i remineralizację tkanek). Przewiduje się, że celem ostatecznym stosowania bioaktywnych materiałów regeneracyjnych będzie odtworzenie całej struktury zęba w realistycznej skali [99]. Zanim to jednak nastąpi należy skupić się na realizacji celów krótkoterminowych. Ocenia się, że w najbliższym czasie należy koncentrować się na działaniach antybakteryjnych w obrębie uszkodzonej tkanki zębów poprzez kontrolowane dostarczanie antybiotyków, a następnie zaprogramowane uwalnianie innych cząstek, które mogą aktywować i uwalniać endogenne cząsteczki bioaktywne, aby faktycznie wspierać skuteczną i funkcjonalną regenerację tkanek zęba. Z tego powodu lepsze zrozumienie działania funkcjonalizowanych cząstek i reakcji komórkowych niezbędnych do naprawy kompleksu tkanek zęba powinno wyznaczać nowe kierunki terapeutyczne [96]. Postęp w rozwoju biomateriałów będzie uzależniony w coraz większym stopniu od inter- i transdyscyplinarnej współpracy między naukami biologicznymi (na poziomie molekularnym i komórkowym) i fizycznym (biofizyka i bioinżynieria) oraz przemysłem.

## 2.4. Kompozyty do odbudowy i wypełnień stomatologicznych

Kompozyty stomatologiczne stosowane do odbudowy i wypełnień, zgodnie z definicją L.J. Brautmana i R.H. Krocka [100], składają się z osnowy polimerowej (mieszanki żywic) i nieorganicznego lub organicznego zbrojenia. Oprócz tych dwóch głównych komponentów do składu kompozytów wprowadzane są czynniki zwiększające adhezję pomiędzy osnową i zbrojeniem oraz materiały dodatkowe, takie jak, inicjatory polimeryzacji oraz pozostałe dodatki (np. pigmenty, barwniki, substancje o działaniu antybakteryjnym lub kariostatycznym) [81,96,101,102].

Ponieważ w terminologii kompozytów istnieją pewne rozbieżności, nazewnictwo stosowane w tym rozdziale (i pozostałych) będzie zgodne ze wskazaniami zawartymi w pracy Braszczyńskiej-Malik i wsp. [103].

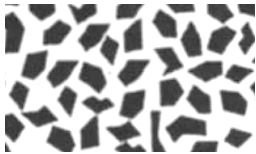
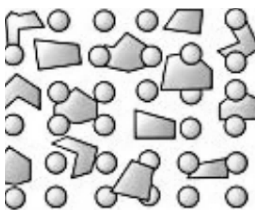

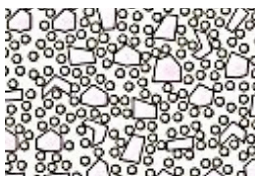
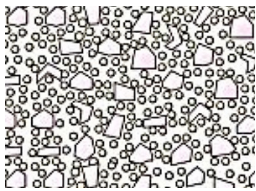
### 2.4.1. Klasyfikacja kompozytów

Najczęściej stosowaną klasyfikacją kompozytów jest system oparty o kryterium wielkości cząstek zbrojenia (wypełniacza) (Tab. 2.2), zaproponowane przez Lutza i Phillipsa [104], bądź też ilości lub postaci wypełniacza. Kompozyty konwencjonalne (tradycyjne) nie są już stosowane ze względu na niskie właściwości mechaniczne oraz trudności w polerowaniu i uzyskaniu szczelności wypełnienia. Kompozyty hybrydowe zawierają zwykle wypełniacze o znacząco różnej wielkości (np. mikro- i nanowypełniacze). Kompozytami hybrydowymi można nazwać również takie, które zawierają różny kształt wypełniacza: cząstki wieloboczne, cząstki kuliste, włókna oraz whiskery. Osobną grupę mogą stanowić kompozyty z nanowypełniaczem, gdzie cząstki zbrojenia mają wielkość nanometryczną (poniżej 100 nm), przy czym składnik ten może wykazywać jednorodny rozkład w osnowie lub tworzyć klastry.

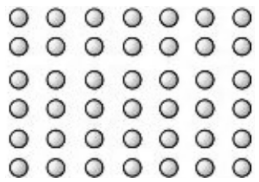
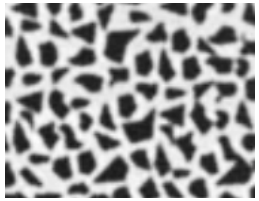
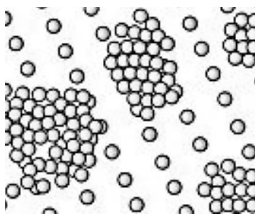
Innym kryterium, szczególnie przydatnym w niniejszej pracy, jest podział kompozytów ze względu na ich lepkość (i postać): wyróżnić można tu kompozyty typu *flow*, które zawierają stosunkowo niski udział objętościowy zbrojenia (ok. 50%), stąd wykazują niską lepkość, oraz kompozyty kondensowalne o wysokiej lepkości, zawierające nawet 80% fazy zbrojącej i posiadających konsystencję gęstej pasty.

Zastosowanie w praktyce stomatologicznej wyżej wymienionych materiałów uzależnione jest od rodzaju ubytku i jego wielkości oraz techniki wypełnienia. Kompozyty typu *flow* stosowane są m.in. w przypadkach wypełniania mikroubytków, ubytków wykonanych metodą tunelową, ubytków w metodzie poszerzonego lakowania, ponadto w naprawach wypełnień, w szynowaniu blokowaniu podcieni oraz uszczelnianiu formówki. Użycie kompozytów typu *flow* jako podatnych na odkształcenia podkładów między kompozytami kondensowalnymi a systemem wiążącym jest szczególnie polecane podczas opracowywania dużych ubytków. Połączenie materiałów typu *flow* i kompozytów o stałej konsystencji prowadzi do poprawy adaptacji materiału wypełnienia do ścianek ubytku, a dzięki niskiej lepkości i niskiej wartości modułu Younga ograniczają negatywne efekty skurczu polimeryzacyjnego, co teoretycznie eliminuje deformację guzków oraz poprawia szczelność wypełnienia [106].

Tab. 2.2. Klasyfikacja kompozytów stomatologicznych oraz wskazania do zastosowania (na podstawie [81,96,105])

Klasa kompozytów	Przykład	Wielkość i rodzaj cząstek	Zastosowanie kliniczne
Konwencjonalne (wielkocząsteczkowe)		1–50 $\mu\text{m}$ szkło lub krzemionka	obszary o dużym obciążeniu
Hybrydowe (wielkocząsteczkowe)		1–20 $\mu\text{m}$ szkło	obszary o dużym obciążeniu wymagające poprawy właściwości
		40 nm krzemionka	polerowalne (klasy ubytków I, II, III, IV)
Hybrydowe (o średniej wielkości cząstek)		0,1–10 $\mu\text{m}$ szkło	obszary o dużym obciążeniu wymagające poprawy właściwości polerowalne, (klasy ubytków III i IV)
		40 nm krzemionka	
Hybrydowe (o małej wielkości cząstek)		0,1–2 $\mu\text{m}$ szkło	Obszary o średnim obciążeniu wymagające optymalnej polerowalności
		40 nm krzemionka	
Nanohybrydowe		0,1–2 $\mu\text{m}$ szkło lub mikrocząstki żywiczne	Obszary o średnim obciążeniu wymagające optymalnej polerowalności (klasy ubytków III i IV)
		$\leq 100$ nm nanocząstki	
Kondensowalne hybrydowe	j.w. duży udział % cząstek	Cząstki o średniej lub małej wielkości	Miejsca, gdzie wymagana jest kondensowalność (klasy ubytków I i II)

c.d. Tab. 2.2. Klasyfikacja kompozytów stomatologicznych oraz wskazania do zastosowania ...

Klasa kompozytów	Przykład	Wielkość i rodzaj cząstek	Zastosowanie kliniczne
Płynne hybrydowe	j.w. mały udział % cząstek	Cząstki o średniej lub małej wielkości, ale o mniejszej ich zawartości	Miejsca, gdzie wymagana jest płynność i/lub utrudniony jest dostęp (klasa ubytków II)
Homogeniczne z mikrowypełniaczem		40 nm krzemionka	Obszary o niskim obciążeniu i poddłużsłowe, które wymagają wysokiego połysku
Heterogeniczne z mikrowypełniaczem		40 nm krzemionka Wstępnie spolimeryzowane cząstki zawierające krzemionkę o wielkości 40 nm	Obszary o niskim obciążeniu i poddłużsłowe, które wymagają zmniejszonego skurczu
Kompozyty z nanowypełniaczem		<100 nm krzemionka lub tlenek cyrkonu jednorodne, niezależne nanocząstki lub nanoklastry	Zęby przednie oraz tylnie bezkontaktowe

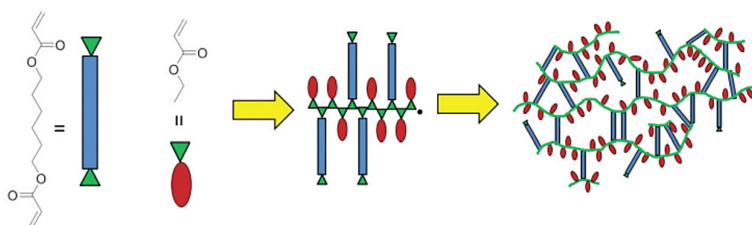
Kompozyty kondensowalne zawdzięczają swoje określenie podobieństwu do wykonywania wypełnień amalgamatowych (kondensacja). Materiały te pozwalają na precyzyjną rekonstrukcję punktów stycznych, a ich wysoka twardość i odporność na ścieranie przy wysokiej estetyce predestynuje te materiały do zastosowań na powierzchniach żujących [107].

#### 2.4.2. Materiały osnowy i ich właściwości

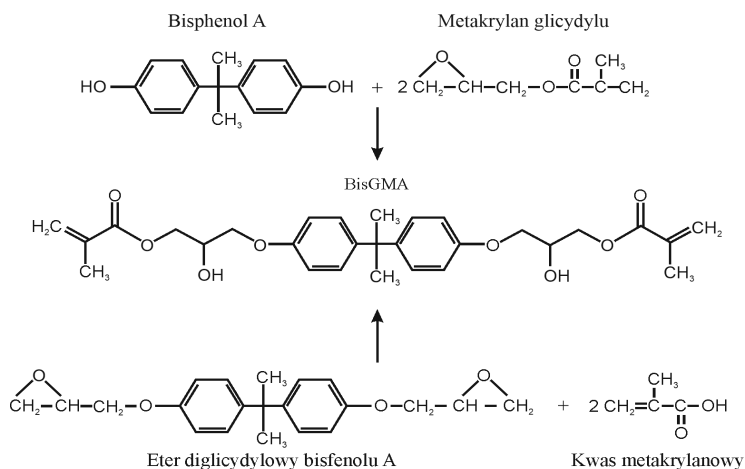
Zmiany składu obserwowane w komercyjnych kompozytach żywicznych na przestrzeni lat wskazują na rozwój tych materiałów głównie w tematyce mechanizmów inicjacji polimeryzacji i technologii zbrojenia, podczas gdy podstawowe monomery żywicy pozostały zasadniczo niezmienione, a większość obecnie stosowanych kompozytów zawiera układ monomerowy oparty na BisGMA lub jego odmianach [108].

## Żywice

Żywice stosowane w kompozytach dentystycznych początkowo pochodziły z polimeryzacji wolnorodnikowej tworzyw na bazie MMA. Stwierdzono również, że żywice epoksydowe na bazie bisfenolu A stanowią doskonałą osnowę dla różnego rodzaju kompozytów, jednakże wykazują duży skurcz oraz słabą charakterystykę polimeryzacji w warunkach występujących w jamie ustnej. Fakt ten, a także potrzeba wytworzenia nowego monomeru, który byłby polimeryzowalny przez wolne rodniki (Rys. 2.7), jak również wykazywałby mniejszy skurcz były podstawą opracowania przez Bowena żywicy BisGMA (2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-metacryloyloxypropoxy)phenyl]propan), poprzez traktowanie kwasem metakrylowym diepoksydu pochodzącego z bisfenolu A i epichlorohydryny [108]. Alternatywnie monomer BisGMA można wytworzyć również w reakcji bisfenolu A z metakrylanem glicydyli. Przypomina on żywicę epoksydową, z tym, że grupy epoksydowe są zastąpione grupami metakrylanowymi. Żywica BisGMA (Rys. 2.8) ma dwa chiralne atomy węgla z diastereomerami dimetakrylanowymi, które powodują wysoką lepkość [73]. Polimeryzacja monomeru BisGMA następuje poprzez podwójne wiązania węgiel-węgiel dwóch grup metakrylanowych.



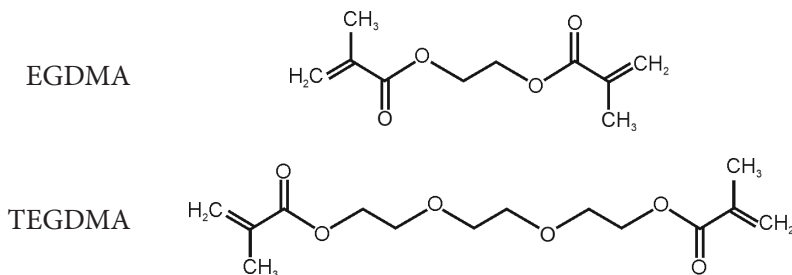
Rys. 2.7. Tworzenie sieci poprzez polimeryzację wolnorodnikową [109]



Rys. 2.8. Wzór strukturalny BisGMA wraz z reakcjami syntezy [73]



Wysoką lepkość BisGMA obniża się przez zmieszanie z monomerami dimetakrylanowymi o niższej masie cząsteczkowej, aby osiągnąć lepkość odpowiednią do wprowadzania wypełniaczy. Monomerami najczęściej stosowanymi jako rozcieńczalniki dla BisGMA są dimetakrylan glikolu etylenowego (EGDMA) i dimetakrylan glikolu trietylenowego (TEGDMA) (Rys. 2.9) [73,108].



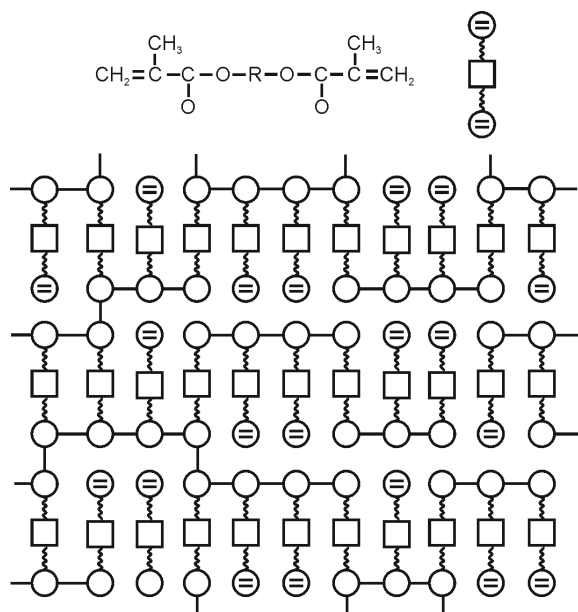
Rys. 2.9. Wzory strukturalne monomerów EGDMA i TEGDMA, stosowanych jako rozcieńczalniki BisGMA [73,108]

Lepkość żywicy BisGMA osiąga wartość 1 000 Pa·s (23°C), natomiast dla TEGDMA wynosi ona ok. 10 mPa·s, a im niższa lepkość mieszaniny monomerów, tym więcej wypełniacza można do niej wprowadzić. Jednak rozcieńczenie BisGMA ma również negatywne skutki, takie jak zwiększony skurcz polimeryzacyjny. Tworzenie makrocząsteczkowej sieci łańcuchowej z odrębnych rodzajów monomerów w trakcie polimeryzacji powoduje zmianę odległości międzycząsteczkowych z wartości 0,3–0,4 nm w pierwotne wiązania kowalencyjne o ponad dwukrotnie mniejszej długości (0,15 nm) [110]. Wielkość skurczu polimeryzacyjnego zależy między innymi od masy cząsteczkowej i funkcjonalności monomerów. Dla tej samej masy cząsteczkowej monomerów skurcz polimeryzacyjny wzrasta wraz z ich funkcjonalnością. Przy tej samej funkcjonalności monomerów skurcz polimeryzacyjny wzrasta wraz ze spadkiem masy cząsteczkowej. W konsekwencji rozcieńczenie BisGMA zwiększa skurcz polimeryzacyjny [108].

Badania nad tworzeniem homopolimerów z dimetakrylanów mono-, di-, tri- i tetraetylenoglikolu wykazały, że reaktywność monomerów rośnie wraz ze wzrostem odległości między grupami metakrylanowymi [110]. Wynika z tego, że TEGDMA jest bardziej reaktywny niż EGDMA. Stwierdzono również, że długołańcuchowe, elastyczne dimetakrylany glikoli oligoetylenowych wykazują stosunkowo wysoki stopień konwersji [111]. W porównaniu z dimetakrylanami BGDMA i TEGDMA, monomer BisGMA jest znacznie szywniejszy. W konsekwencji stwierdzono, że stopień konwersji w kopolimerach BisGMA i TEGDMA spada wraz ze wzrostem zawartości BisGMA [111]. Pomimo spadku stopnia konwersji, rosnąca zawartość BisGMA nie powoduje zmniejszenia wytrzymałości ani twardości [96]. Ten brak korelacji między konwersją a twardością lub wytrzymałością można wyjaśnić faktem, że elastyczna żywica TEGDMA jest zastąpiona znacznie szywniejszą BisGMA w sieci polimerowej [112]. Elastyczność TEGDMA jest związana z wiązaniami eterowymi cząsteczki, co powo-

duje jedynie niewielkie bariery dla swobodnego obrotu wokół wiązań. Względna sztywność BisGMA jest związana z masywnymi, aromatycznymi grupami centralnej części cząsteczki, powodującymi utworzenie znacznie większej bariery w rotacji wokół wiązań. Zatem na wytrzymałość, twardość i pewne inne właściwości mechaniczne wpływa nie tylko stopień konwersji, ale także natura monomerycznych podjednostek w polimerze [113].

Monomery dimetakrylanowe polimeryzują do silnie sieciowanych trójwymiarowych sieci. W obrębie tych sieci stwierdzono, że polimeryzacja zachodzi z różną szybkością, przy czym szybkości są wyższe w tzw. regionach „mikrożelu” z powodu lokalnego efektu żelowania [111]. W miarę postępu polimeryzacji szybkość dyfuzji wolnych rodników i nieprzereagowanych cząsteczek dimetakrylanu jest drastycznie zmniejszona, utrudniając całkowitą konwersję podwójnych wiązań metakrylowych. Tak więc aż 25–50% grup metakrylanowych pozostaje nieprzereagowanych (Rys. 2.10) [111]. Z tej części nieprzereagowanych grup metakrylanowych, około 10% jest obecnych jako resztkowy monomer [96]. Obecność nieprzereagowanego monomeru lub nieprzereagowanego wiązania podwójnego węgiel-węgiel ma działanie uplastyczniające polimer [112].



Rys. 2.10. Uproszczone odwzorowanie trójwymiarowej sieci dimetakrylanowej o 70% konwersji podwójnych wiązań. Symbole oznaczają: ⊖ – nieprzereagowane wiązania węglowe; (-) – pojedyncze wiązania węgiel-węgiel. Na podstawie [108]

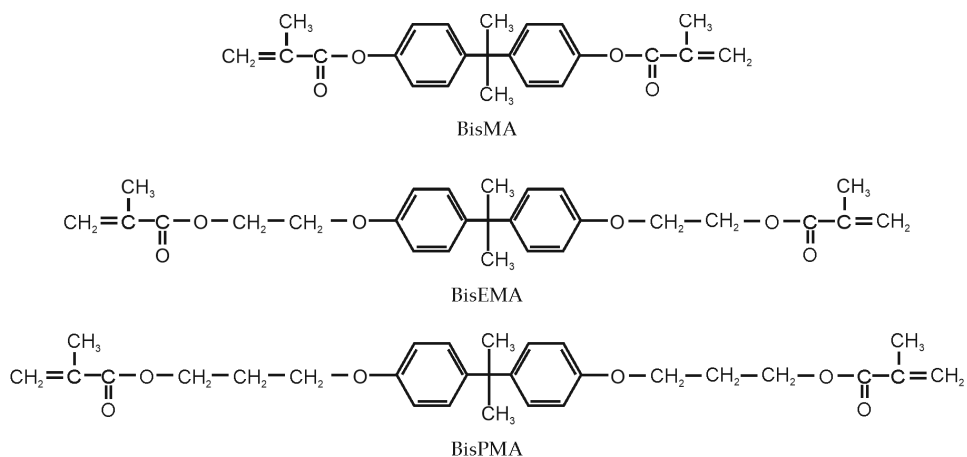
Resztkowe nienasycone wiązania węgiel-węgiel mogą powodować większą podatność żywicy na reakcje degradacyjne [113]. Według niektórych autorów reakcje te mogą powodować obniżoną odporność na zużycie i stabilność barwy [114] oraz tworzenie i uwalnianie produktów ubocznych, takich jak formaldehyd i kwas metakrylowy [115].

Uważa się, że ilość uwolnionego formaldehydu jest zbyt mała, aby wywoływać działanie toksyczne, ale nadal może być wystarczająca do wywołania reakcji alergicznych. Wykazano, że niespecyficzna esteraza i inne enzymy w ślinie atakują żywicę dimetakrylanową, w szczególności grupy metakrylanowe, uwalniając kwas metakrylowy [115]. Wraz z uwalnianiem kwasu metakrylowego przez enzymatyczną hydrolizę wiązania estrowego w bocznej grupie metakrylanowej, centralna część cząsteczki zamienia się w alkohol lub, w przypadku BisGMA, dwuwartościowy alkohol. Zakładając, że centralna część pochodzi z BisGMA i cząsteczka BisGMA była obecna jako resztkowy monomer (tj. żadne z dwóch podwójnych wiązań węgiel-węgiel nie utworzyło połączenia), przypuszczano, że dalszy metabolizm alkoholu dwuwartościowego w przewodzie pokarmowym może prowadzić do tworzenia bisfenolu A, związku o działaniu estrogenowym. Istnieje również możliwość, że pozostały BisGMA zostanie metabolizowany z wytworzeniem bisfenolu A bez wcześniejszej enzymatycznej hydrolizy wiązań estrowych [116].

Jak wspomniano wyżej, około 10% z nieprzereagowanych grup metakrylanowych obecnych w kompozytach dentystycznych jest obecna jako resztkowy monomer. Chociaż donoszono, że nie cały pozostały monomer przechodzi do roztworu wodnego [96], potencjalny wpływ, jaki ten niespolimeryzowany materiał może mieć na biogodność kompozytu z tkankami jamy ustnej, był istotną sprawą. Wykazano, że kompozyty żywiczne wywołują znaczną cytotoksyczność w hodowli komórkowej, przy czym jest ona wynikiem obecności resztkowego monomeru i oligomeru [117]. Z drugiej strony badania miążgi wykazały brak znacznego podrażnienia po umieszczeniu odpowiednio uszczelnionych wypełnień z kompozytu żywicznego [118]. Ta słaba korelacja między oceną cytotoksyczności *in vitro* a testami toksyczności miążgi *in vivo* została wyjaśniona przez szybkie uwalnianie niezwiązanych składników [119]. Doprowadziło to do wniosku, że kompozyty żywiczne nie wydają się stanowić chronicznego źródła nieprzereagowanego monomeru w miążdze lub innych tkankach jamy ustnej.

Żywice dimetakrylanowe, ze względu na swój polarny charakter, absorbują wodę ze środowiska jamy ustnej, w konsekwencji kompozyty na ich bazie ulegają ekspansji, a wartość rozszerzalności liniowej wynosi od 0,02% do 0,6% [120]. Sugerowano wykorzystanie tej właściwości jako sposobu ograniczenia nieuszczelnienia brzeżnej, spowodowanej skurczem polimeryzacyjnym [112]. Niestety, okazało się, że sorpcja wody nie tylko osłabia osnowę żywiczną kompozytu, powodując odklejenie się zbrojenia, ale również powoduje degradację hydrolityczną zbrojenia, a w konsekwencji obniżenie właściwości mechanicznych i odporności na zużycie [121].

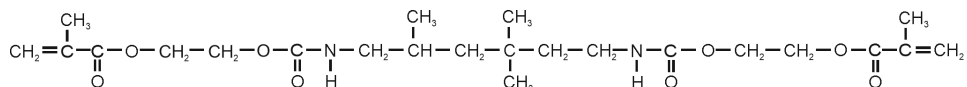
Kolejne modyfikacje żywic prowadzone w celu ograniczenia sorpcji wody polegały na wprowadzeniu niehydroksylowanych homologów BisGMA (Rys. 2.11) [122]. Zastosowanie ich w komercyjnych kompozytach żywicznych spowodowało lepsze utrzymanie właściwości mechanicznych w wyniku długiego wystawienia na działanie wody, jednakże nie uzyskano lepszych właściwości mechanicznych ani odporności na zużycie [123].



Rys. 2.11. Niehydroksylowane homologi BisGMA [122]:  
 BisMA = 2,2-bis [4-metakrylyloksy] fenyl]o] propan;  
 BisEMA = 2,2-bis [4-(2-metakrylylioksyetoksy) fenyl]o] propan;  
 BisPMA = 2,2-bis [4-(3-metakrylyloksypropoksy) fenyl]o] propan

Zwiększenie hydrofobowości kompozytów można również uzyskać dzięki zastosowaniu polimerów zawierających fluorowęglowodory. Mają one niską energię powierzchniową i są silnie hydrofobowe. Kompozyty oparte na takich żywicach wykazują polepszoną szczelność i wyższą odporność na przebarwienia powierzchni, jednak charakteryzuje je również wysoki skurcz polimeryzacyjny oraz niekorzystne właściwości fizyczne i mechaniczne w porównaniu z kompozytami opartymi na BisGMA [124]. Monomery hydrofobowe były wykorzystane w komercyjnych kompozytach żywiczych, takich jak np. *Addent XV* firmy 3M; *Uviofil*, *Nimetic*, *Visiofil* firmy ESPE.

Kolejną grupę żywic stosowaną w kompozytach stomatologicznych stanowią żywice uretanowe. Te monomery mają masy cząsteczkowe prawie równe masie BisGMA, ale wykazują niższą lepkość. Najczęściej stosowanym monomerem tego typu, 1, 6-bis (metakrylyloksy-2-etlioksykarbonyloamino)-2,4,4-trimetyloheksan (UEDM = UDMA) (Rys. 2.12). Monomer ten, jako jedyny składnik osnowy, zastosowano np. w produktach firmy Vivadent (*Isocap*, *Isopast*, *Isomolar*) lub w połączeniu z innymi monomerami, np. BisGMA i TEGDMA (np. *Heliomolar* firmy Vivadent; oraz *Estic Microfill Composite*, *Estilux Microfil*, *Durafill Light-Curing Composite* firmy Kulzer) [108].



Rys. 2.12. Wzór strukturalny żywicy UDMA [108]

Wyniki badań wykazują, że kompozyty oparte na UDMA mają lepsze właściwości mechaniczne w porównaniu z kompozytami o osnowie BisGMA [125,126]. Inne prace

wskazują na wyższy stopień konwersji, a w efekcie poprawę biokompatybilności, uzyskiwany w przypadku dimetakrylanów uretanu w porównaniu z mieszaninami BisGMA i TEGDMA [111]. Mniejsza ilość nieprzereagowanych grup metakrylanowych skutkuje mniejszą pozostałością monomeru, która może być utleniona do formaldehydu lub kwasu metakrylowego. Ponadto, dzięki zastosowaniu dimetakrylanów uretanu nie powstaje ryzyko tworzenia bisfenolu A. Doniesiono, że dimetakrylany z grupami aromatycznymi wytwarzają sztywne polimery, podczas gdy dimetakrylany z grupami alifatycznymi wytwarzają polimery elastyczne [127]. Postawiono również tezę, że dimetakrylany z segmentami „twardymi” (grupami aromatycznymi) i „miękkimi” (grupami bezwodnymi) w tej samej cząsteczce ulegną odtworzeniu w polimerach o zwiększonej wytrzymałości [35]. Idea łączenia twardych i miękkich segmentów w jednym dimetakrylanie została już wdrożony w kompozytach *Fotofil* i *Occlusin*.

Rozwój nowych monomerów do materiałów wypełniających jest motywowany głównie wolą przezwyciężenia głównych wad kompozytów żywicznych, tj. nieszczelności brzeżnej (z powodu skurczu polimeryzacyjnego) i niezadowalających właściwości mechanicznych. Celem jest stworzenie kompozytów, które mogą spełniać nowe funkcje, takie jak przeciwdziałanie próchnicy lub ograniczenie powstawania płytki nazębnej. Ponadto syntetyzowane są monomery sieciujące, które poprawiają właściwości mechaniczne i przetwórcze kompozytu. Kompozyty te wykazują zmniejszone wchłanianie wody, nieprzepuszczalność promieniowania lub samoadhezję do tkanek zęba.

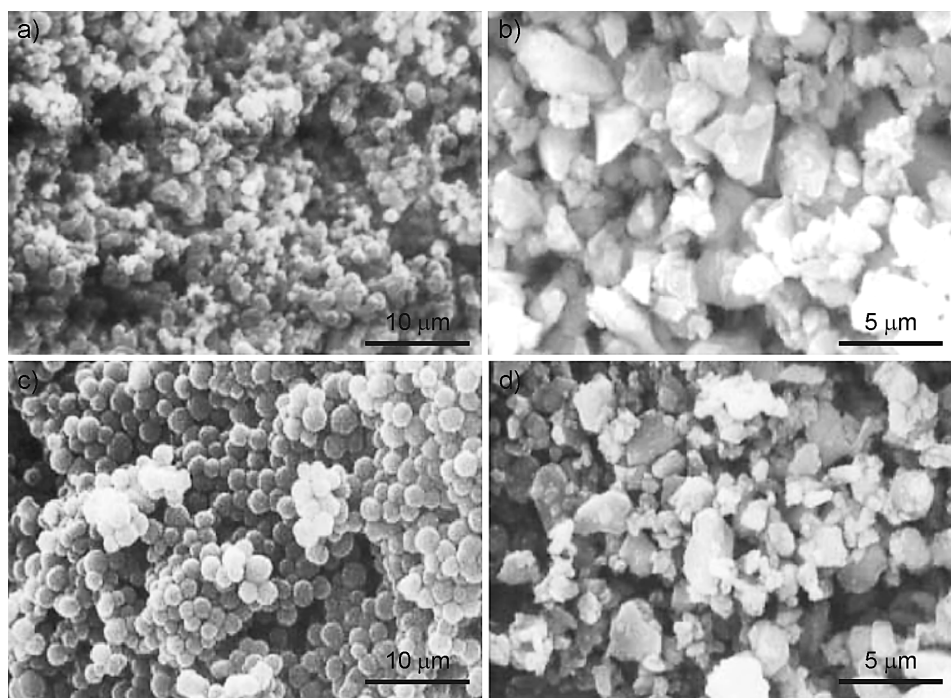
Nowe kierunki prac nad monomerami do zastosowań w kompozytach dentystycznych obejmują:

- monomery polimeryzujące z otwarciem pierścienia, np. spiro ortowęglany, cykliczne etery, cykliczne acetale, siarczki allilu, winylowe cyklopropany [8,128], w tym komercyjnie dostępne silorany, stanowiące połączenie siloksanów z oksiranami [47]
- ciekłe kryształy [129],
- monomery rozgałęzione i dendrytyczne,
- ormocery – organicznie modyfikowana ceramika,
- analogi i substytuty BisGMA, np. fluorowane formy BisGMA [128].

Uzyskanie lepszych właściwości mechanicznych, w tym odporności na pęknięcie, ponadto mniejszego skurczu polimeryzacyjnego i nasiąkliwości możliwe jest również dzięki zastosowaniu modyfikacji osnowy kompozytów kauczukiem. Niniejsza praca miała na celu zbadanie i opisanie mechanizmów oddziałujących na ww. właściwości dzięki wprowadzeniu ciekłego kauczuku do osnowy dimetakrylanowej.

#### **2.4.3. Zbrojenie kompozytów stomatologicznych**

Uzyskanie wymaganych właściwości funkcjonalnych kompozytu dentystycznego wymaga zastosowania określonego rodzaju zbrojenia. Najczęściej stosowanym w tym przypadku materiałem jest ditlenek krzemu, w postaci krystalicznej, koloidalnej oraz pirolitycznej, szkła barowe, barowo-glinowo-krzemowe, glinowo-litowe, itp. (Rys. 2.13, Tab. 2.3) [7,8,35,78,83,96,128].



Rys. 2.13. Cząstki zbrojenia stosowane w kompozytach stomatologicznych: a) sferyczne tlenki Zr/Si, b) szkło Ba-F-Si, c) SiO<sub>2</sub>, d) szkło Ba-Si. Na podstawie [128]

Tab. 2.3. Rodzaj i wielkość cząstek zbrojenia w kompozytach stomatologicznych [128]

Rodzaj zbrojenia	Wielkość cząstek
ditlenek krzemu, wysokiej dyspersji	10–40 nm
szkła Si-Ba lub Si-Sr,	0,7–1,5 μm lub większe
szkła Ba-Sr-F	1,0–1,5 μm lub większe
szkła kwarcowe	1,0–1,5 μm
trifluorek itru YF <sub>3</sub> , trifluorek iterbu YbF <sub>3</sub>	100 nm–3 μm
mieszanina tlenków Si/Zr	250–500 nm lub większe
substancje zmętniające: tlenki Ti, Zr i Al	250–500 nm
polimeryzowane cząstki, głównie SiO <sub>2</sub>	10–100 μm

Rozmiar cząstek zbrojenia wprowadzanych do osnowy żywicznej komercyjnych kompozytów dentystycznych stale maleje na przestrzeni lat, od wielkości tradycyjnych (makro/mikro) do zbrojenia o rozmiarach nanometrycznych [96]. Obecność zbrojenia nie tylko wpływa na właściwości mechaniczne materiałów kompozytowych, ale także, poprzez zmniejszenie udziału osnowy, umożliwia zmniejszenie skurczu polimeryza-

cyjnego, podwyższenie odporności na zużycie, optymalizację przezierności, opalizacji, kontrastu RTG oraz chropowatości, co wpływa na polerowalność, estetykę i polepszenie właściwości manipulacyjnych [27]. Im mniejsze cząstki, tym gładsza powierzchnia i lepszy połysk, ale jednocześnie zwiększenie stosunku pola powierzchni do objętości cząstek, co ogranicza maksymalną ilość wprowadzanego zbrojenia i skutkuje pogorszeniem właściwości manipulacyjnych i mechanicznych [8]. Zmniejszenie wielkości cząstek prowadzi również do zwiększonego wchłaniania wody, a zatem do potencjalnej degradacji połączenia zbrojenie/ osnowa [130].

Bazując na klasyfikacji Lutza i Philippsa [104] poniżej przedstawiono opis poszczególnych grup materiałów zbrojenia wg ich wielkości: tradycyjne (makro-), mikro-, kompleksy mikro- oraz nanowypełniacze.

**Konwencjonalne** (tradycyjne) **cząstki makrozbrojenia** są przygotowywane mechanicznie, z większych kawałków materiału przez szlifowanie i/lub kruszenie. Wykorzystywane są najczęściej cząstki ceramiczne: kwarc, szkło, borokrzemian oraz szkła oparte na metalach ciężkich, zapewniające uzyskanie kontrastu RTG. Wielkość cząstek mieści się w zakresie od 0,1 do 100  $\mu\text{m}$ .

**Mikrowypełniacze** uzyskiwane są chemicznie przez hydrolizę i wytrącanie. Składają się z bardzo drobnych, przeziernych sfer szklanych. Początkowo stosowano cząstki o średniej wielkości 0,04  $\mu\text{m}$ . [78], jednak obserwuje się tendencję do stosowania większych średnich wielkości cząstek (0,05 do 0,1  $\mu\text{m}$ ) [8]. Pirogeniczna krzemionka ma silne działanie zagęszczające cieklej mieszaniny a wzrost lepkości kompozytu ogranicza zastosowanie dużego udziału objętościowego mikrowypełniacza. Konieczne były więc alternatywne sposoby wprowadzania mikrowypełniaczy do żywicy osnowy bez utraty właściwości manipulacyjnych [104], takie jak np. kompleksy oparte na mikrowypełniaczach.

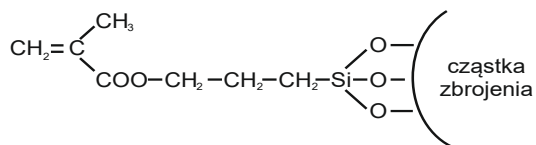
**Nanowypełniacze**, stosowane jako zbrojenie nanokompozytów oraz kompozytów hybrydowych, stanowią cząstki o zakresie wielkości 1–100 nm. Można je zaklasyfikować jako izolowane odrębne cząstki o wymiarach około 5 do 100 nm lub aglomeraty pierwotnych nanocząstek, w których rozmiar aglomeratu może przekraczać 100 nm [84]. Nanocząstki wytwarzane są przez rozdrabnianie, osadzanie z fazy gazowej lub poprzez osadzanie z fazy ciekłej.

**Włókna**, stosowane jako zbrojenie kompozytów dentystycznych, są rzadko opisywane w literaturze. Krause i wsp. [131] opisali dodatek silanizowanych krótkich włókien szklanych do kompozytu na bazie BisGMA/TEGDMA, który spowodował wzrost modułu sprężystości i spadek wytrzymałości na rozciąganie. Xu i in. [31,132] wykorzystali whiskery krzemionkowe jako zbrojenie kompozytów w ilości do 70% wag. W porównaniu z właściwościami kompozytów hybrydowych z mikrowypełniaczem, kompozyt wzmocniony wiskerami wykazywał znacznie wyższe wartości wytrzymałości na zginanie.

#### 2.4.4. Czynniki sprzęgające

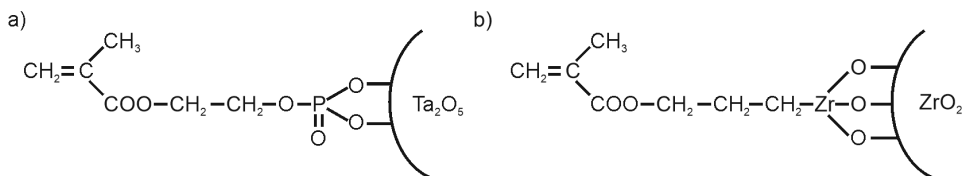
Czynniki sprzęgające, zwane potocznie *silanami*, mają za zadanie polepszyć adhezję pomiędzy komponentami kompozytów stomatologicznych: osnową żywiczną i składnikami zbrojenia. W kompozytach stomatologicznych stosowany jest głównie 3-metakry-

loksi-propylotrimetoksylan (MPTMS), dwufunkcyjna cząsteczka zdolna do reagowania z wypełniaczem poprzez swoje grupy alkoksylanowe (Rys. 2.14), natomiast z żywicą reaguje dzięki metakrylanowej grupie funkcyjnej [85]. W trakcie nanoszenia tych związków na cząstki zbrojenia, grupy metoksylowe obecne w silanie ulegają hydrolyzie, a powstające grupy hydroksylowe łączą się kowalencyjnie z materiałem cząstki zbrojenia. Natomiast w trakcie polimeryzacji kompozytu, grupy metakryloksy ulegają reakcji z grupami obecnymi w strukturze żywicy metakrylowej, tworząc tym samym silniejsze połączenie zbrojenia z osnową [3,8,47,96].



Rys. 2.14. Reakcja zbrojenia z funkcjonalizowanym silanem [85]

W przypadku zastosowania zbrojenia innego niż krzemianowe, modyfikacja powierzchni za pomocą silanów metakrylanowych jest mniej wydajna [133]. Nano-cząsteczki tlenku tantalum lub tlenku cyrkonu są funkcjonalizowane powierzchniowo za pomocą metakrylanów fosforanowych (Rys. 2.15 a), cyrkonowych (Rys. 2.15 b) lub glinocyrkonowych [134].



Rys. 2.15. Funkcjonalizacja powierzchni cząstek ceramicznych: a)  $Ta_2O_5$  za pomocą metakrylanu fosforanowego, b)  $ZrO_2$  za pomocą metakrylanu cyrkonowego [128]

#### 2.4.5. Materiały dodatkowe

Oprócz trzech, uprzednio wymienionych, podstawowych składników kompozytów stomatologicznych (żywica, ceramika i silan) stosowane są: inicjatory polimeryzacji, pigmenty, stabilizatory, substancje pochłaniające promieniowanie UV, substancje antibakteryjne i/lub przeciwpłychnicowe.

Inicjatory polimeryzacji, są związkami ulegającymi przekształceniu w wolne rodniki pod wpływem światła [135], obecnie najczęściej stosowanego do utwardzania kompozytów stomatologicznych [8,96]. Powszechnie stosowanym inicjatorem polimeryzacji jest chinon kamforowy, wrażliwy na światło z zakresu niebieskiego (460–480 nm). Dodawany jest on do mieszaniny monomerów podczas procesu wytwarzania w ilościach od 0,1% do 1,0% [47]. Reaktywność kamforochinonu jest podwyższana poprzez dodatek



koinicjatorów, spełniających funkcję akceleratorów procesu [8,96]. Stosowane są również inne inicjatory polimeryzacji, takie jak 1-fenyl-1,2-propanediol (PPD), tlenek monoacylofosfiny (TPO) oraz tlenek bisacylofosfiny [96].

Aby uzyskać naturalny wygląd wypełnienia, kompozyty dentystyczne powinny mieć barwę (odcien) i przezierność podobne do naturalnego zęba. Odpowiedni odcień uzyskuje się przez dodanie pigmentów, głównie tlenkowych [47]. Przezierność i nieprzezroczystość są dostosowywane w razie potrzeby, aby symulować szkliwo i zębinę. Nieprzezroczystość modyfikuje się przez dodatek  $TiO_2$  i  $Al_2O_3$  w ilościach 0,001% do 0,007% wag. [81]. Aby zapobiec zmianom odcienia wypełnienia na skutek oksydacji, do składu kompozytów wprowadza się substancje pochłaniające promieniowanie UV [81].

Stabilizatory (inhibitory) są substancjami zapobiegającymi rozpoczęciu samoczynnej reakcji polimeryzacji, na przykład w warunkach naturalnego lub sztucznego oświetlenia gabinetu. Zapobiega to utracie właściwości manipulacyjnych kompozytu w trakcie wykonywania uzupełnienia. Typowym inhibitorem jest butyloowany hydroksytoluen (BHT), który stosuje się w stężeniach rzędu 0,01% wagowo [81].

Skurcz polimeryzacyjny i wywołwana przez niego nieuszczelnność brzeżna jest powodem próchnicy wtórnej. W odróżnieniu od amalgamatów, kompozyty stomatologiczne nie posiadają w swoim klasycznym składzie czynników o działaniu antybakteryjnym czy przeciwp próchnicowym. Aby to osiągnąć wprowadza się do składu kompozytów następujące składniki: związki fluoru  $SrF_2$ ,  $YbF_3$ , tlenki srebra i cynku, fosforany wapnia, bromek 12-metakryloksydodecylpirydyny (MDPB), chlorheksydynę, chitozan, triklosan lub akryloaminowe sole kwasu fluorowodorowego [136].

## 2.5. Właściwości materiałów kompozytowych dla stomatologii

Materiały kompozytowe, przeznaczone do stosowania w stomatologii na wypełnienia ubytków, są wysoce specjalizowaną grupą materiałów, od której oczekuje się zrównoważenia trzech grup wymagań.

Pierwsza grupa wymagań, to **wymagania funkcjonalne**. Obejmuje ona trwałość wypełnień, którą można osiągnąć dzięki odpowiednim właściwościom mechanicznym kompozytów, takim jak ogólnie rozumiana wysoka wytrzymałość oraz odporność na kruche pęknięcie, wysoka twardość, moduł sprężystości zoptymalizowany do wartości modułu dla tkanek zęba, ponadto niskie zużycie ściernie, niskie wchłanianie wody i rozpuszczalność, odpowiedzialne za degradację hydrolityczną, niski skurcz polimeryzacyjny, odpowiednio wysoki współczynnik pochłaniania promieniowania RTG, umożliwiający wykrywanie obecności materiału w zębach i ocenę stanu wypełnienia. W tej grupie wymagań uwzględnić należy również łatwość manipulacji materiałem w trakcie umieszczania w ubytku czy wymiany [5,47,137].

Drugą grupę stanowią **wymagania biologiczne**, do której należą biokompatybilność (układowa i lokalna), brak bólu pooperacyjnego lub nadwrażliwości, zachowanie integralności zęba a także zdolności hamowania próchnicy [5,138,139].

Trzecia grupa wymagań obejmuje względy **estetyczne**, takie jak dobre dopasowanie i trwałość barwy (przezierność, odcienie) [102,140], polerowalność, trwałość połysku powierzchni, brak podatności do zabarwienia oraz długoterminowe zachowanie anatomicznego kształtu wypełnienia [5].

Trwałość wypełnień kompozytowych z materiałów stosowanych obecnie określa się na 5 lat [141], głównie ze względu na przebarwienia, powstawanie próchnicy wtórnej jako skutku powstawania nieszczelności brzeżnej, rozwarstwienia lub po prostu zniszczenie mechaniczne [142]. **Uzasadnia to celowość opracowania materiału o wyższej trwałości przy zachowaniu podobnej ceny do materiałów stosowanych obecnie.**

### **2.5.1. Skurcz polimeryzacyjny**

Aktywacja procesu polimeryzacji stomatologicznych kompozytów światłoutwardzalnych następuje w wyniku wzbudzenia wolnych rodników poprzez fotony z zakresu widma światła niebieskiego. W trakcie utwardzania cząsteczki monomerów przekształcane zostają w sieć polimeru, a wiązania van der Waalsa zastępują wiązania kowalencyjne, skracając odległość między cząsteczkami z 0,3–0,4 nm na 0,15 nm. W wyniku tego w wypełnieniu kompozytowym następuje zmniejszenie objętości, a w otaczającej strukturze zęba powstają odkształcenia i naprężenia [1,143]. Skurcz postępuje w kierunku propagacji łańcucha polimeru, który rozchodzi się liniowo wzdłuż kierunku padających promieni świetlnych. W związku z tym reakcja zachodzi najszybciej w miejscu położonym najbliżej źródła światła, natomiast w dalszych rejonach z powodu osłabienia intensywności polimeryzacji jakość kompozytu może być obniżona. Skurcz liniowy kompozytów stomatologicznych osiąga wartość 0,2–2,0%, natomiast skurcz objętościowy może osiągać nawet 7%, jednakże dla większości komercyjnych kompozytów stomatologicznych mieści się on w zakresie 2–3% [1,144–146].

Pomimo znaczących osiągnięć w dziedzinie współczesnych kompozytów dentystrycznych, problem naprężeń skurczowych wciąż występuje, powodując konsekwencje w postaci szczeliny brzeżnej, stanów zapalnych oraz próchnicy wtórnej. Wśród czynników, które mają istotny wpływ na skurcz wymienia się zawartość i rodzaj nieorganicznego wypełniacza w kompozycie, masę cząsteczkową oraz stopień konwersji układu monomerowego [143].

Skurcz powstaje w osnowie kompozytu i zależy od liczby zachodzących w niej reakcji. Wartość skurczu wzrasta wraz ze stopniem konwersji i maleje wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej monomeru. Podczas utwardzania skurcz wywołuje naprężenia w wypełnieniu, których wielkość zależy od klasy ubytku, rodzaju materiału osnowy, objętościowego udziału wypełniacza oraz właściwości lepkosprężystych kompozytu [147]. Naprężenia skurczowe osiągają wartość z zakresu 6–17 MPa, natomiast wytrzymałość połączenia materiału wypełnienia z zębina wynosi od 20 do 30 MPa. Wartość naprężeń, które mogą uszkodzić to połączenie waha się w granicach 17–20 MPa [1,143]. Ze wzrostem szybkości polimeryzacji rosną również naprężenia skurczowe, stąd też opracowano różne sposoby polimeryzacji zmniejszające naprężenia (np. *soft-start*) [1,66,148].

Patel i wsp. [149] dowiedli, że BisGMA wykazuje skurcz objętościowy na poziomie 5%, chociaż inne prace wskazują na wyższą wartość [128]. Dodatek rozcieńczalnika zwiększa tę wartość, natomiast obecność zbrojenia w kompozycie zmniejsza skurcz. Skurcz polimeryzacyjny monomerów małowcząsteczkowych jest większy niż monomerów wielkowcząsteczkowych (Tab. 2.4), jednak monomery wielkowcząsteczkowe wykazują wysoką lepkość.

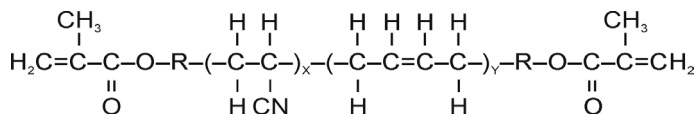
Tab. 2.4. Gęstość i skurcz polimeryzacyjny monomerów [128]

Monomer	Gęstość monomeru [g/cm <sup>3</sup> ]	Gęstość polimeru [g/cm <sup>3</sup> ]	Skurcz [%]
TEGDMA	1,072	1,250	14,3
TCDMA	brak danych	brak danych	7,1
UDMA	1,110	1,190	6,7
BisGMA	1,151	1,226	6,1

Skurcz polimeryzacyjny powoduje powstawanie dużych naprężeń w wypełnieniu ubytku. W wielu przypadkach naprężenia te powodują utratę adhezji między wypełnieniem a tkankami zęba, której rezultatem jest powstawanie pustych przestrzeni lub mikropęknięć [150,151]. Było to przyczyną poszukiwań żywic o minimalnym, lub wręcz zerowym skurczu polimeryzacyjnym. Jako pierwsze zastosowano w tym celu związki bicykliczne (np. ortoestry spiro, ortowęglany spiro) w polimeryzacji z otwarciem pierścienia, co pozwoliło uzyskać brak zmian objętości lub nawet jej zwiększenie [152]. W kolejnej pracy [153] opisano kationową fotoinicjację UV jako metodę zmniejszenia skurczu. Stwierdzono, że ekspansja przy homopolimeryzacji wynosiła 3,5%, a eksperymentalne żywice epoksydowe ze spiro ortowęglanami wykazywały ekspansję między 0,1 a 0,8% [153].

Minimalizację efektu skurczu polimeryzacyjnego uzyskać można również przez zastosowanie ciekłego kauczuku. Obecność elastycznych segmentów w strukturze kompozytu i ich zdolność do dużych odkształceń może niwelować ubytek objętości spowodowany skurczem polimeryzacyjnym. Matsukawa i wsp. [35] opisali syntezę poliuretanu dimetakrylanu (PUDMA). Ich badania wykazały, że objętościowy skurcz polimeryzacyjny PUDMA wynosi 2,38%, podczas gdy dla BisGMA, TEGDMA i MMA uzyskano wartości odpowiednio, 4,40%, 13,80% i 20,60%.

Niektóre kauczuki, jak np. terpolimer poli (butadieno-akrylonitryloakrylo- wy z zakończeniami metakrylanowymi (Rys. 2.16) wykazał dobrą rozpuszczalność w BisGMA. Ponadto, hydrofobowy charakter cząsteczki modyfikującej poprawił odporność żywicy na środowisko wodne. Terpolimer metakrylanowy może być zatem lepszym modyfikatorem, podwyższającym właściwości mechaniczne w systemach żywicznych na bazie BisGMA/TEGDMA niż modyfikatory na bazie uretanu [34].



R = ester alifatyczny

Rys. 2.16. Struktura terpolimeru poli (butadieno-akrylonitryloakrylowego) z zakończeniami metakrylanowymi zastosowanego w pracy [34]

### 2.5.2. Stopień konwersji

Stopień konwersji (ang. *degree of conversion*, *DC*) żywic osnowy kompozytów stomatologicznych jest miarą postępu reakcji utwardzania oraz głównym czynnikiem, od którego zależą właściwości fizyczne wypełnienia. Stopień konwersji odzwierciedla procent podwójnych wiązań metakrylanu, które są przekształcane w wiązania pojedyncze podczas reakcji utwardzania. Utwardzona żywica może zawierać grupy dimetakrylanowe z zerowym, jednym lub dwoma nieprzereagowanymi wiązaniami podwójnymi. Jeśli co najmniej jedno wiązanie podwójne przereagowało, grupa dimetakrylanowa jest związana z siecią polimerową jako grupa „wisząca” z jednym wiązaniem podwójnym dostępnym do dalszej reakcji. Monomery, które nie są całkowicie przereagowane, mogą migrować z utwardzonej żywicy. Grupy usieciowane wzmacniają i usztywniają żywicę, podczas gdy grupy wiszące uplastyczniają żywicę, a nieprzereagowany monomer zmiękcza ją i pęcznieje w strukturze żywicy.

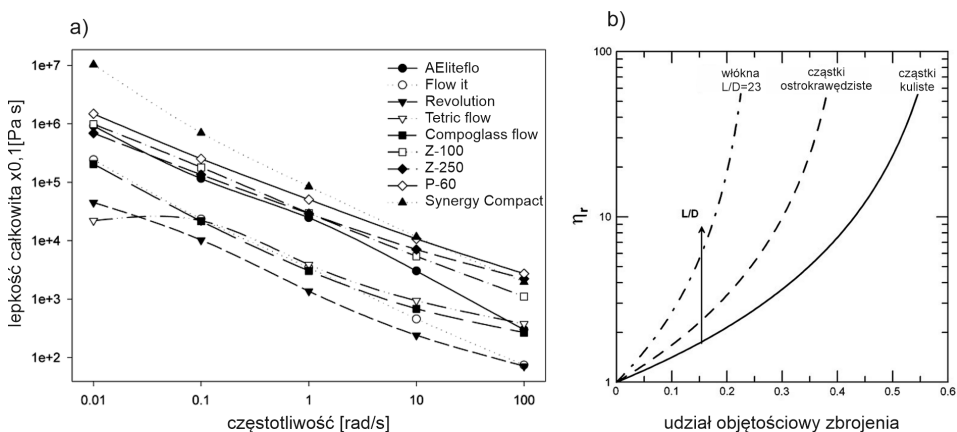
Teoretycznie podczas reakcji polimeryzacji wszystkie cząsteczki monomerów zostałyby przekształcone w polimer. Jednak monomery dimetakrylanowe wykazują ważne resztkowe wiązania (C=C) w produkcie końcowym, przy czym *DC* wynosi od 55 do 75% w konwencjonalnych warunkach naświetlania [154]. Wiele badań [155,156] wskazuje, że uwalnianie nieprzereagowanych monomerów może stymulować wzrost bakterii wokół wypełnienia i wywoływać reakcje alergiczne u niektórych pacjentów. Mogą one również działać jako plastyfikator i obniżać właściwości mechaniczne kompozytu [157]. Wykazano, że skurcz objętościowy kompozytów jest proporcjonalny do jego stopnia konwersji [158,159]. Stwierdzono również, że idealny kompozyt wykazuje minimalny skurcz polimeryzacyjny przy optymalnym stopniu konwersji [160]. Ponieważ wzrost konwersji monomeru prowadzi do wzrostu skurczu polimeryzacyjnego, wskazuje to na ich antagonistyczne oddziaływanie. Na stopień konwersji ma wpływ wiele czynników, takich jak: czas utwardzania [161,162], skład osnowy [161–163], intensywność światła [164,165], zawartość wypełniacza, stężenie rozcieńczalnika i stężenie inicjatora, ponadto: geometria naświetlanej próbki [161], temperatura procesu polimeryzacji [166], dostęp tlenu do środowiska reakcji [161], sposób naświetlania (ze stałym lub zmiennym natężeniem) [165]. Powyższe czynniki wywierają duży wpływ na fizyczne i mechaniczne właściwości materiału, między innymi twardość, wytrzymałość na rozciąganie, wytrzymałość na ścislenie itp. [167]. Materiały o niskiej wartości stopnia konwersji

mogą także wykazywać zmniejszoną biokompatybilność, związaną z uwalnianiem nieprzereagowanych monomerów z osnowy [163].

### 2.5.3. Lepkość

Lepkość kompozytów stomatologicznych (Rys. 2.17 a) determinuje właściwości manipulacyjne kompozytów oraz ich zdolność do przylegania do struktury zęba (adhezja) [168,169]. Kompozyty typu *flow* są łatwiejsze w stosowaniu niż kompozyty o większej lepkości. Niższa lepkość zmniejsza ryzyko powstawania obszarów uszkodzeń wewnątrz odbudowy dzięki lepszej zdolności dostosowywania się do ścian ubytku.

Badania reologiczne kompozytów stomatologicznych nie są często spotykane w literaturze, a prezentowane wyniki uzyskane w badaniach kompozytów komercyjnych są czasami sprzeczne. W niektórych publikacjach wykazano korelację między ilością zbrojenia a lepkością [170], natomiast w innych już nie [171], prawdopodobnie z powodu braku pełnych informacji o kompozycji materiałów komercyjnych, a także ich złożonego charakteru. Natomiast prace dotyczące lepkości dobrze opisanych kompozytów eksperymentalnych wykazały wykładniczy wzrost lepkości wraz z ilością zbrojenia (Rys. 2.17 b), a wzrost ten był wyraźniejszy w przypadku cząstek o mniejszych rozmiarach [30,172].



Rys. 2.17. a) Lepkość kompozytów w funkcji częstotliwości obrazująca zachowanie pseudoplastyczne [171]

b) Lepkość względna w funkcji udziału objętościowego zbrojenia w kompozycie. Na podstawie [172]

### 2.5.4. Właściwości mechaniczne kompozytów stomatologicznych

Od lat 80. XX wieku wprowadzono wiele udoskonaleń do stomatologicznych materiałów kompozytowych, w wyniku czego dostępne obecnie na rynku materiały na bazie metakrylanów wykazują dobre właściwości mechaniczne oraz bardzo dobrą biokompatybilność. Modyfikacji podlegała głównie osnowa w celu zmniejszenia skurczu polimeryzacyjnego [8,158,173,174], ulepszano również system zbrojenia [8]. Zbrojenie nie tylko wpływa istotnie na właściwości mechaniczne materiałów kompozytowych, ale

także umożliwia zmniejszenie udziału monomeru w kompozycie (a w konsekwencji skurczu polimeryzacyjnego), optymalizację zużycia ściernego, przezierności, opalescencji, kontrastu dla promieniowania RTG, chropowatości powierzchni i podatności do polerowania, a także poprawy estetyki i poprawy właściwości manipulacyjnych.

Norma ISO 4049 [175] klasyfikuje dwa rodzaje materiałów światłoutwardzalnych do odbudowy i wypełnień według wytrzymałości na zginanie:

- typ 1, do wypełniania dla obszarów zgryzowych z wymaganą wytrzymałością na zginanie powyżej 80 MPa,
- typ 2, wypełnienia dla innych wskazań, o minimalnej wytrzymałości na zginanie powyżej 50 MPa.

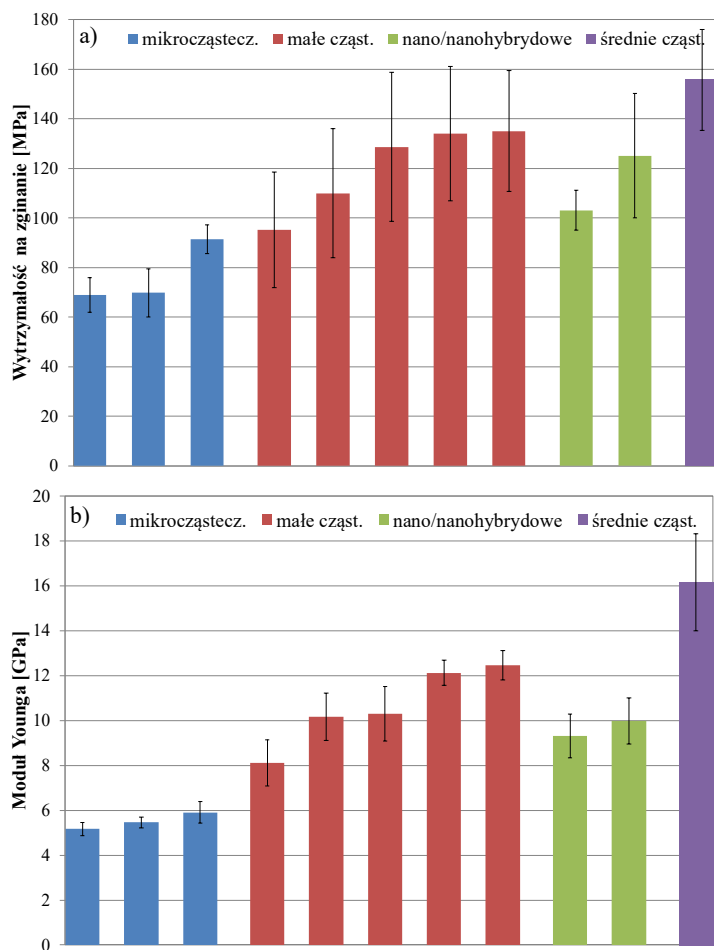
Norma ta nie precyzuje wymagań co do innych właściwości mechanicznych, np. modułu Younga. Wartość ta jest w przypadku kompozytów stomatologicznych niezwykle ważna, ze względu na oddziaływanie z otaczającymi tkankami zęba. Materiały o niskim module sprężystości (np. kompozyty z mikrowypełniaczem), w przypadku zastosowania ich w obszarach zgryzowych, będą wykazywać większe odkształcenie pod wpływem naprężeń powstających w trakcie żucia, co w konsekwencji może prowadzić do ich szybkiego zniszczenia.

Właściwości mechaniczne kompozytów (Rys. 2.18) wynikają głównie z ich składu oraz mikrostruktury, która obejmuje rozkład cząstek wypełniacza w masie, ich morfologię oraz obecność istniejących pęknięć i pustek [176]. Asmussen i wsp. [177] zaobserwowali, że zmiana stosunku ilości żywic BisGMA/TEGDMA/UDMA znacząco wpływa na właściwości mechaniczne kompozytu, co sugeruje, że wskazane są określone kombinacje zgodnie ze specyficznymi zastosowaniami materiału. Badania podobnych mieszanin pod kątem skurczu polimeryzacyjnego zamieszczono w pracy [32], gdzie również uzyskano optymalną pod względem skurczu mieszaninę złożoną z 25% BisGMA, 14% BisEMA, 40% UDMA oraz 20% TEGDMA (wagowo). Sideridou i in. [178] oceniali również długoterminową trwałość, ocenianą na podstawie sorpcji wody i rozpuszczalności kompozytów, w zależności od ich zawartości organicznej. Jednak zawartość zbrojenia stanowi najważniejszy czynnik, który ma wpływ na właściwości mechaniczne kompozytów [179].

Kim i wsp. [180] wykazali, że kompozyty zawierające zbrojenie w postaci prepolimerizowanych cząstek miały najmniejsze zawartości wypełniacza, co skutkowało najniższą wytrzymałością na zginanie i twardością. Kompozyty zawierające okrągłe cząstki zbrojenia miały najwyższe ilości wypełniacza, co pozwoliło uzyskać najlepsze właściwości mechaniczne. Wysoka zawartość zbrojenia nie przekładała się natomiast na wysoką odporność na pękanie.

Inne czynniki poza ilością zbrojenia, takie jak stopień konwersji i rodzaj monomeru, mogą również wpływać na właściwości mechaniczne kompozytów [181]. W rzeczywistości morfologia zbrojenia determinuje jej zawartość procentową, zawartość silanu i mikrostrukturę kompozytów [176].

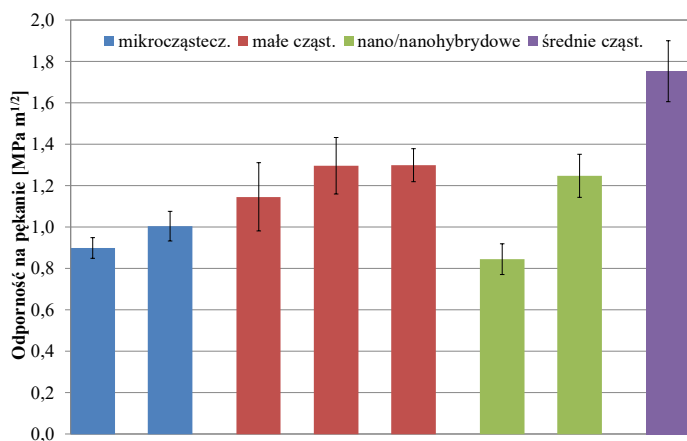
Innym ważnym parametrem mechanicznym jest moduł sprężystości (Rys. 2.18). Różne sytuacje kliniczne wymagają materiałów kompozytowych o różnej wartości modułu Younga. Na przykład ubytki klasy V wymagają materiału o niskim module sprężystości, aby odkształcenia spowodowane zginaniem były jednakowe dla zęba i wypełnienia. Z drugiej strony oczekuje się stosunkowo wysokiego modułu dla wypełnień w zębach tylnych, narażonych na duże siły zgryzowe i wymagające dobrej adhezji. Sabbagh i in. [176] odnotowali istotną korelację między modulem sprężystości a udziałem objętościowym zbrojenia. Jednocześnie stwierdzili oni znacząco różne moduły, nawet w przypadku kompozytów tej samej klasy, co wskazuje, że różnice w składzie między kompozytami różnych producentów (rodzaj monomeru, kształt i rozmiar wypełniacza nieorganicznego) wpływają na właściwości mechaniczne materiału.



Rys. 2.18. Właściwości mechaniczne kompozytów dla różnych wielkości cząstek zbrojenia a) wytrzymałość na zginanie, b) moduł Younga. Na podstawie [96]

Najczęstsze problemy kliniczne w przypadku wypełnień kompozytowych to próchnica wtórna i pęknięcie [182]. Brunthaler i in. [183] na podstawie przeglądu danych z lat 1996–2002 stwierdzili, że najczęstszą przyczyną niepowodzenia leczenia stomatologicznego w okresach obserwacji krótszych niż 5 lat były kolejno pęknięcie wypełnienia i próchnica wtórna, natomiast w przypadku dłuższych okresów obserwacji (6–17 lat) głównym powodem wymiany wypełnień była próchnica wtórna. Stwierdzono również, że w przypadku ubytków o większych rozmiarach główną przyczyną niepowodzenia leczenia w okresie dłuższym niż 11 lat było pęknięcie wypełnienia [26].

Większość badaczy jest zgodna co do tego, że odporność na pęknięcie kompozytów (Rys. 2.19) wzrasta wraz ze wzrostem frakcji objętościowej zbrojenia [184]. Wykazano, że odporność na kruche pęknięcie występuje dla kompozytów o większym stopniu wypełnienia, niezależnie od stopnia konwersji [185]. Obecność cząstek zbrojenia rozkłada działającą siłę na wiele składowych, co powoduje, że wierzchołek pęknięcia wygina się lub rozprasza między cząstkami, a w konsekwencji podwyższa energię konieczną do propagacji pęknięcia. Wykazano jednak niewielką korelację między  $K_{Ic}$  a udziałem objętościowym zbrojenia, co sugeruje bardziej skomplikowaną zależność między strukturą materiału a odpornością na pęknięcie, a także obecnością wad różnego pochodzenia. Stwierdzono ponadto, że inicjacja pęknięć w kompozytach ma różne przyczyny, w tym obecność aglomeratów cząstek (związanych z problemami w mieszaniu, zwilżaniu lub w rozkładzie zbrojenia w kompozycie), pęcherzyki powietrza, obszary bogate w żywicę, słabo związane cząstki, a nawet same cząstki wypełniacza, jeśli są większe niż 100  $\mu\text{m}$  lub cząstki o niskiej wytrzymałości [186].



Rys. 2.19. Odporność na kompozytów w zależności od wielkości cząstek zbrojenia. Na podstawie [96]

Trwałość kompozytów stomatologicznych na powierzchniach zgryzowych zębów tylnych implikowana jest wysokimi właściwościami mechanicznymi, dobrą odpornością na zużycie, wysoką odpornością na pęknięcie, małą wielkością wad wewnętrznych i wysoką wytrzymałością zmęczeniową. Literatura wskazuje, że zużycie ściernie może



mieć minimalne znaczenie w przypadku uzupełnień o małych i średnich rozmiarach. Sugeruje się jednak, że wskaźniki niepowodzenia leczenia są większe w przypadku większych uzupełnień i że zużycie ściernie może być nadal znaczącym rodzajem uszkodzeń wypełnień u pacjentów z bruksizmem i nawykiem zaciskania szczęk [187].

Średnicowa wytrzymałość na rozciąganie (ang. *diameter tensile strength, DTS*) jest właściwością opisaną w Specyfikacji nr 27 ADA/ANSI [188] do charakteryzowania materiałów kompozytowych do wypełnień stomatologicznych. Metoda ta, wykorzystując ściskanie, służy do oceny wytrzymałości na rozciąganie kompozytów, a jej uzasadnienie było oparte o kruche zachowanie materiałów na podstawie teorii Hertza, przy założeniu, że próbka odkształca się elastycznie do momentu zniszczenia, oraz że wszystkie odkształcenia pozostają małe, a obszar kontaktu pozostaje bliski wartości teoretycznej. W przypadku oceny materiałów wykazujących odkształcenie plastyczne założenia powyższe nie będą spełnione i można spodziewać się odmiennych wyników. Jednakże charakterystyka takich materiałów uzyskana z krzywej siła-przemieszczenie wykazuje istnienie granicy plastyczności. Odkształcenie plastyczne zmniejsza rzeczywiste naprężenie w próbce znacznie poniżej wartości wyznaczonej z równania Hertza.

Ponieważ kompozyty stomatologiczne są stosunkowo kruche w zakresie prędkości obciążenia 0,05–50 mm/min [189], można oczekiwać, że do uszkodzenia dojdzie w obecności naprężeń rozciągających powstających podczas procesu żucia pokarmu. Z tego powodu wytrzymałość na rozciąganie tych materiałów można uznać za bardziej istotną klinicznie niż wytrzymałość na ściskanie.

Twardość kompozytów stomatologicznych, jako kolejny czynnik oceny jakościowej, ma silny związek z właściwościami wytrzymałościowymi i odpornością na ścieranie. Stwierdzono dodatnią korelację udziału objętościowego zbrojenia i twardości Knoopa [190], a także między udziałem masowym wypełniaczy a mikrotwardością Vickersa [191,192]. W odniesieniu do wielkości cząstek zbrojenia stwierdzono, że kompozyty zawierające nanowypełniacze wykazują wyższe wartości mikrotwardości niż kompozyty konwencjonalne ze względu na lepszy kontakt nanowypełniaczy z osnową niż mikrowypełniacze [192]. Ponadto wykazano, że wartość twardości, w przypadku suchych próbek, rośnie w czasie na skutek tzw. ciemnej polimeryzacji (*dark polymerization*) [193,194]. Jednocześnie Uhl i wsp. [194] stwierdzili istotną statystycznie zależność wyniku pomiaru twardości metodą Knoopa od siły nacisku węgelnika.

### **2.5.5. Chłonność wody i rozpuszczalność**

Sukces kliniczny zastosowania kompozytowych materiałów do odbudowy i wypełnień stomatologicznych implikowany jest ich stabilnością w czasie [195], na którą silnie oddziałują nie tylko właściwości materiałów, ale także otaczające środowisko [196,197]. Jama ustna jest złożonym środowiskiem, w którym materiał wypełnienia znajduje się w ciągłym kontakcie ze śliną i żywnością [195]. Ponadto inne czynniki, takie jak niskie pH (np. na skutek metabolizmu węglowodanów przez bakterie) mogą mieć szkodliwy wpływ na sieć polimerową, modyfikując jej strukturę fizycznie i chemicznie [198]

i w konsekwencji wpływać niekorzystnie na właściwości mechaniczne i fizyczne materiału [199].

Ilość wody zaabsorbowanej przez kompozyt zależy głównie od zawartości zbrojenia i hydrofilowości żywicy [200]. Choć osnowa polimerowa nie wykazuje rozpuszczalności w wodzie, to zachodząca w niej dyfuzja wody może powodować jej pęcznienie jako skutek powinowactwa wody do niektórych grup funkcyjnych lub wiązań zawartych w sieci, np. grup hydroksylowych oraz wiązań estrowych lub eterowych [201]. To z kolei prowadzi do pogorszenia właściwości mechanicznych poprzez uplastycznienie osnowy [202]. Ilość pochłoniętej wody i jej dyfuzja uwarunkowane są m.in. wartością stopnia konwersji [203]. Efekty te są bardziej wyraźne w przypadku niskiej wartości stopnia konwersji i prowadzą do zwiększonego zużycia ściernego [204].

Wszystkie komponenty kompozytów stomatologicznych ulegają degradacji pod wpływem środowiska jamy ustnej: sieć polimerowa jest rozszczepiana przez hydrolizę i rozkład enzymatyczny, wiązania siloksanowe na granicy zbrojenie/osnowa są hydrolizowane, a składniki cząstek wypełniacza są rozpuszczane i erodowane [201]. Ponieważ wszystkie te reakcje zachodzą w środowisku wodnym, zakres i szybkość degradacji determinowane są przez dyfuzję i ilość wody obecnej w sieci polimerowej [205]. Dodatkowo, stopień konwersji wpływa na ilość nieprzereagowanego monomeru, który po usunięciu z osnowy przez wodę tworzy porowatości w materiale, umożliwiając dalszą sorpcję wody i powodując postępującą degradację [201].

#### **2.5.6. Szczelność brzeżna**

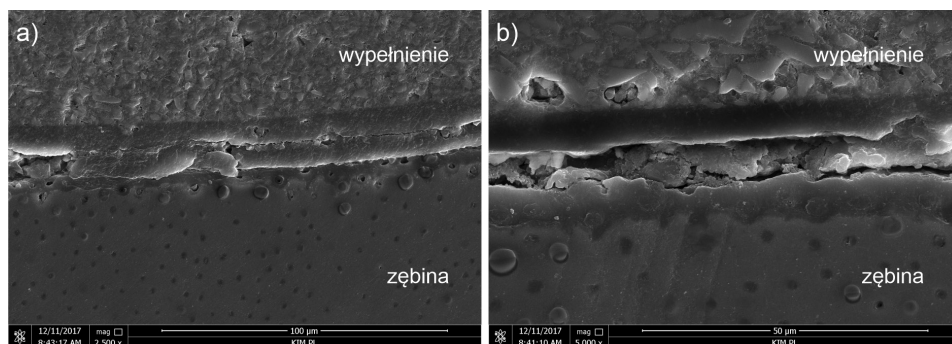
Najważniejszym testem wypełnienia stomatologicznego jest jego zdolność do utrzymania szczelności brzeżnej. Pomiędzy opracowanym ubytkiem a założonym wypełnieniem kompozytowym może pojawić się niewielka przestrzeń, która będzie powodować wnikanie do niej środowiska obecnego w jamie ustnej. Stwierdzono, że obecność nieszczelności w strefie pomiędzy wypełnieniem a tkankami zęba powoduje nadwrażliwość, zabarwienie obrzeża, nawracającą próchnicę i ostatecznie rozwój patologii miazgi [16]. Brak szczelności jest zwykle przyczyną powstawania próchnicy wtórnej, odbarwień i uszkodzenia miazgi, zmniejszając trwałość wypełnienia [42]. Dlatego zdolność do ustanowienia silnego i trwałego wiązania zarówno ze szkliwem, jak i zębina jest wysoce pożądaną właściwością kompozytu żywicznego.

O ile kompozyty żywiczne wykazują stosunkowo dobrą adhezję do szkliwa, to zębina jest znacznie trudniejszą tkanką do uzyskania takiego połączenia. W przeciwieństwie do szkliwa, tkanki najtwardszej i o najwyższym stopniu zmineralizowana w organizmie, zębina jest tkanką żywą. Pomimo obecności grup hydroksylowych, monomery, takie jak BisGMA, są niewystarczająco hydrofilowe, aby konkurować z wodą o interakcje ze strukturami zębów. W związku z tym do połączenia kompozytu żywicy z zębina potrzebny jest system wiążący (Rys. 2.20 a). System taki zawierają grupy hydrofilowe i hydrofobowe, aby umożliwić im konkurowanie z wodą o penetra-

cję i infiltrację do zębiny oraz kopolimeryzację z monomerami dentystycznymi, takimi jak BisGMA [108].

Poprawę adhezji kompozytów do szkliwa umożliwia trawienie kwasem, zaproponowane przez Buonocore [68]. Żywica ma możliwość penetracji mikroporowatości powstałych w powierzchni szkliwa po obróbce kwasem fosforowym, a po polimeryzacji jest mikromechanicznie przyczepiona do szkliwa.

Szczelność brzeżna uzupełnień kompozytowych zależy od wielu zmiennych, w tym skurczu polimeryzacyjnego [206], rozszerzalności cieplnej i sorpcji wody [207,208], obciążenia mechanicznego [209–211], degradacji brzeżnej i, co najważniejsze, przyczepności do struktur zęba [212]. Wykonanie wypełnienia bez nieciągłości strukturalnych i odklejeń jest możliwe tylko wtedy, gdy siły adhezji kompozytu do tkanek zęba pokonają siły międzyfazowe powstałe podczas i po procesie utwardzania. W celu eliminacji szczeliny brzeżnej stosuje się systemy wiążące, opisywane od wielu lat w literaturze [213]. Im wyższa siła wiązania za pośrednictwem tego systemu, tym mniejsze są szczeliny utworzone pomiędzy wypełnieniem i tkankami zęba (Rys. 2.20 b). Asmussen i in. [214] określili minimalną adhezję wypełnienia do zębiny wynoszącą 20 MPa, aby zapewnić wymaganą szczelność. Jednakże uważa się, że większość nowoczesnych systemów wiążących, pomimo bardzo dobrej adhezji do tkanek, nie jest w stanie zapewnić hermetycznego połączenia wypełnienia z zębem przez długi okres czasu [212].



Rys. 2.20. a) System wiążący między zębiną a wypełnieniem kompozytowym; b) szczelina brzeżna jako efekt uszkodzenia systemu wiążącego [źródło: dane własne]

### 2.5.7. Cytotoksyczność

Cytotoksyczność kompozytów dentystycznych została przypisana uwalnianiu reszkowych monomerów z powodu procesów degradacji lub niepełnej polimeryzacji materiałów [215]. Ze spolimeryzowanych kompozytów dentystycznych wyekstrahowano ponad 30 różnych związków, a wśród nich wykryto główne monomery, komonomery, różne dodatki i produkty reakcji [216,217], które zidentyfikowano jako cytotoksyczne [218]. Oczywistym jest, że ze względu na małe ilości związków uwalnianych z kompozytów stomatologicznych do roztworów wodnych efekty inne niż ostra cytotoksyczność

mają szczególne znaczenie dla interpretacji odpowiedzi komórek. Wykazano, że zdolność niektórych związków do modyfikacji podstawowych funkcji komórkowych, poza ostrymi stężeniami cytotoksycznymi, prowadzi na przykład do indukcji białek szoku cieplnego, powstających w celu skompensowania uszkodzeń spowodowanych nagłym wzrostem temperatury. Inne modyfikacje mogą prowadzić m.in. do zmiany odpowiedzi komórek układu odpornościowego z podstawowymi efektami genetycznymi, takimi jak indukcja mutacji genowych lub aberracji chromosomalnych [219–221]. Komonomer TEGDMA zidentyfikowano jako związek mutagenny w komórkach ssaków [222]. TEGDMA i monofunkcyjne monomery, MMA oraz HEMA, również wykazywały działanie klastogenne, tj. takie, które doprowadza do pojawienia się zmian strukturalnych w chromosomach [221]. Odkrycia te dostarczyły eksperymentalnych dowodów na mutagenne potencjały pojedynczych związków obecnych w kompozytach stomatologicznych.

Podsumowując, świeżo spolimeryzowane kompozyty stomatologiczne, uznawane za biokompatybilne alternatywy amalgamatowe, wykazują cytotoksyczność w znormalizowanym teście hodowli komórkowej. Jednakże w przypadku większości materiałów cytotoksyczności nie obserwuje się już po 6 tygodniach preinkubacji. Istnieją jednak materiały (np. *Solitaire* firmy Heraeus Kulzer), które wykazują silną i trwałą cytotoksyczność w długim okresie czasu [223].

## 2.6. Modyfikacja kompozytów stomatologicznych fazą elastomerową

Przez ponad 50 lat rozwoju kompozytów dentystycznych główny nacisk był położony na zawartość wypełniacza, podczas gdy osnowa zmieniała się bardzo niewiele. Do połowy lat 90. ubiegłego wieku niemal wszystkie kompozyty komercyjne zawierały żywicę BisGMA. Inne stosowane monomery to głównie TEGDMA, UDMA i BisEMA, podczas gdy inne metakrylany lub inne rodzaje monomerów (tricyklodekan lub liniowy poliuretan) były rzadko stosowane w komercyjnych kompozytach [8]. Badania pokazują, że kompozyty na bazie metakrylanu charakteryzują się niepełnym utwardzaniem i sieciowaniem z większością bocznych wiązań podwójnych C=C, pozostających w sieci polimerowej, oraz do 10% nieutwardzonych monomerów, które mogą przedostawać się do otoczenia [8,108]. Kompozyty na bazie metakrylanu są podatne na sorpcję wody i hydrolizę. Enzymy, takie jak esteraza cholesterolu, mogą również hydrolizować polimery metakrylanowe [224].

Dimetakrylany wykazują z natury niską odporność na pękanie [81]. Powodowało to powstawanie dużej liczby uszkodzeń wypełnień w początkach stosowania materiałów kompozytowych w stomatologii. Wskaźnik uszkodzeń wypełnień wynosił nawet 50% po 10 latach [141]. Dzięki ciągłemu ulepszaniu materiałów osiągnięto znaczącą poprawę trwałości wypełnień. Obecnie najkorzystniej prezentują się kompozyty hybrydowe, dla których roczny wskaźnik uszkodzeń wynosi 1,5–2%, najczęściej jednak nadal w wyniku pękania [225].

Modyfikacja osnowy kompozytów dentystycznych nie tylko zwiększa wytrzymałość, ale także ogranicza naprężenia skurczowe, jednocześnie zwiększając stopień konwersji i przyczepność do tkanek zęba. Bowman i wsp. [226–230] opatentowali kilka rozwiązań z zastosowaniem preparatów tiolenowych, wykorzystali również siarczki allilu [231,232] oraz tritiowęglany [233] jako inicjatory polimeryzacji łańcuchowej żywic stosowanych w stomatologii. Związki takie opatentowała również firma 3M w przypadku materiałów samoadhezyjnych [234] i kompozytów o dużej głębokości utwardzania [235].

Modyfikacja osnowy kompozytów stomatologicznych elastomerową fazą miękką stanowi stosunkowo nowe i mało rozpoznane zagadnienie. Miękką fazę stanowi zwykle kauczuk lub guma, a technikę umocnienia żywic za pomocą fazy elastycznej nazywa się umocnieniem gumą (ang. *rubber toughening*, RT) lub modyfikacją za pomocą gumy (*rubber modification*) [236]. Zagadnienie modyfikacji żywic ciekłym kauczukiem jest dość szeroko opisane dla przypadku żywicy epoksydowej, niewiele prac dotyczy natomiast modyfikacji żywic dimetakrylanowych. Ze względu na podobieństwa mechanizmów RT w obydwu przypadkach żywic, poniższy opis będzie oparty w głównej mierze na modyfikacji żywicy epoksydowej.

Kauczuki naturalne i syntetyczne stosowane są od wielu lat w celu poprawy właściwości mechanicznych (a zwłaszcza udarności) różnych polimerów organicznych i materiałów nieorganicznych. Najbardziej znanymi przykładami są polistyren o wysokiej udarności (HIPS) [237] oraz terpolimer akrylonitrylo-butadieno-styrenowy (ABS) [238].

Oprócz modyfikacji tworzyw termoplastycznych, modyfikację gumą zastosowano również do termoutwardzalnych żywic epoksydowych. Żywice epoksydowe (oparte na diglicydylowym eterze bisfenolu A – DGEBA), znajdują szerokie zastosowanie głównie dzięki wysokiej wartości modułu sprężystości. Wartość modułu wynika przede wszystkim ze sztywnej i silnie usieciowanej struktury polimeru, która jest również odpowiedzialna za jego główną wadę, czyli niską udarność [236]. Modyfikacja żywicy epoksydowej ma na celu zwiększenie udarności bez zmiany modułu sprężystości czy temperatury zeszklenia, stąd ilość gumy, jako dodatku modyfikującego, jest zwykle ograniczana.

Istnieją dwie główne strategie umocnienia gumą żywic epoksydowych. Pierwsza z nich oparta jest na zastosowaniu wstępnie uformowanych cząstek typu rdzeń-powłoka [239], natomiast druga na modyfikacji bazowej żywicy ciekłym kauczukiem o niskiej masie cząsteczkowej [109].

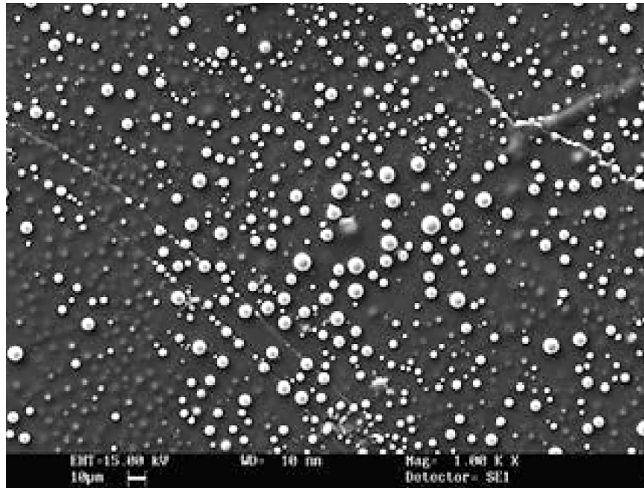
### **2.6.1. Modyfikacja cząstkami typu rdzeń-powłoka**

Pierwsza strategia modyfikacji żywic gumą polega na użyciu wstępnie uformowanych cząstek elastomerowych. Wykorzystuje się tu m.in. strukturalne cząstki typu rdzeń-powłoka (ang. *core-shell particles*, CSP lub *core-shell rubber*, CSR) z gumowym rdzeniem i cienką warstwą twardej otoczki. Co istotne w tej metodzie, wielkość cząstek i ich udział objętościowy można łatwo kontrolować. Powłoka cząstek pełni rolę zabezpieczającą przed tworzeniem aglomeratów oraz zmianą rozmiaru i kształtu cząstek, ponadto ułatwia przeprowadzenie procesów technologicznych. Struktura rdzeń-powłoka

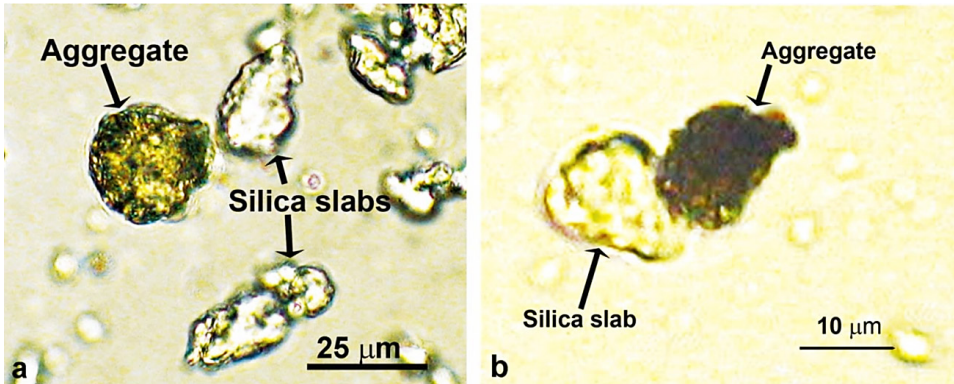
ka pozwala niezależnie zmieniać skład rdzenia i otoczki. Rdzeń w tego rodzaju modyfikatorach jest zwykle wykonany z gumy na bazie akrylu lub butadienu. Zadaniem powłoki jest dopasowanie chemiczne do materiału osnowy oraz uzyskanie właściwego połączenia guma-żywica (Rys. 2.21) [236]. Istnieją również inne odmiany CSP opisane w literaturze, jak na przykład wielowarstwowy CSP z twardym rdzeniem, a mechanizm umocnienia jest w tym przypadku podobny do cząstek standardowych [240,241].

Potencjalne zastosowanie w stomatologii znaleźć mogą cząstki uzyskane w wyniku adsorpcji polibutadienu na krzemionkę koloidalną, o wielkości mniejszej niż 25  $\mu\text{m}$ . Lee i wsp. [33] wykorzystali tę modyfikację, badając udziały wagowe polibutadien/krzemionka, które wynosiły od 0:1% (kontrola) do 0,5:1%. Modyfikator wraz z wypełniaczem (krzemionka) wprowadzono do mieszaniny żywic BisGMA/BisEMA/TEGDMA (3:3:2 wagowo), zawierającej również fotoinicjator i stabilizator. Wypełniacz składał się ze sferycznych agregatów polibutadien/krzemionka o wielkości od 5–25  $\mu\text{m}$  oraz nieregularnych płytek krzemionkowych (Rys. 2.22). Uzyskano materiał, którego wygląd po polimeryzacji był identyczny dla wszystkich rodzajów wypełniaczy. Jest to efekt rozproszenia światła przez cząstki gumy w sposób podobny do reszty składników lub też wtrącenia gumy były obecne w zbyt małej ilości, aby wpływać na estetykę kompozytu [33]. Stwierdzono również, że w pobliżu propagującego wierzchołka pęknięcia w osnowie powstaje trójosiowy stan naprężeń, sprzyjając w ten sposób kawitacji (Rys. 2.23) i powstawaniu drobnych pęknięć. Kawitacja rozładowuje stan naprężeń i ogranicza odkształcenia spowodowane wielkością próbki i pękaniem, w wyniku tego naprężenie ścinające wokół wierzchołka pęknięcia uzyskuje wysoką wartość, co powoduje znaczne odkształcenie plastyczne żywicy. Zwiększenie objętości cząstek modyfikatora zmniejsza stan naprężeń i ogranicza odkształcenia. W wyniku tego naprężenie ścinające, obecne w wierzchołku pęknięcia, rośnie i powoduje odkształcenie plastyczne osnowy. Efekt umocnienia gumą osiąga się więc przez wywołanie odkształcenia plastycznego w znacznie większej objętości materiału osnowy. Ponadto, efekt koncentracji cząstek gumy inicjuje miejscowe odkształcenie plastyczne osnowy wokół i między cząsteczkami [243], natomiast lokalne odkształcenie plastyczne efektywnie stępia ostry wierzchołek pęknięcia, co prowadzi do uzyskania większej wytrzymałości [33].

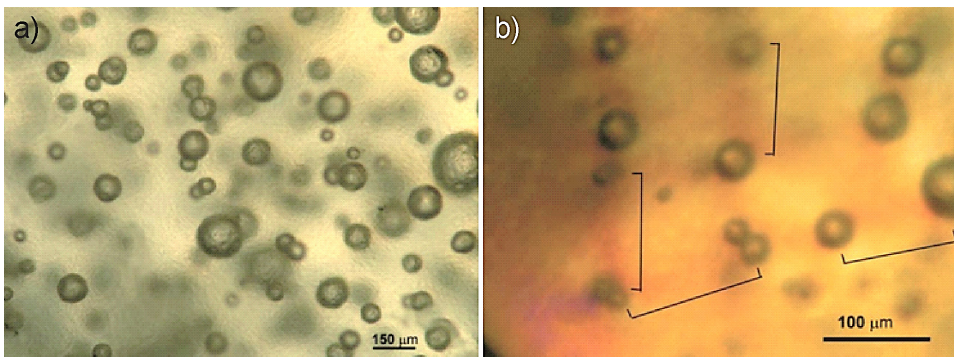
Powyższe wyniki wskazują na możliwość umocnienia kompozytów stomatologicznych przez obecność cząstek gumy. Mechanizm odpowiedzialny za zwiększenie energii pęknięcia w takich materiałach określony został jako kawitacja cząstek i pochłanianie energii podczas plastycznego ścinania osnowy. Umocnienie gumą dostępnych na rynku kompozytów żywicznych powinno skutkować zmniejszeniem podatności do pęknięcia uzupełnień kompozytowych, a w konsekwencji uzyskania materiałów do wypełnień o wyższej trwałości.



Rys. 2.21. Żywica epoksydowa modyfikowana cząstkami CTBN [242]



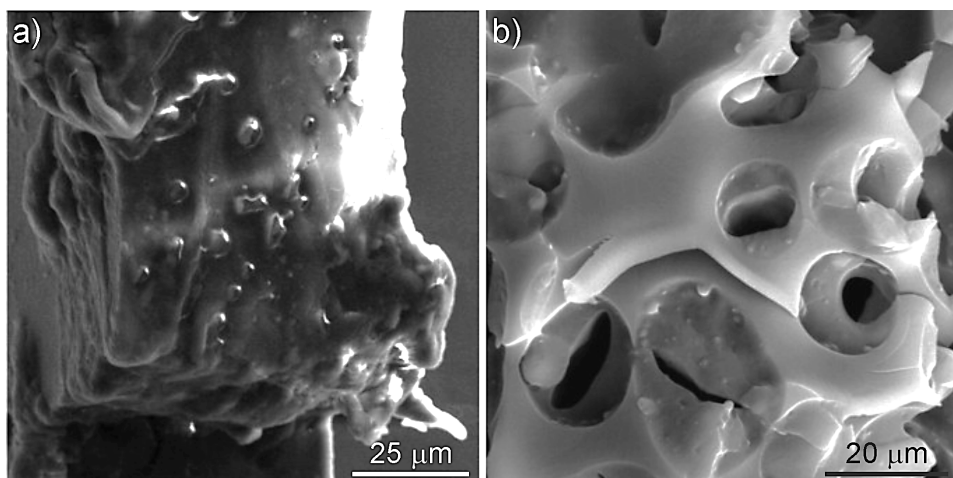
Rys. 2.22. Sferyczne agregaty polibutadien/krzemionka o wielkości a) 25 µm i b) 10 µm oraz kilka nieregularnych płytek krzemionkowych [33]



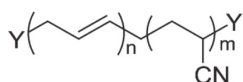
Rys. 2.23. a) Kawitowane elastyczne agregaty po zniszczeniu próbki. b) Oddziaływania ścinania między cząsteczkami (czerwone pasy widoczne w nawiasach) [33]

## 2.6.2. Modyfikacja ciekłym kauczukiem

W ramach drugiej strategii umacniania żywic elastomerami stosuje się reaktywne związki mieszalne lub rozpuszczalne w żywicy (np. ciekły kauczuk), a po zainicjowaniu reakcji utwardzania, kiedy masa cząsteczkowa zaczyna rosnąć, rozpoczyna się wydzielanie drugiej fazy w postaci cząstek gumy [244]. Określenie ciekły kauczuk (ang. *liquid rubber*, LR) jest powszechnie stosowane w odniesieniu do elastomerów, które mają dostatecznie niską masę cząsteczkową i niską lepkość, aby umożliwić jednorodne mieszanie z żywicą, najczęściej epoksydową. Związkami najczęściej stosowanymi są ciekłe związki oparte na kopolimerach polibutadienowych lub akrylonitrylowo-polibutadienowych o różnej zawartości akrylonitrylu. Aby poprawić przyczepność międzyfazową do osnowy polimerowej, elastomery te są zwykle zakończone grupami funkcyjnymi zdolnymi do reagowania z żywicą. Najczęstszą modyfikacją jest końcowa grupa karboksylowa, dająca butadien zakończony grupą karboksylową (CTB) lub butadien-akrylonitryl zakończony grupą karboksylową (CTBN) o różnej zawartości akrylonitrylu (AN) [245]. Dostępne są również kauczuki zmodyfikowane aminowo (ATB/ATBN), epoksydowo (ETB/ETBN) (Rys. 2.24) lub modyfikowane winylem (VTB/VTBN) (Rys. 2.25) [109].



Rys. 2.24. Żywica epoksydowa umacniana modyfikatorem ETBN, a) uplastycznienie pod wpływem ścinania, b) pustki (kawitacje) wokół wydzielen fazy gumowej [246]



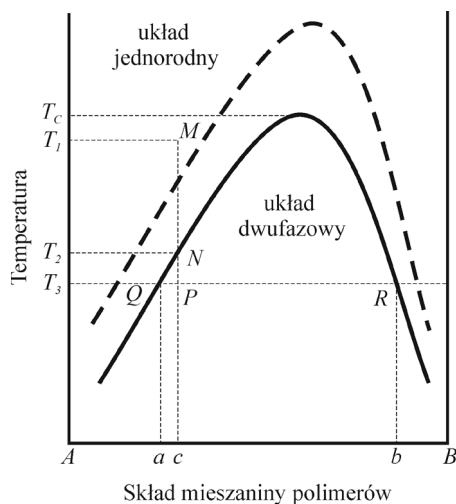
stosowany

skrót:	Y=
CTBN	CO <sub>2</sub> H
ATBN	NH <sub>2</sub>
HTBN	OH
VTBN	CHCH <sub>2</sub>
ETBN	epoksyd

Rys. 2.25. Różne wersje grup funkcyjnych w kauczukach stosowanych do umacniania żywic [109]



Mieszalność monomerów epoksydowych i ciekłego kauczuku CTBN w danej temperaturze zależy od wielu czynników, takich jak liczba funkcyjna i masa cząsteczkowa monomeru epoksydowego, zawartość AN oraz masa cząsteczkowa i dyspersja CTBN. Mieszanina żywicy epoksydowej i ciekłego kauczuku CTBN wykazuje zachowanie zgodnie z układem równowagi przedstawionym na rysunku 2.26. Mieszanina ta staje się układem jednofazowym natychmiast po dodaniu utwardzacza. W miarę postępu reakcji utwardzania rozdział faz jest wywoływany przez wzrost masy cząsteczkowej epoksydu ze wzrostem konwersji. W zależności od początkowego składu i warunków utwardzania, rozdzielanie faz zachodzi poprzez mechanizm spinodalny lub mechanizm zarodkowania i wzrostu [247,248].



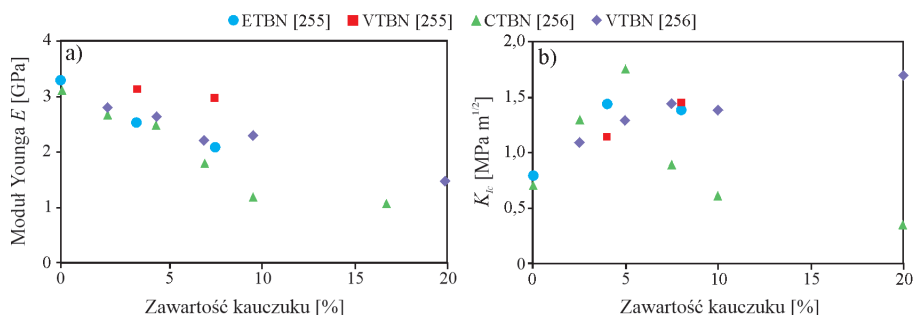
Rys. 2.26. Wykres równowagi dla podwójnego układu polimerów [249]

Pierwszą próbę wykorzystania ciekłego kauczuku w celu poprawy odporności na pękanie epoksydów podjęli Sultan i McGarry [250], stosując gumę butadienowo-akrylonitrylową. Russell i Chartoff [242] wykazali, że odporność na pękanie termoutwardzalnych żywic DGEBA można poprawić 2-krotnie przez dodanie CTBN. Wykazali również, że udział objętościowy domen wydzielonej drugiej fazy był nawet dwukrotnie większy niż ilość użytego ciekłego kauczuku. Wykazali oni również, że moduł domen miał większy wpływ na wytrzymałość materiału niż ich udział objętościowy. Bagheri i in. [251] wykazali zależność wielkości domen w odniesieniu do zawartości gumy butadien-akrylonitryl zakończonej grupą karboksylową w DGEBA. Ze wzrostem zawartości gumy uzyskiwano większy średni rozmiar domen (od 0,3  $\mu\text{m}$  dla 1% wag. do 0,7  $\mu\text{m}$  dla 15%). W rezultacie odporność na pękanie można zwiększyć ponad 2-krotnie stosując 5% wag. CTBN. Podobny wzrost odporności na pękanie uzyskali Kunz i wsp. [252], przy czym moduł zmniejszał się liniowo wraz ze wzrostem zawartości kauczuku (od 2,96 do 2,25 GPa dla 15% wag. CTBN), przy czym modyfikacja żywicy za pomocą elastomeru ATBN dała niemal identyczne wyniki. Udarność można jednak zwięk-

szyc nawet trzykrotnie w stosunku do pierwotnej wartości przy tym samym stężeniu modyfikatora. Thomas i in. [249] zastosowali polibutadien zakończony grupą hydroksylową (HTPB) do umocnienia DGEBA. W tym przypadku dodatek 10% wag. HTPB spowodował 1,5-krotny wzrost udarności (z 9,2 do 13,6 J/m<sup>2</sup>), podczas gdy odporność na pękanie była 5-krotnie wyższa niż w przypadku czystej żywicy epoksydowej. Kong i wsp. [253] wykorzystali natomiast zsyntetyzowany ciekły kauczuk posiadający reakcyjne grupy epoksydowe. Zastosowanie tego modyfikatora w ilości 5% wag. pozwoliło na zwiększenie udarności 1,75-krotnie przy jedynie umiarkowanym spadku wartości modułu sprężystości.

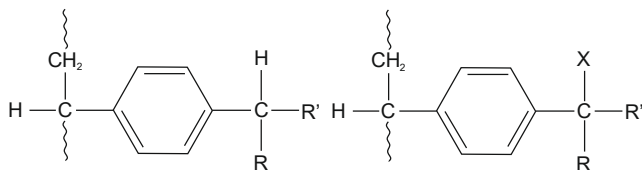
Ciekły kauczuk butadienowy jest najczęściej stosowanym modyfikatorem umacniającym do żywic epoksydowych, a jego końcowe grupy karboksylowe (CTBN) silnie zwiększają szybkość utwardzania. Ponieważ jednak butadienowy składnik kauczuku zawiera wiązania nienasycone, stąd istnieje możliwość przedwczesnej niestabilności termicznej i/lub oksydacyjnej, stąd ograniczenie ich stosowania z powodu nadmiernego sieciowania w dłuższym okresie czasu w podwyższonych temperaturach [254].

Chociaż ciekły kauczuk stosowany był i badany głównie jako modyfikator żywic epoksydowych, istnieje również kilka publikacji dotyczących wykorzystania tych modyfikatorów do innych materiałów termoutwardzalnych, w tym nienasyconych żywic poliestrowych, winyloestrowych i dimetakrylanowych. Robinette i in. [255] przetestowali użycie ETBN i VTBN, natomiast Auad i wsp. [256] oceniali wpływ VTBN i CTBN na moduł sprężystości i odporność na pękanie ( $K_{Ic}$ ) żywic winyloestrowych (Rys. 2.27). O ile w przypadku odporności na pękanie poprawa jest wyraźna, to w przypadku modułu sprężystości obserwowano obniżenie jego wartości. Odnotowano także wyraźne różnice w wydajności dla różnych grup końcowych badanych ciekłych kauczuków. W przypadku zakończeń grupą karboksylową (CTBN) obserwuje się wzrost odporności na pękanie do stężenia ok. 5% wagowo, po czym następuje gwałtowny spadek umocnienia [256]. Może to być związane z typem polimeryzacji, w tym przypadku za pomocą mechanizmu kationowego lub rodnikowego wzrostu łańcucha. Kauczuk VTBN wykazuje większą stabilność wartości modułu sprężystości, jednak osiągnięcie wzrostu odporności na pękanie wymaga zastosowania większej ilości tego modyfikatora [255].



Rys. 2.27. Wpływ ciekłego kauczuku na właściwości żywic winyloestrowych, a) moduł Younga, b) odporność na pękanie [256]

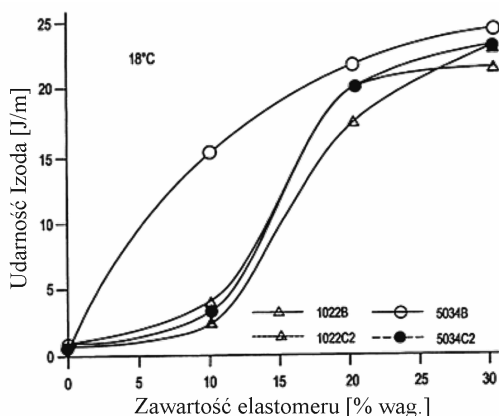
Dongming i in. [257] w opisie patentowym umacnianych gumą nanokompozytów na osnowie żywic termoplastycznych zaproponowali wprowadzenie do żywicy osnowy elastomerowego funkcjonalizowanego kopolimeru izomonoolefiny, zawierającego 4 do 7 atomów węgla w cząsteczce oraz maksymalnie do 20% molowych aromatycznych jednostek monomeru rozmieszczonych losowo wzdłuż łańcucha polimeru (Rys. 2.28). We wzorze strukturalnym X oznacza grupę funkcyjną z grupy obejmującej fluorowce, kwasy karboksylowe, sole karboksylowe, estry karboksylowe, amidy i imidy, hydroksy, alkoksylany, fenoksylany, tiolan, tioeter, ksantat, itp.



Rys. 2.28. Wzór strukturalny elastomerowego kopolimeru funkcjonalnego, wg patentu [257]

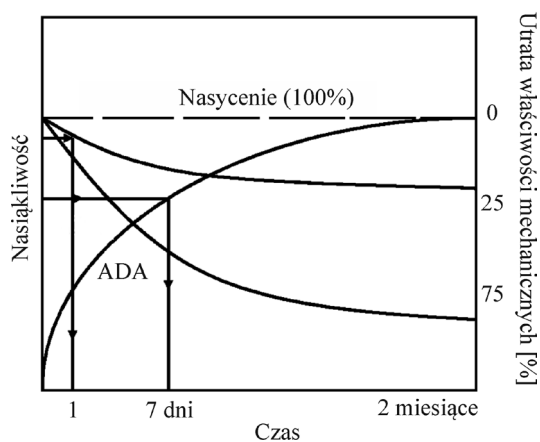
Zwiększając udział elastomeru w kompozycie uzyskano wzrost udarności według Izoda, jednakże w przypadku niektórych elastomerów, istotny wzrost udarności obserwowano dopiero powyżej zawartości 10% wag. tego dodatku (Rys. 2.29). Niestety, obecność elastomerów ujemnie wpływa na moduł sprężystości oraz granicę plastyczności żywicy [257]. Konieczny jest zatem odpowiedni dobór i optymalizacja ilości takich modyfikatorów.

**Niestety, kauczuki zawierające wolny akrylonitryl stwarzają możliwość działania rakotwórczego, co może ograniczać użycie tych materiałów [258].** Zamiennikami CTBN mogą być opracowane niektóre nasycone ciekłe kauczuki, takie jak polisiarczki [259], akrylany [260] i poliuretan [261].



Rys. 2.29. Udarność żywic w zależności od zawartości elastomeru wg [257]

Żywyce dimetakrylanowe w zastosowaniach stomatologicznych, jak również techniczne aplikacje żywic epoksydowych, obejmują przede wszystkim środowiska wilgotne lub mokre. Nasiąkliwość żywic może stanowić duży problem ze względu na zmianę właściwości polimerów (Rys. 2.30). Powszechnie wiadomo, że polimery i kompozyty polimerowe stopniowo absorbują płyny i osiągają stan nasycenia z upływem czasu, przy czym okres ten różni się w zależności od polimeru. Krishnan [262,263] wielokrotnie podnosił ten problem, zwracając uwagę, że ocena czasu saturacji jest często zaniedbywana przy planowaniu i wykonywaniu badań materiałów polimerowych, szczególnie dla stomatologii. Pogląd ten jest jednak dyskusyjny, gdyż w czasie, po jakim materiał osiąga stan saturacji, może dochodzić już do innych zmian związanych z degradacją hydrolytyczną, m.in. uszkodzenia połączenia osnowa-zbrojenie, stąd obserwowany spadek właściwości mechanicznych.



Rys. 2.30. Nasiąkliwość, nasycenie i utrata właściwości mechanicznych pod wpływem środowiska wodnego dla polimerowego materiału na protezy. Porównanie zmian właściwości z wytycznymi badań materiałów wg American Dental Association (ADA) [262]

W materiałach amorficznych, takich jak mieszaniny epoksyd/kauczuk, dyfuzja, w ogólnym ujęciu, charakteryzuje się migracją samych cząsteczek. Struktura materiału charakteryzuje się bardzo silnymi kowalencyjnymi wiązaniami pierwotnymi, oraz znacznie słabszymi wiązaniami wtórnymi między cząsteczkami. Dyfuzja w tym przypadku jest analogiczna do dyfuzji międzywęzłowej. Jeśli polimer jest przestrzennie silnie usieciowany, jak w przypadku układu epoksyd/kauczuk, ruch cząsteczek jest utrudniony. W przypadku polimerów istnieje zależność między dyfuzją a masą cząsteczkową. Wraz ze wzrostem wielkości cząstek kauczuku wzrasta jej masa cząsteczkowa, a podatność na dyfuzję, w tym również dyfuzję wody, maleje [264].

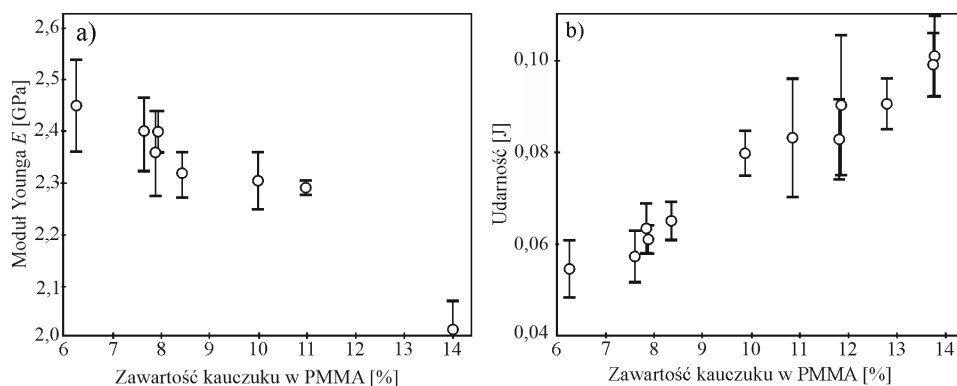
Naturalne starzenie mieszanin kauczuk/epoksyd zależy od wilgotności i warunków temperaturowych środowiska. Pod wpływem lokalnych czasowych zmian temperatury i wilgotności następuje absorpcja i desorpcja wody w materiale, w pewnych warunkach układ może osiągnąć stan nasycenia. Efektem naturalnego starzenia są zwykle zmia-

ny obserwowane na powierzchni (wietrzenie), przebarwienia i degradacja materiału związana z utratą właściwości. Kauczuki naturalne na ogół stają się kruche w wyniku działania wilgoci i twardnieją w mieszanke epoksydowej na skutek reakcji kondensacji i utwardzania hydrotermalnego. Dlatego też naturalny kauczuk nie jest stosowany do umacniania żywic epoksydowych. W odróżnieniu od kauczuków naturalnych, kauczuk syntetyczny zwiększa wytrzymałość nawet w warunkach wchłaniania wilgoci lub innych płynów [264].

O ile modyfikacja za pomocą cząstek rdzeń-powłoka przynosi korzystne rezultaty mechaniczne jak również możliwe jest łatwe kontrolowanie struktury i morfologii, to zastosowanie ciepłego kauczuku może przynieść dodatkowe korzyści. Obecność rozproszonej, hydrofobowej i elastycznej fazy w żywicy typu BisGMA może, oprócz polepszenia właściwości mechanicznych, zmniejszyć skurcz polimeryzacyjny oraz nasiąkliwość i degradację hydrolityczną osnowy kompozytów stomatologicznych, a co za tym idzie zwiększyć trwałość wypełnienia. **Zagadnienia te, podobnie jak biouzgodność modyfikowanych kompozytów, szczególnie na osnowie dimetakrylanów, nie były dotychczas poruszane w literaturze lub były tylko sygnalizowane.**

W dziedzinie prac nad modyfikacją żywic ciepłym kauczukiem w zastosowaniach stomatologicznych pierwsze próby obejmowały modyfikatory o niskiej masie cząsteczkowej, oparte na butadienie i butadienie-styrenie, aby poprawić udarność żywic stosowanych na podstawy protez [36,265–267], opisane również w patencie US3427274 [268].

Rodford [266] zastosował modyfikację PMMA kauczukiem butadienowo-styrenowym o niskiej masie cząsteczkowej (15–35 000). Kauczuk ten posiada reaktywne akrylanowe grupy końcowe, co umożliwia mu tworzenie wiązań z PMMA. Niska masa cząsteczkowa natomiast ma tę zaletę, że można wprowadzić do 30% tego polimeru do metakrylanu metylu bez nadmiernego zwiększenia lepkości. Modyfikacja PMMA kauczukiem spowodowała obniżenie wartości modułu Younga o nawet 20%, natomiast udarność wzrosła o ponad 80% w zakresie stężeń kauczuku 6–15% (wag./obj.) (Rys. 2.31).



Rys. 2.31. Zmiany wartości a) modułu Younga i b) udarności, dla różnej zawartości kauczuku w PMMA. Na podstawie [266]

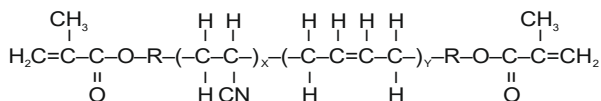
Optymalizując skład systemów polimerowych, zarówno pod względem udarności, jak i modułu Younga, Rodford [36] poddał materiały badaniom właściwości lepkosprężystych i absorpcji wody oraz ocenił ich wpływ na właściwości mechaniczne. Działania te pozwoliła na uzyskanie lepszych właściwości mechanicznych, a ocena absorpcji wody pokazała klasyczne zachowanie polimerów, gdzie współczynniki dyfuzji w sorpcji są zbliżone do współczynników desorpcji. Zaobserwowano natomiast dość drastyczne zmniejszenie udarności po ekspozycji na środowisko wodne. W ostatniej pracy z tego cyklu Rodford i Braden [265] opisali połączenie składników kopolimeru. Wykazali, że wiązania w kopolimerze zachodzą zarówno w przypadku składników posiadających końcowe grupy akrylowe, jak i bez grup końcowych, natomiast zwiększona udarność wynika z charakteru procesu łączenia.

Teshima i Matsukawa [267] zsyntetyzowali dwa dimetakrylany: o głównym łańcuchu epoksydowym typu bisfenolowego (EpDMA) oraz butadienowym (BdDMA), które zostały następnie wykorzystane w postaci mieszaniny z MMA. Dzięki obecności frakcji elastomerowej (BdDMA) w zakresie 0,3–1,0% uzyskano najwyższą wytrzymałość (110 MPa) i moduł sprężystości. W tym zakresie stężenia BdDMA uzyskano również najwyższą udarność, wynoszącą 14 kJ/m<sup>2</sup>. Natomiast skurcz polimeryzacyjny terpolimeru zmniejszał się wraz ze wzrostem stężenia EpDMA.

Matsukawa i wsp. [35] opracowali nowy typ żywicy, kopolimer polibutadienu/bis-fenolu A, złożony zarówno z twardych, jak i miękkich segmentów w celu zwiększenia odporności na pękanie żywic do zastosowań stomatologicznych. Powstały poliuretanodimetakrylan (PUDMA) zsyntetyzowano przy użyciu diizocyjanianu poliuretanu i 2-HEMA. Właściwości nowej żywicy porównano do właściwości żywic MMA, TEGDMA oraz BisGMA. Uzyskane wyniki pokazały, że skurcz objętościowy i sorpcja wody dla PUDMA były niższe niż w przypadku BisGMA. Wytrzymałość i moduł sprężystości PUDMA były zbliżone do PMMA, przy czym PUDMA wykazywał się większym odkształceniem przy zniszczeniu (w teście zginania) niż pozostałe badane materiały. PUDMA wykazuje bardzo korzystne właściwości, a jego odporność na pękanie jest wystarczająca w przypadku żywic stosowanych na korony i mosty protezyjne, ponadto może znaleźć zastosowanie w kompozytach do wypełnień [35].

Niestety, monomery polibutadienowe wykazywały słabą rozpuszczalność po zmieszaniu z żywicą na bazie BisGMA [35,267]. Korzystne byłoby zatem zastosowanie dwufunkcyjnego monomeru, który zawierałby zarówno alifatyczny butadien, jak i metakrylan. Tego rodzaju monomer polibutadienowo-metakrylanowy wykazuje bardzo dobrą rozpuszczalność w monomerze BisGMA. Dlatego też Kerby i wsp. [34] zastosowali terpolimer poli(butadien-akrylonitryl-kwas akrylowy) (PBDM) z zakończeniami metakrylanowymi (stosunek ilości butadienu do akrylonitrylu 4:1) do modyfikacji mieszaniny żywic BisGMA i TEGDMA (po 50% wag.) (Rys. 2.32). Polimeryzacja cząsteczek akrylonitrylu do terpolimeru doprowadziła do powstania wielu wiszących grup nitrylowych, które mają tendencję do zwiększania rozpuszczalności w systemach żywicznych na bazie BisGMA. Ponadto grupy końcowe kwasu akrylowego w terpoli-

merze w wyniku reakcji z metakrylanem glicydylu utworzyły terpolimer z zakończeniami metakrylanowymi. Uzyskane wyniki wykazały znacznie lepszą odporność na pękanie, szczególnie przy zawartości PBDM na poziomie 10% (Rys. 2.33), oraz obniżoną sorpcję wody. Wspomniane wyniki dotyczą jednakże modyfikacji tylko mieszaniny żywic BisGMA i TEGDMA (po 50% wag.), przy czym żywica TEGDMA pełni zwykle rolę rozpuszczalnika dla żywic o dużej lepkości. Trudno również odnosić uzyskane wyniki do kompozytów, bez uwzględniania wpływu fazy nieorganicznej na właściwości mechaniczne.

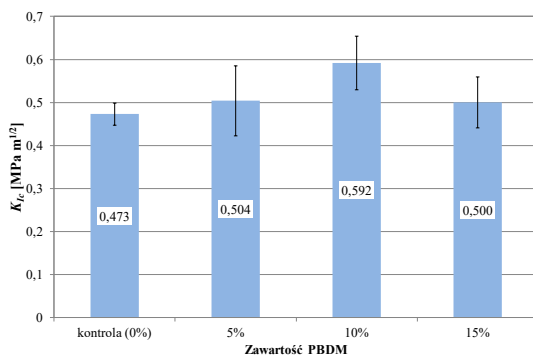


Rys. 2.32. Struktura terpolimeru poli(butadien-akrylonitryl-kwas akrylowy); R=ester alifatyczny [269]

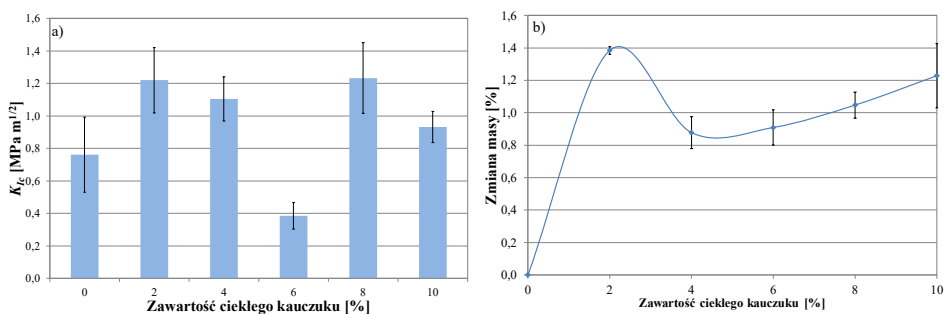
Ciekły kauczuk, jako modyfikator, zastosowany przez Kerby i in. [34] posiada grupy metakrylanowe na każdym końcu łańcucha polimerowego. Grupy te nie tylko zwiększają kompatybilność kauczuku w żywicy BisGMA/TEGDMA, ale także kopolimeryzują z żywicą podstawową i zapobiegają rozdzielaniu faz. Mieszanina żywicy i LR zawiera „twarde segmenty” złożone z żywicy BisGMA, natomiast cząsteczki terpolimeru polibutadienowego tworzą „miękkie segmenty”, które podwyższają odporność na pękanie. Po utwardzeniu, BisGMA tworzy krótkie aromatyczne segmenty o wysokiej gęstości sieciowania, w wyniku czego segmenty te są sztywne [35,269]. Z drugiej strony terpolimer PBDM zapewnia długie segmenty o większej masie cząsteczkowej i niższej gęstości sieciowania, co skutkuje umocnionymi łańcuchami o zwiększonym stopniu elastyczności. Dlatego też wytrzymałość tak utworzonego materiału jest zwiększona w wyniku korzystnego połączenia sztywności pierścieni aromatycznych i elastyczności długich terpolimerowych łańcuchów alifatycznych [269]. Najwyższe średnie wartości odporności na pękanie uzyskano, gdy do żywicy bazowej BisGMA/TEGDMA dodano 10% wag. PBDM (Rys. 2.33). Dodatek większej ilości ciekłego kauczuku spowodować może mniejszą gęstość sieciowania, aż do poziomu, który ułatwiłby propagację pęknięć w osnowie żywicznej [34].

Kolejną modyfikację analogicznej mieszaniny 50/50% wag. BisGMA i TEGDMA przeprowadzili Mante i wsp. [270], modyfikując ją pod kątem odporności na pękanie dodatkiem ciekłego kauczuku w postaci telomeru kwasu 2-metylo-2-propenowego z 2-propenianem butylu i dimetylobenzenem. Ciekły kauczuk wytworzono przez połączenie akrylanu n-butyłu (BA), metakrylanu metylu (MMA) i metakrylanu glicydylu (GMA) w stosunku wagowym 90:5:5. Odporność na pękanie tak modyfikowanej żywicy osiągnęła maksimum dla 2 i 8% (wag.) ciekłego kauczuku, w pozostałych przypadkach była nieco niższa, natomiast dla 6% zawartości LR osiągnęła minimum o wartości niższej niż próbka kontrolna bez modyfikacji (Rys. 2.34 a). Ocena nasiąkliwości w etanolu wykazała, że maksimum zmiany masy osiąga materiał zawierający 2% wag. ciekłego kauczuku

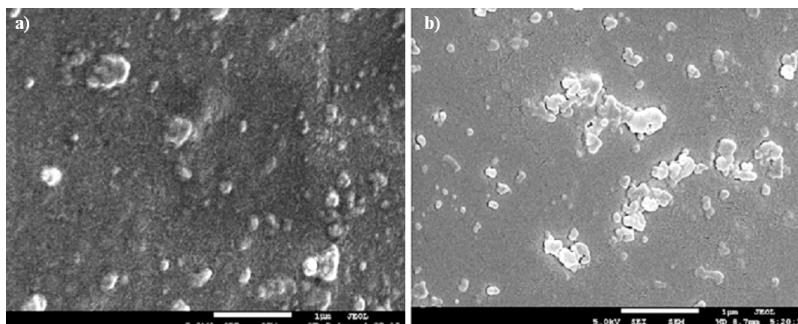
(Rys. 2.34 b). Badania mikroskopowe SEM powierzchni pęknięcia ujawniły rozkład drobnych domen (Rys. 2.35 a) oraz tworzenie skupisk domen wraz ze wzrostem udziału wagiowego LR (Rys. 2.35 b) [270].



Rys. 2.33. Odporność na pęknięcie żywic BisGMA/TEGDMA modyfikowanych terpolimerem PBDM [34]



Rys. 2.34. a) Odporność na pęknięcie mieszaniny 50/50% wag. BisGMA i TEGDMA modyfikowanej ciekłym kauczukiem; b) procentowa zmiana masy modyfikowanej żywicy po zanurzeniu w etanolu [270]



Rys. 2.35. Mikroskopia SEM przelomu żywic po modyfikacji, a) rozkład domen w żywicy o zawartości 2% wag ciekłego kauczuku; b) klastery w żywicy o zawartości 10% wag. ciekłego kauczuku [270]



Wyniki uzyskane przez Mante i wsp. [270] pokazują, że wprowadzenie ciekłego kauczuku do żywicy BisGMA/TEGDMA ma silny wpływ na jej odporność na pękanie. Umocnienie zaobserwowane w tych badaniach jest zgodne z doniesieniami zawartymi w pracach [271,272] i jest osiągnięte, gdy zachodzi rozdział faz. Rozdział faz jest możliwy w przypadku składu kompozycji tuż powyżej granicy rozpuszczalności LR w mieszaninie żywic BisGMA/TEGDMA. Można przypuszczać, że rozpuszczalność badanego kauczuku w mieszaninie żywic jest prawdopodobnie niższa niż 8%. Niska wytrzymałość na pękanie, obserwowana przy 6% dodatku LR, może być związana z różną rozpuszczalnością i tworzeniem obszarów drugiej fazy. Przewidywano, że rozdział faz wystąpi tuż przed uzyskaniem najwyższego umocnienia. Wpływ dodatku LR na gęstość sieciowania mierzona była pośrednio poprzez wchłanianie etanolu do spolimeryzowanych próbek [125,148,273]. Materiały o najwyższej gęstości sieciowania wykazują najmniejszy wzrost masy po zanurzeniu w etanolu. Próbkę kontrolną wykazały najniższy wychwyty etanolu, a w konsekwencji najwyższą gęstość sieciowania. Spośród badanych kompozycji dodatek 4 i 6% ciekłego kauczuku wskazał na uzyskanie najwyższego sieciowania. Sieciowanie żywic na bazie BisGMA ogranicza sorpcję wody [125,273] i ogólnie poprawia właściwości mechaniczne. Jednak nadmierne sieciowanie powoduje, że kompozyt jest kruchy i odporność na pękanie obniża się [270].

O ile umocnienie gumy w przypadku żywic epoksydowych znalazło zastosowania aplikacyjne w postaci powłok, klejów i kompozytów [274], to modyfikacja materiałów dla stomatologii pozostaje nadal w sferze badań laboratoryjnych [34,35,267,270]. Jedyne rozwiązanie gotowe do produkcji i zastosowania klinicznego opisane jest w dalszej części niniejszej pracy oraz zgłoszone w Urzędzie Patentowym RP pod numerem P.427219 [275].

### **2.6.3. Mechanizmy umocnienia w żywicach modyfikowanych ciekłym kauczukiem**

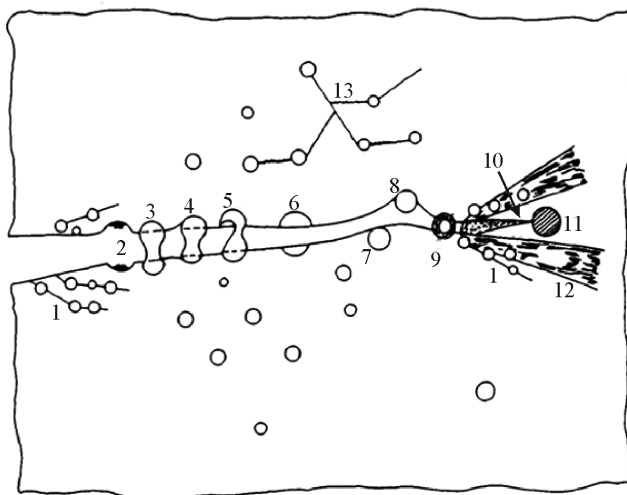
Udarność tworzyw polimerowych można podwyższyć, nawet o rząd wielkości, poprzez optymalizację morfologii fazy krystalicznej (polimery semikrystaliczne), wzmocnienie polimeru przez wypełniacz (cząstki lub włókna) oraz wprowadzenie zdyspergowanej fazy elastomeru, o małej krystaliczności, niskiej temperaturze zeszklenia i dobrej adhezji do osnowy, przy czym możliwa jest również kompatybilizacja elastomeru przez zastosowanie końcowych grup funkcyjnych, zdolnych do reagowania z żywicą osnowy.

Umocnienie żywic dimetakrylanowych, stosowanych w stomatologii, osiąga się zwykle dzięki wprowadzeniu drugiej fazy. Umocnienie to można osiągnąć dwoma metodami: (1) poprzez wprowadzenie fazy sztywnej (cząstki, włókna) lub (2) fazy miękkiej, modyfikującej osnowę w kierunku zwiększenia odporności na pękanie.

Tematyka zbrojenia kompozytów stomatologicznych cząstkami jest bardzo szeroko opisana w literaturze, była również poruszona w rozdziale 2.4.3. Oprócz standardowych metod umacniania kompozytów stomatologicznych, prowadzonych zwykle przez modyfikację rodzaju i wielkości cząstek zbrojenia, dokonano również prób wykorzy-

stania silanizowanych włókien kwarcowych [276], azotku krzemu lub włókien węgliku krzemu [29].

Podniesienie odporności na pęknięcie poprzez wprowadzenie do osnowy żywicy fazy elastycznej, uzyskuje się zwykle dzięki rozproszeniu energii pęknięcia, które osiągnąć można różnymi mechanizmami (Rys. 2.36). Znanych jest kilka głównych mechanizmów, opisanych poniżej, które pozwalają na umocnienie żywic. Aby osiągnąć optymalne umocnienie żywic, konieczne jest zrozumienie mechanizmów umocnienia i ich skuteczności oraz wymagań, które określają dostosowanie mechanizmów umocnienia do określonych materiałów i warunków, a to pozwala na uzyskanie optymalnych kombinacji właściwości [243].



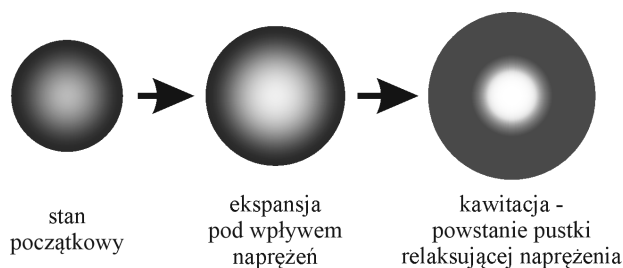
Rys. 2.36. Mechanizmy umocnienia żywic umacnianych elastomerami: 1) tworzenie pasm ścinania; 2) pęknięcie cząstek gumy; tworzenie pomostów; 3) rozciąganie cząstek gumy oraz ich 4) odklejanie i 5) odrywanie; 6) pęknięcie przez cząsteczkę; 7) odklejanie twardych cząstek; 8) ugięcie pęknięcia; 9) kawitacja cząstek gumy; 10) powstawanie rys naprężeniowych; 11) deformacja plastyczna wierzchołka pęknięcia; 12) plastyczne ścinanie; 13) oddziaływanie pasm ścinania i rys naprężeniowych [245]

### ***Tworzenie pomostów***

Wczesne modele były oparte na mechanizmie tworzenia przez cząstki gumy pomostów pomiędzy brzegami pęknięcia utrudniającymi jego rozszerzenie (Rys. 2.36 pkt. 3–5). Oceniano, że energia zużyta przy rozdzielaniu rozciągniętych cząstek gumy w poprzek pęknięcia znacznie przyczynia się do umocnienia [277]. Hipoteza ta nie mogła być jednak zaakceptowana jako główny mechanizm umocnienia, ponieważ nie uwzględniała roli osnowy i nie można było wyjaśnić innych obserwacji eksperymentalnych. Wykazano bowiem, że odporność na pęknięcie żywic modyfikowanych gumą silnie zależy od struktury osnowy a epoksydy wykazujące słabsze sieciowanie uzyskują wyższą odporność na pęknięcie [278].

## **Kawitacja**

Podstawowym mechanizmem absorpcji energii pęknięcia w umacnianej gumą żywicy jest kawitacja cząstek gumy z następnym odkształceniem plastycznym żywicy (Rys. 2.36 pkt. 9). W momencie zniszczenia modyfikowanej gumą osnowy, poddanej trójosiowemu rozciąganiu, cząstki gumy ulegają zwiększeniu objętości, a następnie kawitacji z wytworzeniem pustki wewnątrz cząstek (Rys. 2.37). Kawitacja występuje, gdy energia sprężystości zmagazynowana w cząstce kauczuku jest większa, niż energia wymagana do utworzenia nowej powierzchni. Jeśli odległość pomiędzy sąsiadującymi skawitowanymi cząstkami jest wystarczająco niewielka, to osnowa żywicy pomiędzy nimi ulega odkształceniu plastycznemu.



Rys. 2.37. Schemat powstawania kawitacji w cząstkach gumy

Istnieją opinie, że sam proces kawitacji cząstek gumy nie zużywa znacznej ilości energii. Jednak niejasny jest jego wpływ na odkształcenie plastyczne osnowy, a tym samym na sekwencję zdarzeń podczas umocnienia [279], stąd powstały dwie główne hipotezy w tym zakresie. Pierwsza hipoteza zakłada, że konsekwencją kawitacji jest lokalne zmniejszenie modułu objętościowego i składnika naprężenia hydrostatycznego w pobliżu wierzchołka pęknięcia i odpowiedni wzrost składnika dewiacyjnego naprężenia [278]. Zgodnie z tą hipotezą kawitacja cząstek gumy zachodzi na wierzchołku pęknięcia po wytworzeniu krytycznego naprężenia hydrostatycznego. W rezultacie strefa kawitacji tworzy się na wierzchołku pęknięcia. Druga hipoteza zakłada, że początek kawitacji i wielkość jej strefy zależą od odporności kawitacyjnej fazy kauczuku [278]. Uwolnione w wyniku kawitacji więzy powodują powstawanie masywnych, ale zlokalizowanych pasm ścinania osnowy, co powoduje umocnienie [278,280]. Dowodami tej hipotezy były obserwacje plastycznie zdeformowanych obszarów w większej strefie kawitacji na początku niestabilnego wzrostu pęknięcia w epoksydach modyfikowanych kauczukiem [278,281].

## **Plastyczne ścinanie**

W mechanizmie plastycznego ścinania (Rys. 2.36 pkt.12), pasma ścinania lub strefy deformacji są inicjowane przez interakcje między polem naprężenia przed pęknięciem, a cząstkami gumy, co prowadzi do koncentracji naprężeń w otaczającej żywicy. Uzyskuje się poprawę wytrzymałości proporcjonalną do liczby takich cząstek. Większa

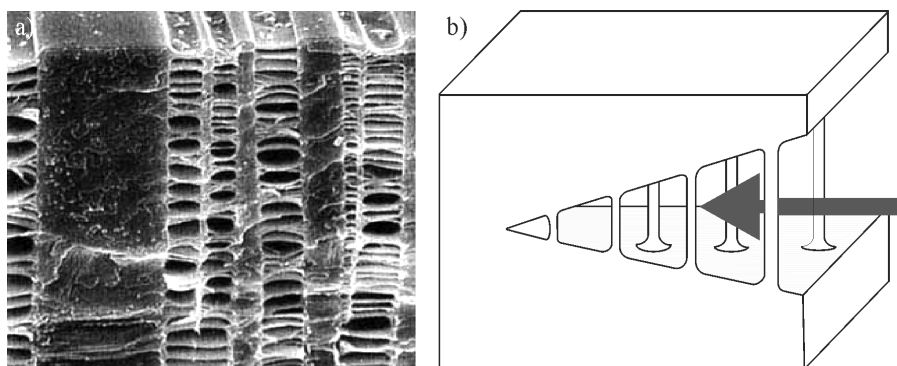
liczba cząstek gumy przyczynia się do tworzenia większej liczby stref deformacji osnowy przed wierzchołkiem pęknięcia [282]. Przy wierzchołku pęknięcia, gdzie wartość składowej rozciągającej naprężeń jest duża, a koncentracja naprężeń wokół cząstek gumy jest niewystarczająca do rozpoczęcia plastycznego ścinania, cząstki gumy odkształcają się tak samo jak osnowa, co potwierdzają prace [33,278]. Wewnętrzna kawitacja cząstek gumy uwalnia ograniczenie odkształcenia osnowy, zmniejszając jednocześnie modul odkształcalności objętościowej, a wartość naprężeń jest teraz wystarczająca do rozpoczęcia plastycznego ścinania. Pustki pozostawione przez kawitowane cząstki gumy działają jako dalsze koncentratory naprężeń [282].

Mechanizm umocnienia polimerów modyfikowanych gumą przedstawiony przez Lazzeri i Bucknalla [283], oparty jest na plastyczności żywicy inicjowanej kawitacją. Zaproponowali oni model oparty na plastycznym ścinaniu inicjowanym przez kawitację, jako rodzaj pasm dylatacyjnych. Zgodnie z tym modelem, kawitacja występująca przy pewnym odkształceniu objętościowym obniża granicę plastyczności osnowy i skupia plastyczne ścinanie w obrębie pasm dylatacyjnych.

Według drugiej hipotezy kawitacja inicjuje odkształcenie plastyczne w osnowie, a proces ten jest niezależny od powstawania pasm ścinania [284,285]. Hipoteza ta opiera się na wynikach niektórych analiz MES, w których badano pola naprężeń w amorficznej osnowie wokół cząstek gumy i pustek symulujących kawitowane cząstki [279].

### **Umocnienie przez odkształcenie z tworzeniem się rys (crazing)**

Odkształcenie żywicy pod obciążeniem ma początkowo charakter liniowy, po czym na wykresie naprężenie-odkształcenie pojawia się zakrzywienie, odzwierciedlające odkształcenie nieliniowe. Jednocześnie z wystąpieniem nieliniowości obserwuje się zabielenie materiału w wyniku powstawania kawitacji i rys naprężeniowych w strefie mikrodeformacji przed wierzchołkiem pęknięcia, a następnie tworzenia układów liniowych kawitowanych cząstek gumy. Rysy naprężeniowe (*crazing*) są mikropęknięciami zorientowanymi prostopadle do kierunku naprężenia, połączonymi wyciągniętymi na zimno fibrylami, zachowując przez to integralność materiału (Rys. 2.38).



Rys. 2.38. Tworzenie się rys, a) fotografia SEM [287], b) schemat

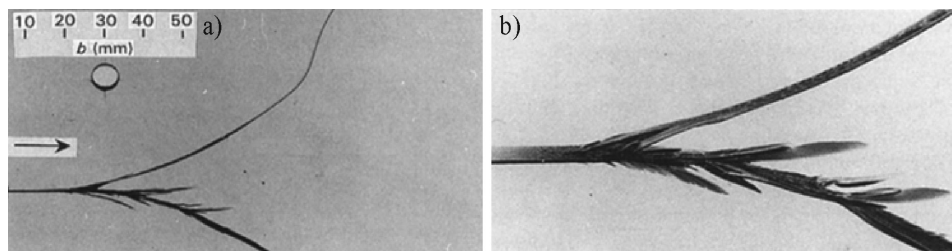
Przy większych naprężeniach rysy naprężeniowe są inicjowane w tym samym czasie na różnych cząsteczkach fazy elastomeru, powodując rozproszenie naprężenia w większej objętości i tym samym unikanie spiętrzania naprężeń. W obecności fazy elastomeru powstaje wiele małych rys naprężeniowych, w miejsce niewielkiej liczby dużych rys naprężeniowych tworzących się w niemodyfikowanej żywicy. Duża liczba rys naprężeniowych wyjaśnia wysoki poziom absorpcji energii, gdyż związane jest to z utworzeniem większej liczby nowych powierzchni, zgodnie z teorią Griffitha [286].

### **Ugięcie pęknięcia**

Aby ugiąć pęknięcie, faza gumowa musi wytworzyć wystarczająco duże pole naprężeń przed wierzchołkiem pęknięcia (Rys. 2.36 pkt. 8). Pole to może zmienić kierunek propagacji pęknięcia, umożliwiając mechanizmy rozwidlenia i ugięcia w osnowie. Ponieważ zmiana kierunku pęknięcia powoduje zwiększenie pola jego powierzchni, konieczne jest zwiększanie energii wymaganej do dalszej propagacji tego pęknięcia. Rozmiar cząstek również odgrywa ważną rolę w uginaniu pęknięcia, większe cząstki mogą łatwiej odchylić kierunek pęknięcia niż mniejsze [278].

### **Rozwidlanie pęknięć**

Rozwidlanie pęknięć jest wyraźnie widocznym efektem, w którym główne pęknięcie dzieli się lub rozgałęzia, na skutek czego badany materiał rozpada się na kilka części (Rys. 2.39). Mechanizm rozwidlenia przypomina makroskopowo ten, który występuje na wczesnym etapie złamania; w związku z tym dla tych efektów używane jest określenie „mikrorozwidlenie” [288]. Rozwidlanie (rozgałęzianie) pęknięć zwiększa pole powierzchni pęknięcia, stąd do dalszej propagacji konieczna jest kolejna porcja energii.



Rys. 2.39. Rozwidlenie pęknięć: a) widok ogólny, b) powiększenie ukazujące rozległe mikrorozwidlenie [288]

## **2.7. Podsumowanie**

Analiza literatury wskazuje, że zagadnienie umocnienia polimerów ciekłym kauczukiem jest znane i szeroko wykorzystywane w zastosowaniach technicznych (powłoki, kleje i kompozyty) [274]. Zastosowanie umocnienia gumą pozwala na podwyższenie odporności na pęknięcie żywic epoksydowych nawet 5-krotnie [249], jednocześnie obserwuje się obniżenie wartości modułu Younga nawet o 20% [266], co może być

korzystnym zjawiskiem ze względu na możliwość optymalizacji właściwości kompozytu w zależności od miejsca jego zastosowania.

Jak wspomniano wcześniej, modyfikacja światłutwardzalnych kompozytów stomatologicznych za pomocą ciekłego kauczuku pozostaje jednak nadal w sferze badań laboratoryjnych, przy czym wyniki tych badań dotyczą modyfikacji mieszanin żywic bez stosowania zbrojenia. Co więcej, w pracy [34] zastosowano terpolimer poli-(butadien-akrylonitryl-kwas akrylowy) (PBDM) zawierający wolny akrylonitryl, który stwarza możliwość działania rakotwórczego [258]. Jednakże uzyskane wyniki wskazują na pewien potencjał aplikacyjny w dziedzinie stomatologii [275]. Należy tu podkreślić preferowane w tym przypadku zastosowanie ciekłego kauczuku, gdyż wykorzystanie cząstek typu rdzeń-powłoka, korzystniejsze ze względu na łatwiejsze kontrolowanie struktury i morfologii, może przyczynić się do obniżenia innych pożądanych właściwości kompozytów stomatologicznych, typu odporności na ścieranie, czy właściwości estetycznych (przezierność, polerowalność).

Zastosowanie ciekłego kauczuku w postaci dwufunkcyjnego monomeru, zawierającego zarówno alifatyczny butadien, jak i metakrylan, pozwala na uzyskanie jednorodnej morfologii poprzez dobre wymieszanie (rozpuszczenie) z żywicami osnowy [34]. Dzięki obecności grup winylowych w zakończeniach metakrylanowych kauczuk taki jest również zdolny do reakcji z żywicami osnowy tworząc miękkie segmenty łańcucha polimerowego, odpowiedzialne za uzyskanie lepszej odporności na pęknięcie. Możliwe jest jednocześnie wyeliminowanie niekorzystnego, wolnego akrylonitrylu [289]. Obecność w osnowie kompozytu kauczuku o niskiej masie cząsteczkowej zmniejsza też lepkość układu, co pozwala na uzyskanie wyższego stopnia konwersji przy jednoczesnym zachowaniu lub wręcz zmniejszeniu skurczu polimeryzacyjnego. Dzięki zwiększeniu stopnia konwersji możliwe jest ponadto zmniejszenie ilości uwalnianych resztkowych monomerów z powodu procesów degradacji lub niepełnej polimeryzacji materiałów, a w konsekwencji uzyskanie mniejszej cytotoksyczności [215].

Z dokonanego przeglądu literatury wynika bardzo istotny, o bardzo znaczącym potencjale naukowym i aplikacyjnym problem badawczy, który podjęto w ramach niniejszej pracy. Dokonania w obszarze umocnienia żywic ciekłym kauczukiem, w tym umocnienia żywic osnowy kompozytów stomatologicznych, wskazują na wiele korzyści płynących z takiego działania. **Jednakże opisywane badania dotyczą układów żywica-kauczuk, bez obecności i oddziaływania zbrojenia. Dotychczas w literaturze nie opisywano kompozytów stomatologicznych modyfikowanych kauczukiem, ponadto brak jest również opisu mechanizmu umocnienia tak modyfikowanych kompozytów.**



### 3. Cel i program badań

Analiza stanu wiedzy wykazała, że obecnie stosowane kompozyty stomatologiczne do odbudowy i wypełnień wykazują niezadowalające właściwości mechaniczne, które ograniczają trwałość wypełnień i osiągnięcie sukcesu leczenia klinicznego. Problematyka trwałości wypełnień obejmuje przede wszystkim skurcz polimeryzacyjny, odporność na pękanie oraz podatność do degradacji hydrolitycznej wypełnienia w środowisku jamy ustnej. Materiały stosowane w stomatologii wykazywać powinny również korzystne właściwości biochemiczne związane z brakiem toksyczności i ograniczeniem tworzenia filmu bakteryjnego.

Na podstawie oceny stanu wiedzy, zrealizowanych badań wstępnych oraz przeprowadzonych analiz i rozważań sformułowano **два cele badawcze pracy**:

1. Opracowanie nowego kompozytu do odbudowy i wypełnień stomatologicznych, zarówno w postaci płynnej, jak i kondensowalnej (w postaci gęstej pasty), o ulepszonych właściwościach fizykochemicznych oraz zmniejszonym skurczu polimeryzacyjnym, poprzez zastosowanie modyfikacji osnowy polimerowej ciekłym kauczukiem.
2. Scharakteryzowanie właściwości fizykochemicznych i biologicznych kompozytów wytworzonych w wyniku modyfikacji osnowy w porównaniu do właściwości kompozytów bez modyfikacji.

**Celem naukowym** pracy była identyfikacja i opis mechanizmów umocnienia kompozytów stomatologicznych w wyniku modyfikacji osnowy polimerowej ciekłym kauczukiem.

Osiągnięcie tych celów pozwoli na weryfikację postawionej tezy:

**Modyfikacja ciekłym kauczukiem (nie zawierającym wolnego akrylonitrylu) osnowy kompozytów stomatologicznych podwyższa ich odporność na pękanie, zmniejsza skurcz polimeryzacyjny oraz ogranicza cytotoksyczność.**

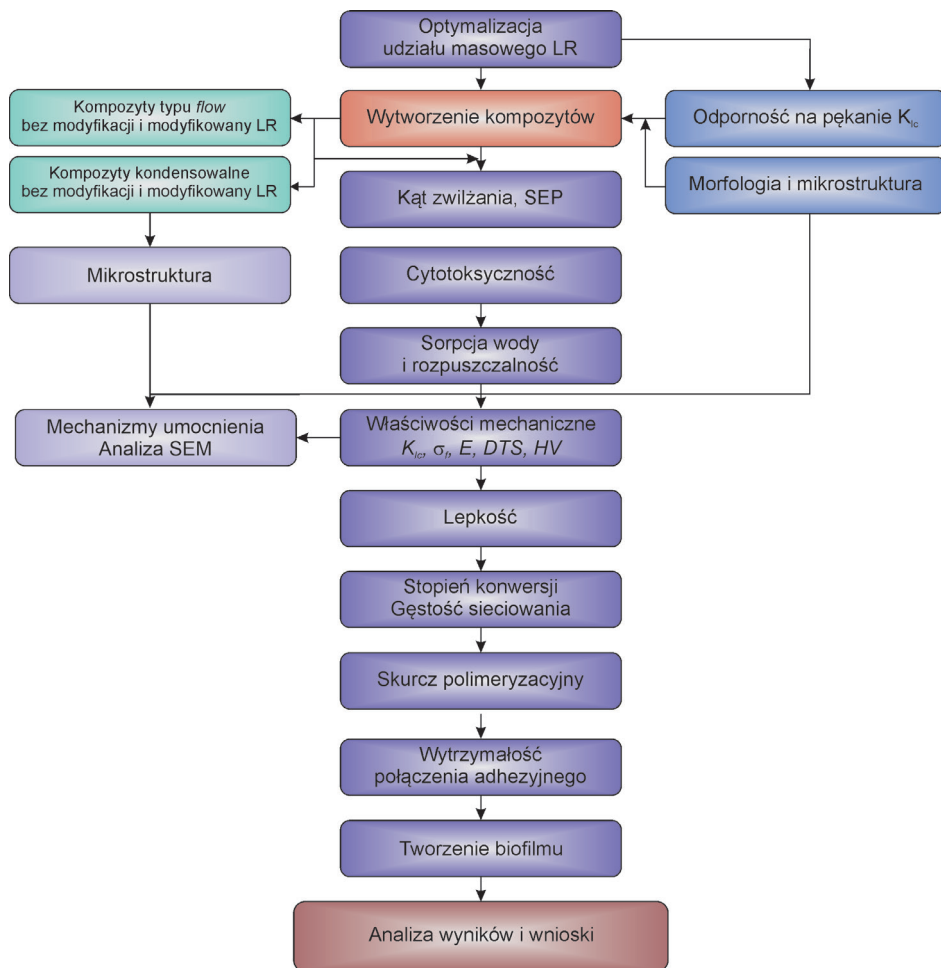
Na podstawie sformułowanych celów opracowano program i zakres badań (Rys. 3.1), uwzględniający następujące etapy:

- dobór optymalnego udziału masowego ciekłego kauczuku, jako modyfikatora osnowy kompozytów stomatologicznych na podstawie badań właściwości fizykochemicznych;
- ocena zmian morfologii i struktury żywicy modyfikowanej ciekłym kauczukiem na skutek procesu polimeryzacji;
- ocena właściwości fizykochemicznych wytworzonych kompozytów stomatologicznych, zarówno płynnych jak i kondensowalnych, z osnową modyfikowaną ciekłym kauczukiem w odniesieniu do kompozytów bez modyfikacji;
- analiza mechanizmów umocnienia kompozytów ze zmodyfikowaną osnową.

Na podstawie analizy stanu wiedzy w zakresie materiałów kompozytowych dla stomatologii oraz wykonanych badań wstępnych zdecydowano, że zastosowany będzie komercyjny kompozyt typu *flow* (*Flow-Art*, Arkona) oraz kondensowalny (*Boston*,



Arkona). Materiały te można zaliczyć do grupy kompozytów hybrydowych o małej wielkości cząstek (do 2  $\mu\text{m}$ ). Wybór materiałów wynika z uniwersalności ich stosowania oraz dobrych właściwości użytkowych.



Rys. 3.1. Schemat programu badań

Przeprowadzone badania wstępne, skorelowane z danymi publikowanymi w literaturze [34,35,267] wykazały, że istotną kwestią jest optymalizacja zawartości modyfikatora w postaci ciekłego kauczuku. Jak wykazują liczne prace, dotyczące umocnienia polimerów, ilość kauczuku ma istotny wpływ zarówno na odporność na pękanie jak i inne właściwości mechaniczne i użytkowe, takie jak: stabilność mieszaniny w czasie, wzajemna rozpuszczalność składników osnowy oraz lepkość, będąca podstawą uzyskania optymalnego wypełnienia ubytku, adhezji do tkanek zęba i poręczności operacyjnej kompozytu.

Niezbędnym aspektem prowadzonych prac jest ocena morfologii składników mieszaniny oraz ocena zmian zachodzących w trakcie procesu polimeryzacji. Opublikowane w literaturze dane [247,290,291] wskazują na różne zachowania takich mieszanin, z tworzeniem odrębnych faz w trakcie polimeryzacji, jak również wykazujące brak obecności drugiej fazy. Publikacje te dotyczyły głównie układów opartych na żywicy epoksydowej. Jedyna praca [34] dotycząca mieszaniny żywic BisGMA i TEGDMA modyfikowanej terpolimerem poli(butadien-akrylonitryl-kwas akrylowy) wskazuje, że kopolimeracja kauczuku z żywicą podstawową, na skutek obecności w kauczuku grup metakrylanowych, przebiega bez rozdzielania faz. Inne prace wskazują na słabą mieszalność elastomerów z żywicą typu BisGMA [35]. Koniecznym jest zatem wyjaśnienie aspektów strukturalnych dla nie opisanego dotychczas układu mieszaniny żywic (BisGMA, UDMA, TEGDMA i BisEMA) z syntetycznym kauczukiem polibutadienowym.

Cytotoksyczność kompozytów stomatologicznych jest niezwykle istotną kwestią, zwłaszcza w przypadku wprowadzania na rynek nowych, nieznanych materiałów czy komponentów. Toksyczność kompozytów stomatologicznych przypisywana jest uwalnianiu resztkowych monomerów w wyniku procesów degradacji lub niepełnej polimeryzacji materiałów. Z polimeryzowanych kompozytów dentystycznych wyekstrahowano ponad 30 różnych związków, a wśród nich wykryto główne monomery, komonomery, różne dodatki i produkty reakcji [216,217], które zostały zidentyfikowane jako cytotoksyczne [218]. Zaproponowana w pracy modyfikacja może zmienić biologiczne i fizykochemiczne właściwości powstałych materiałów, stąd podjęte badania miały na celu dać jednoznaczną odpowiedź co do cytotoksyczności nowych kompozytów.

Kolejnym istotnym aspektem podjętym w pracy, a oddziałującym na właściwości mechaniczne i manipulacyjne są lepkość i stopień konwersji. Lepkość kompozytów stomatologicznych determinuje właściwości manipulacyjne kompozytów oraz ich zdolność do przylegania do struktury zęba. Stopień konwersji ma duży wpływ zarówno na właściwości mechaniczne jak i cytotoksyczność poprzez utworzenie silnej sieci wiązań i zminimalizowanie ilości nieprzereagowanych monomerów. Obecność ciepłego kauczuku powoduje spadek lepkości, co ułatwia ruch monomerów podczas polimeryzacji i wzrost stopnia polimeryzacji. Ta część pracy miała za zadanie określenie wpływu modyfikacji na zmiany określonych wyżej właściwości fizykochemicznych.

Aby kompozyt stomatologiczny mógł być dopuszczony do stosowania, musi spełnić wymagania zawarte w normie ISO 4049. Wymagania te dotyczą, oprócz właściwości mechanicznych, również chłonności wody i rozpuszczalności. Dane literaturowe [34] wskazują, że dodatek ciepłego kauczuku do żywic typu BisGMA powoduje obniżoną sorpcję wody. Jest to o tyle istotny czynnik, że zaobserwowano zmniejszenie udarności żywic po ekspozycji na środowisko wodne [36].

Dane literaturowe donoszą o korzystnym oddziaływaniu na skurcz polimeryzacyjny żywic modyfikowanych elastomerami [109,292]. Zagadnienie to było rozpatrywane w kolejnej części niniejszej pracy, jednakże uwzględniając kompozyt jako kompletny

układ mieszaniny żywicy i zbrojenia. Do określenia skurczu polimeryzacyjnego zastosowano własną metodykę opartą o mikrotomografię komputerową i analizę obrazu.

Następnym, najszerszym etapem przeprowadzonych badań było określenie zmian właściwości mechanicznych na skutek modyfikacji osnowy kompozytów stomatologicznych ciekłym kauczukiem. Program badań obejmował wyznaczenie odporności na pękanie ( $K_{Ic}$ ), wytrzymałości na zginanie, modułu Younga przy zginaniu, wytrzymałości średnicowej ( $DTS$ ) i pomiary mikrotwardości. Ocenie podlegały materiały po 24 godzinach inkubacji w wodzie destylowanej o temperaturze 37°C, zgodnie z zaleceniami normy ISO 4049. Istotnym etapem badań nad doświadczalnymi kompozytami stomatologicznymi była również analiza procesów zniszczenia oraz określenie mechanizmów umocnienia, wykonana przy zastosowaniu mikroskopii SEM. Aspekty te odpowiedzialne są za sukces leczenia klinicznego, podobnie jak szczelność brzeżna, która determinowana jest przez wytrzymałość połączenia adhezyjnego wypełnienia do tkanek zęba.

Wiadomym jest, że zwilżalność i energia powierzchniowa może wpływać na tworzenie biofilmu [293]. Ponadto niektóre komponenty dentystyczne mogą zwiększać tworzenie się biofilmu bakteryjnego, co może prowadzić do demineralizacji szkliwa [294–296], a nawet zapalenia dziąseł [297]. Temu zagadnieniu poświęcono ostatnią część badań.

## 4. Przedmiot i metodyka badań

Różnorodność prac stomatologicznych wymusza stosowanie materiałów o różnej lepkości. Dlatego też badaniom poddano dwie grupy kompozytów stomatologicznych: typu *flow* oraz kompozyty kondensowalne. Jako materiały kontrolne wykorzystano komercyjne kompozyty stomatologiczne *Flow-Art* (typu *flow*) i *Boston* (kondensowalny) produkowane przez Arkona Laboratorium Farmakologii Stomatologicznej w Nasutowie.

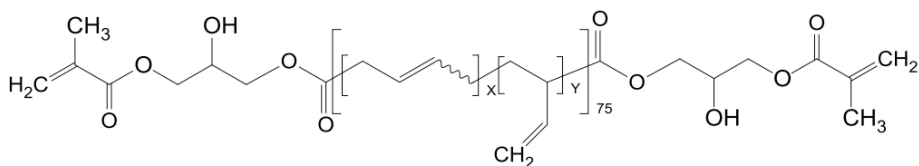
Materiał *Flow-Art* jest mikrohybrydowym kompozytem złożonym z dimetakrylanowej osnowy organicznej (BisGMA, UDMA, TEGDMA, EBADMA), zawierającej zbrojenie nieorganiczne w ilości ok. 60% wag. (szkło barowo-glinowo-krzemowe, krzemionkę pirogeniczną) oraz substancje dodatkowe (fotoinicjator, koinicjator, inhibitor, stabilizatory, pigmenty). Główne zastosowania tego materiału to: ubytki klas I do V wg Black'a oraz ubytki małe lub płytkie, szybkie wypełnienie ubytku przed końcowym wymodelowaniem powierzchni żujących kompozytami stałymi, pierwsza warstwa w ubytkach, w których występuje ograniczony dostęp np. bardzo głębokie ubytki II klasy, okolice brzegów formówek, wypełnienia ubytków typu tunelowego itp., wypełnienia ubytków opracowanych metodą abrazji powietrznej, blokowanie podcieni, tymczasowe szynowanie zębów (wargowe, językowe lub podniebienne), bezpośrednio wykonywane utrzymywanie przestrzeni międzyzębowych, pomocniczo przy bezpośrednim wykonywaniu prac typu onlay i inlay [63].

Materiał *Boston* jest mikrohybrydowym kompozytem światłoutwardzalnym, jego osnowę stanowi ta sama mieszanina żywic co w przypadku *Flow-Art*, jednakże wykorzystano tu inne proporcje składników, dzięki czemu żywica ta ma niższą lepkość w porównaniu do żywicy kompozytu *Flow-Art*, a dzięki temu jest zoptymalizowana do wytwarzania kompozytu kondensowalnego (o wyższym udziale zbrojenia). Zbrojenie kompozytu *Boston* stanowi szkło barowo-glinowo-krzemowe i krzemionka pirogeniczna w ilości 78% wagowo. Skład materiału uzupełniają substancje dodatkowe (fotoinicjator, koinicjator, inhibitor, stabilizatory i pigmenty). Kompozyt charakteryzuje się wytrzymałością na zginanie na poziomie, nawet 160 MPa, a stosowany jest do wypełnień ubytków wszystkich klas, do wykonywania stałych uzupełnień protetycznych na podbudowie z włókien poliamidowych, polietylenowych i szklanych, prac typu inlay/onlay, tymczasowych koron i mostów, szyn stabilizujących zęby, wkładów koronowo-korzeniowych oraz do napraw kompozytowych i akrylowych koron i mostów [64].

**Ze względu na konieczność zachowania poufności nie podano dokładnego składu ww. materiałów komercyjnych.**

Materiał badawczy stanowiły analogiczne kompozyty (typu *flow* i kondensowalny), w których dokonano modyfikacji żywicy osnowy ciekłym kauczukiem. Wykorzystano syntetyczny kauczuk polibutadienowy Hypro 2000X168LC (CAS 68649-04-7; CVC Thermoset Specialties, USA) z winylowymi zakończeniami łańcucha (Rys. 4.1) [289]. W celu wyeliminowania potencjalnego działania rakotwórczego [258] zastosowano kauczuk nie zawierający wolnego kwasu akrylonitrylowego. Kauczuk charakteryzuje

się ponadto stosunkowo jasną barwą (4 w skali Gardnera), co nie wpływa na odcień produktu finalnego.



$$X=0.82 \quad y=0.18$$

Rys. 4.1. Wzór strukturalny kauczuku, zastosowanego do modyfikacji badanych materiałów [289]

Typowe właściwości kauczuku Hypro 2000X168LC są następujące [289]:

- lepkość (27°C): 100 Pa·s;
- funkcjonalność: 1,9;
- masa cząsteczkowa: 4 450;
- ciężar właściwy: 0,929 g/cm<sup>3</sup>;
- temperatura zeszklenia: -80°C.

#### 4.1. Mieszalność i optymalizacja ilości kauczuku

Dane literaturowe [255–257] wskazują na uzyskanie wzrostu odporności na pękanie żywicy przy zawartości ciekłego kauczuku w zakresie 5–15% wag. Badania umocnienia żywic kauczukiem przeprowadzone w niniejszej pracy obejmowały zakres zawartości ciekłego kauczuku od 0 do 20% wagowo (co 5%).

Kerby i in. [34] twierdzili, że zastosowany przez nich kauczuk wykazuje rozpuszczalność w systemach żywiczych na bazie BisGMA, dzięki zakończeniom łańcucha grupami karboksylowymi (CTBN). W niniejszej pracy zastosowano kauczuk Hypro 2000X168LC z zakończeniami winylowymi, który, według danych producenta, jest mieszalny z systemami żywiczymi, a po utwardzeniu tworzy elastomerowe domeny [289].

Do badań mieszalności wykorzystano blendy żywic stosowanych w komercyjnych materiałach *Flow-Art* i *Boston*, zawierające pakiet składników dodatkowych (inicjator, stabilizator, inhibitor). Zastosowano następujące oznaczenia żywic:

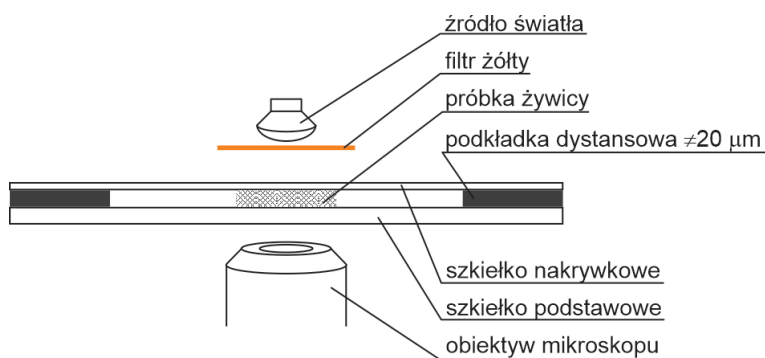
- żywica F – oznaczająca żywicę stosowaną w kompozycie *Flow-Art*, oraz
- żywica B stosowana w kompozycie *Boston*.

Lepkości tych żywic, wyznaczone w temperaturze 23°C wynosiły 12 Pa·s dla żywicy F i 7 Pa·s dla żywicy B.

Porcje żywic były mieszane mechanicznie z kauczukiem w ustalonych proporcjach wagowych. Ponieważ badania wstępne wykazały różną mieszalność obydwu rodzajów żywic z kauczukiem w ilości 5% wag., wykonano również ocenę mieszalności/rozpuszczalności kauczuku w mieszaninie żywic przy stężeniach kauczuku 1–4% wagowo.

W celu uzyskania dobrego wymieszania oraz wyeliminowania obecności pęcherzy powietrza mieszanie odbywało się w temperaturze 50°C (wzrost efektywności mieszania w wyniku obniżenia lepkości), a następnie odpowietrzano mieszaninę przy podciśnieniu 0,05 MPa. Powyższe operacje wykonywano w zaciemnionym pomieszczeniu, zabezpieczając materiał przed rozpoczęciem procesu polimeryzacji.

Ocenę mieszalności i stabilności czasowej wykonano na mikroskopie świetlnym (MA200, Nikon). Próbki nanoszono na mikroskopowe szkiełko podstawowe, na brzegach którego umieszczono elementy dystansowe, aby zapewnić grubość warstwy żywicy na poziomie 20  $\mu\text{m}$ . Po przykryciu szkiełka z naniesioną próbką szkiełkiem nakrywkowym, uzyskano pożądaną grubość preparatu (Rys. 4.2). Obserwacje prowadzono z wykorzystaniem zewnętrznego oświetlacza emitującego światło żółte. Bezpośrednio po wymieszaniu żywicy z kauczukiem naniesiono kroplę materiału na szkiełko i wykonano pierwsze fotografie. Kolejne fotografie wykonano po 1 i po 24 godzinach, zabezpieczając materiał przed spolimeryzowaniem. Ostatnie fotografie wykonano po polimeryzacji.



Rys. 4.2. Schemat przygotowania badań mikroskopii optycznej

Optymalizację ilości ciekłego kauczuku wykonano w oparciu o wyniki badań odporności na pękanie oraz modułu Younga (których metodyki opisano szczegółowo w rozdz. 4.8) jak również w oparciu o ocenę morfologii i struktury żywic na podstawie mikroskopii świetlnej (MA200, Nikon) i skaningowej (Nova NanoSEM 450, FEI).

W celu przygotowania próbek wykonano płytki modelowe, zawierające po 3 modele próbek każda. Jedna z nich była przeznaczona do wykonania próbek do badania odporności na pękanie, modele próbek miały wymiary 2,2x2,2x15 mm i zawierały model karbu o głębokości 1 mm i kącie 90°, natomiast modele próbek na drugiej płytce przeznaczone były do badań wytrzymałościowych, i miały wymiary zgodne z ISO 4049, tj. 2x2x25 mm. Płytki zamodelowano w oprogramowaniu Solid Edge i wykonano na obrabiarce sterowanej numerycznie wykorzystując stop aluminium gatunku EN-AW 2024.

Do wykonania właściwej formy do wytwarzania próbek (Rys. 4.3) wykorzystano dwuskładnikowy silikon odlewniczy serii Siliform (Dreve Dentamid), w którego skład wchodzi guma silikonowa siarkowana RTV-2 oraz czynnik wiążący. Silikon Siliform charakteryzuje się wysokim stopniem dokładności w reprodukcji, wysoką stabilnością wymiarową w czasie, natomiast skurcz wynosi 0,3%, co gwarantowało uzyskanie pożądaných wymiarów próbek.



Rys. 4.3. Formy oraz wytworzone próbki

W dalszej kolejności wytworzono próbki do badań. Żywice oraz mieszaniny żywic z kauczukiem, zalewano do form, przykrywano powierzchnię folią typu *Mylar* i polimeryzowano lampą LED o intensywności strumienia światła  $1350 \text{ mW/cm}^2$ , stosując zalecenia polimeryzacji zawarte w normie ISO 4049. Po wytworzeniu próbki były przechowywane przez 24 godziny w wodzie destylowanej o temperaturze  $37^\circ\text{C}$  do momentu badania.

Do oceny próbek po badaniu odporności na pęknięcie wykorzystano mikroskopię SEM (Nova NanoSEM 450, FEI oraz Phenom ProX, Thermo Fisher Scientific). Obserwacje wykonano w niskiej próżni.

## 4.2. Wytworzenie i oznaczenia kompozytów

Wytworzenie modyfikowanych kompozytów wykonane zostało zgodnie z współautorskim opisem patentowym [275], gdzie mieszaninę żywic osnowy (BisGMA, UDMA, TEGDMA oraz EBADMA) miesza się wstępnie z ciekłym kauczukiem, a następnie wprowadza się pierwszą porcję fazy ceramicznej w celu zdyspergowania kauczuku i uzyskania jego homogenicznej dystrybucji w objętości osnowy. W dalszej kolejności do mieszalnika wprowadza się drugą porcję wypełniaczy (faza ceramiczna i dodatki).

Utwardzanie wszystkich kompozytów prowadzone jest w wyniku wolnorodnikowej polimeryzacji połączonej z sieciowaniem, aktywowanej światłem widzialnym z zakresu niebieskiego (400–500 nm).

Wszystkie kompozyty wykorzystane w badaniach wytworzyła firma Arkona Laboratorium Farmakologii Stomatologicznej w tej samej serii produkcyjnej, wykorzystując mieszalnik własnej konstrukcji.

Próbki do badań zostały oznaczone zgodnie ze schematem zamieszczonym w tabeli 4.1.

Tab. 4.1. Oznaczenia próbek badanych materiałów

Material	Oznaczenie materiału
Kompozyt Flow-Art	F
Kompozyt Flow-Art modyfikowany ciekłym kauczukiem	FM
Kompozyt Boston	B
Kompozyt Boston modyfikowany ciekłym kauczukiem	BM

### 4.3. Badania mikrostrukturalne

Mikrostrukturę kompozytów oceniano z zastosowaniem mikroskopii skaningowej (Nova NanoSEM 450, FEI) w niskiej próżni z wykorzystaniem detektora BSE. Do badań mikrostrukturalnych wykorzystano również mikroskopię świetlną (MA200, Nikon) ze zmodyfikowanym układem oświetlenia (światło przechodzące).

### 4.4. Ocena cytotoksyczności

Ocenę cytotoksyczności wykonano zgodnie z normą ISO 10993–5. Eksperyment z wykorzystaniem hodowli komórek *in vitro* przeprowadzono przy użyciu prawidłowej linii komórkowej ludzkich fibroblastów skóry (BJ, ATCC). Fibroblasty skóry są rekomendowaną linią do oceny cytotoksyczności bez względu na przeznaczenie biomateriału, zgodnie z zaleceniami ww. normy. Komórki BJ utrzymywano w pożywce EMEM (standardy ATCC-LGC) z dodatkiem 10% płodowej surowicy bydlęcej (FBS, Pan-Biotech), 100 U/ml penicyliny i 100 µg/ml streptomycyny (Sigma-Aldrich Chemicals). Komórki hodowano w inkubatorze w temperaturze 37°C w wilgotnej atmosferze zawierającej 5% CO<sub>2</sub> i 95% powietrza. Cytotoksyczność materiałów wobec komórek eukariotycznych oceniono metodą pośrednią, stosując płynne ekstrakty z badanych próbek. Procedurę ekstrakcji oraz test cytotoksyczności przeprowadzono zgodnie z normą ISO 10993–5 [298,299]. Badane materiały umieszczono w pełnej pożywce hodowlanej i inkubowano w temp. 37°C przez 24 godziny. Stosunek między powierzchnią materiału a objętością ekstraktu wynosił ok. 1,25 cm<sup>2</sup>/ml. Pożywka hodowlana inkubowana w temp. 37°C przez 24 godziny bez badanych próbek służyła jako negatywna kontrola cytotoksyczności (100% żywotność komórek). Aby ocenić cytotoksyczność



materiałów, komórki BJ wysiano do dołek w 96-dółkowych płytkach w 100  $\mu\text{l}$  pełnej pożywki hodowlanej (EMEM) w stężeniu  $10^5$  komórek/ml ( $10^4$  komórek/dołek). Po 24-godzinnej inkubacji komórek w temp.  $37^\circ\text{C}$ , pożywkę zastąpiono 100  $\mu\text{l}$  ekstraktów z materiałów. Fibroblasty linii BJ były ekspozowane na działanie ekstraktów przez czas 24 i 48 godzin, a następnie żywotność komórek oceniano za pomocą kolorymetrycznego testu MTT, zgodnie z metodyką zawartą w pracy [299]. Eksperyment przeprowadzono w 3 niezależnych powtórzeniach. Żywotność komórek (%) określono na podstawie uzyskanych wartości absorbancji i wyrażono jako procent absorbancji uzyskany dla komórek kontrolnych, dla których żywotność przyjęto jako 100%. Zgodnie z zaleceniami normy ISO 10993–5, 100% ekstrakt materiału medycznego, który nie zmniejsza żywotności komórek o więcej niż 30%, należy uznać za nietoksyczny.

Dodatkowo cytotoksyczność próbek została oceniona jakościowo za pomocą barwienia fluorescencyjnego komórek żywych i martwych przy użyciu zestawu *Live/Dead* (Sigma-Aldrich Chemicals). Po 48-godzinnej ekspozycji na ekstrakty z badanych materiałów, komórki BJ wybarwiono kalceiną-AM (zielona fluorescencja żywych komórek) i jodkiem propidyny (czerwona fluorescencja martwych komórek) i przeprowadzono obserwację z wykorzystaniem fluorescencyjnego mikroskopu konfokalnego, stosując dwuwymiarową technikę skanowania (Olympus Fluoview FV1000).

Badania cytotoksyczności wykonano przy współpracy z Uniwersytetem Medycznym w Lublinie.

#### 4.5. Topografia powierzchni

Ocenę topografii powierzchni wykonano z zastosowaniem mikroskopii sił atomowych (AFM), wykorzystując mikroskop MultiMode 8 (Bruker). Do oceny mikrochropowatości powierzchni przyjęto następujące parametry:  $S_a$  – średnia arytmetyczną odległości od średniej wysokości chropowatości  $Z_j$  dla wszystkich punktów, oraz  $S_q$  – średnie odchylenie standardowe wysokości chropowatości. Wykonano po 5 oznaczeń dla każdej badanej próbki.

#### 4.6. Kąt zwilżania i swobodna energia powierzchniowa

Pomiar kąta zwilżania  $\Theta$  i swobodnej energii powierzchniowej (SEP)  $\gamma_s$  zrealizowano na goniometrze DSA30 (Kruss) wykorzystując wodę o bardzo wysokiej jakości (UHQ, PureLab, Vivendi Water) i diiodometan (Sigma Aldrich), jako odpowiednio ciecz polarną i niepolarną. Ciecze dozowano w ilości 4  $\mu\text{l}$  (woda) i 1,5  $\mu\text{l}$  (diiodometan). Mniejsza objętość diiodometanu wynikała ze stosunkowo dużej powierzchni zajmowanej przez kroplę w stosunku do powierzchni próbki. Próbki badano 24 godziny po polimeryzacji (przechowywane na sucho), jak również po 24 godzinach inkubacji w wodzie destylowanej, jako symulacji środowiska jamy ustnej w celu oceny zmian właściwości powierzchni pod wpływem środowiska wodnego.

Przeprowadzone badania miały na celu wykazanie wpływu modyfikacji kauczukiem oraz inkubacji w wodzie na wartości kąta zwilżania oraz swobodnej energii powierzchniowej.

Swobodną energię powierzchniową oraz jej składowe, polarną  $\gamma_s^P$  i dyspersyjną  $\gamma_s^D$ , określono na podstawie metody Owensa-Wendta (znanej również jako Owensa-Wendta-Rabela-Kaelble'a, OWRK). Całkowitą energię powierzchniową  $\gamma_s$  obliczono rozwiązując układ równań, osobno dla każdej cieczy, zgodnie ze szczegółami opisanymi w pracy [300]:

$$\begin{cases} \gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cdot \cos \theta \\ \gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - 2 \left( \sqrt{\gamma_s^D \cdot \gamma_L^D} + \sqrt{\gamma_s^P \cdot \gamma_L^P} \right) \end{cases} \quad (4.1)$$

gdzie:  $\theta$  – kąt zwilżania powierzchni,  $\gamma_{SL}$  – energia powierzchniowa na granicy faz ciało stałe – ciecz,  $\gamma_L$  – swobodna energia powierzchniowa cieczy pomiarowej,  $\gamma_L^D$  – składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej cieczy pomiarowej,  $\gamma_L^P$  – składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej cieczy pomiarowej.

Wartości swobodnej energii powierzchniowej oraz jej składowych dla wody i dijdometanu przyjęto na podstawie danych literaturowych [301] i zamieszczono w tabeli 4.2.

Tab. 4.2. Wartości swobodnej energii powierzchniowej oraz jej składowych dla stosowanych cieczy pomiarowych, na podstawie [301]

Ciecz	$\gamma_L$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_L^D$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_L^P$ [mJ/m <sup>2</sup> ]
woda destylowana	72,8	21,8	51,0
dijdometan	50,8	48,5	2,3

Dla każdego rodzaju materiału przygotowano cztery próbki, a na każdej z nich wykonano co najmniej pięć pomiarów ( $N > 20$ ).

#### 4.7. Ocena sorpcji wody i rozpuszczalności badanych materiałów

Obecność fazy elastomerowej w osnowie kompozytu może przyczynić się do zmniejszenia sorpcji wody i zachowania hydrofobowego, co może mieć wpływ na zwilżalność i energię powierzchniową a w konsekwencji tworzenie filmu bakteryjnego.

Do oceny chłonności wody i rozpuszczalności przygotowano po 10 próbek każdego materiału. Próbki miały kształt dysków o średnicy 15 mm i grubości 1 mm, zgodnie z ISO 4049. Polimeryzację przeprowadzono również zgodnie z ww. normą, stosując takie przemieszczanie światłowodu lampy, aby pokryć światłem całą powierzchnię próbki. Czas polimeryzacji każdego miejsca wynosił 20 sekund.

Pomiary przeprowadzono w 3 etapach, wyznaczając masy  $m_1$  do  $m_3$ :

- suszenie próbek w suszarce laboratoryjnej o temperaturze  $(37\pm 1)^\circ\text{C}$ , do stałej masy  $m_1$ ;
- inkubacja w wodzie destylowanej o temperaturze  $(37\pm 1)^\circ\text{C}$  w czasie 7 dni,  $m_2$ ;
- suszenie próbek w suszarce laboratoryjnej o temperaturze  $(37\pm 1)^\circ\text{C}$ , do stałej masy  $m_3$ .

Pomiary masy wykonano na wadze laboratoryjnej WAS 220/X (Radwag) z dokładnością 0,1 mg. Po pomiarach wielkości geometrycznych próbek i obliczeniu ich objętości  $V$ , wyznaczono sorpcję wody  $W_{sp}$ :

$$W_{sp} = \frac{m_2 - m_3}{V} \quad (4.2)$$

Rozpuszczalność materiałów  $W_{sl}$ , wyznaczono z równania:

$$W_{sl} = \frac{m_1 - m_3}{V} \quad (4.3)$$

Z testu chłonności wody i rozpuszczalności wyznaczono również charakterystyki obrazujące dynamikę wchłaniania wody oraz dynamikę suszenia. Badania te zrealizowano poprzez pomiary masy co 24 godziny, zarówno w 2 jak i 3 etapie badań (inkubacja w wodzie i następne suszenie). Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono pozorne współczynniki dyfuzji wody  $D_a$  [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ], zarówno w procesie sorpcji jak i desorpcji.

Przenikanie substancji przez materiały polimerowe jest połączeniem dwóch powiązanych ze sobą procesów, rozpuszczania i dyfuzji. Rozpuszczanie jest procesem absorpcji substancji chemicznej w polimerze i zależy od powinowactwa (energii interakcji) polimeru do absorbowanych cząsteczek, dostępnej do absorpcji objętości oraz stężenia absorbowanej substancji. O granicznej ilości substancji, którą polimer może wchłonąć w danych warunkach decyduje rozpuszczalność. Dyfuzja to proces sterowany gradientem stężenia, w którym zaabsorbowane cząsteczki są transportowane w polimerze, a właściwości dyfuzyjne charakteryzowane są przez współczynniki dyfuzji.

Bazując na prawach dyfuzji Ficka i uwzględniając przypadek dyfuzji jednowymiarowej, równanie opisujące czasowy i przestrzenny rozkład stężenia wilgoci  $C(t)$  w odległości  $x$  od płaszczyzny środkowej ma postać:

$$\frac{C(t)}{C_s} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp\left[\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2}\right] \cos\left[\frac{(2n+1)\pi x}{2l}\right] \quad (4.4)$$

gdzie  $l$  jest połową grubości próbki.

Ponieważ jednak eksperymentalne określenie punktowego stężenia wilgoci jest trudne do zrealizowania, można zastosować przekształcenia w odniesieniu do współrzędnej  $x$ , aby uzyskać wyrażenie w kategoriach przyrostu masy w funkcji czasu:

$$\frac{C(t)}{C_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2}\right] \quad (4.5)$$

Zakładając jednowymiarowy proces dyfuzji Ficka równanie umożliwiające obliczenie pozornego współczynnika dyfuzji ( $D_a$ ), bez korekcji efektów krawędziowych, bazującego na pomiarach stężenia wilgoci w funkcji czasu  $C(t)$  oraz grubość próbki  $h$  [302] przyjmuje postać:

$$D_a = \frac{\pi}{16} \left[ \frac{h(C(t_2) - C(t_1))}{C_s(\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1})} \right] \quad (4.6)$$

gdzie:  $h$  – grubość próbki, [cm],  $C(t)$ ,  $C_s$  – odpowiednio, stężenie po czasie  $t$  oraz stężenie nasycenia, wyznaczane z zależności:

$$C(t) = \frac{m(t) - m_1}{m_1} \quad (4.7)$$

Punktem początkowym była próbka o masie  $m_1$  (próbka sucha dla  $t_1 = 0$ ), wówczas:

$$\frac{C(t_2)}{C_s} = \sqrt{D_a} \frac{4}{h\sqrt{\pi}} \sqrt{t_2} \quad (4.8)$$

stąd:

$$D_a = \frac{\pi}{16} \left[ \frac{hC(t_2)}{C_s\sqrt{t_2}} \right]^2 \quad (4.9)$$

Ponieważ wykres zależności  $C(t_2)/C_s$  w funkcji czasu  $t_2$  ma nachylenie proporcjonalne do współczynnika dyfuzji  $D_a$ , a w przypadku dyfuzji opisanej prawem Ficka wykres ten jest w przybliżeniu liniowy do  $C(t_2) \approx 0,7 \cdot C_s$  [303], obliczeń pozornego współczynnika dyfuzji  $D_a$  dokonano dla pierwszej doby, zarówno przy sorpcji jak i desorpcji wody.

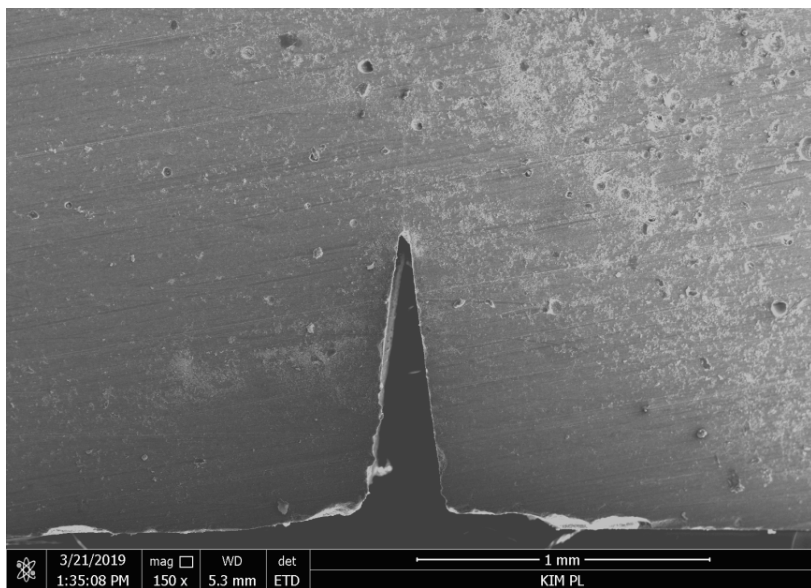
#### 4.8. Ocena właściwości mechanicznych

W ramach oceny właściwości mechanicznych materiałów wykonano badania odporności na pękanie  $K_{Ic}$ , modułu Younga  $E$ , wytrzymałości na zginanie  $\sigma_f$ , odkształcenia przy zniszczeniu  $\epsilon_f$ , średnicowej wytrzymałości na rozciąganie  $DTS$  i mikrotwardości.

**Odporność na pękanie**, mierzona jako wartość współczynnika intensywności naprężeń  $K_{Ic}$ , wyznaczono w oparciu o normę ASTM E 399–20 [304] wykorzystując próbki zginane z karbem. Zgodnie z ww. normą wymiary poprzeczne próbek powinny spełniać warunek  $1 \leq W/B \leq 4$ , gdzie  $W$  jest wysokością, natomiast  $B$  szerokością próbki. Ponadto, rozstaw podpór do zginania powinien wynosić  $L = 4 \cdot W$ . Głębokość karbu  $a$ , mierzona po pęknięciu próbki, powinna mieścić się w granicach  $a = (0,45-0,55)W$ . Kąt utworzony w wierzchołku karbu powinien być mniejszy niż  $90^\circ$ .

Kierując się danymi zawartymi w literaturze [304,305], ustalono następujące wymiary próbek: 15×2,2×2,2 mm (odpowiednio: długość, wysokość i szerokość), stąd rozstaw podpór  $L = 8,8$  mm. Karb wykonano poprzez umieszczenie ostrza o kącie  $17^\circ$  w foremce do polimeryzacji próbek (Rys. 4.4).

Próbki polimeryzowano zgodnie z zaleceniami zawartymi w normie ISO 4049, naświetlając każde miejsce przez 20 sekund tak, aby uzyskać pełne pokrycie próbki światłem i tak, aby każde miejsce było naświetlane co najmniej 20 sekund (zgodnie ze wskazaniami producenta kompozytu).



Rys. 4.4. Karb w próbce do badań odporności na pękanie [źródło: dane własne]

Badania wykonano na maszynie wytrzymałościowej Autograph AG-X Plus (Shimadzu) przy prędkości trawersy 0,5 mm/min, mierząc maksymalną siłę  $P$  przy pęknięciu próbki. Współczynnik odporności na pękanie  $K_{Ic}$  [MPa m<sup>1/2</sup>] wyznaczono z zależności [304,305]:

$$K_{Ic} = \frac{3\sqrt{\frac{a}{W}} \left[ 1,99 - \frac{a}{W} \left( 1 - \frac{a}{W} \right) \left( 2,15 - 3,93 \frac{a}{W} + 2,7 \left( \frac{a}{W} \right)^2 \right) \right] PL}{2 \left( 1 + 2 \frac{a}{W} \right) \left( 1 - \frac{a}{W} \right)^{\frac{3}{2}} BW^{\frac{3}{2}}} \quad (4.10)$$

Literatura podaje również inne równania pozwalające na wyznaczenie współczynnika odporności na pękanie [306], jednakże uzyskiwane za ich pomocą wyniki są bardzo zbliżone.

**Wytrzymałość na zginanie,  $\sigma_f$  [MPa]**, wykonano w teście trójpunktowego zginania, wykorzystując próbki o wymiarach 25×2×2 mm (odpowiednio: długość, wysokość i szerokość), natomiast rozstaw podpór  $L$  wynosił 20 mm, zgodnie z normą ISO 4049. Badania wykonano na maszynie wytrzymałościowej Autograph AG-X Plus (Shimadzu) przy prędkości trawersy 0,5 mm/min.

Wytrzymałość na zginanie obliczono ze wzoru:

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2BW^2} \quad (4.11)$$

**Moduł Younga,  $E$  [GPa]**, wyznaczony był z wykorzystaniem danych z testu wytrzymałości na zginanie. Obliczenia wartości modułu Younga przeprowadzono w oparciu o normę PN-EN ISO 178, zgodnie ze wzorem:

$$E = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}} \quad (4.12)$$

gdzie:  $\varepsilon_{f1} = 0,0005$ ,  $\varepsilon_{f2} = 0,0025$ ,  $\sigma_{f1}$  i  $\sigma_{f2}$  – wartości naprężeń, odpowiednio dla odkształcenia  $\varepsilon_{f1}$  i  $\varepsilon_{f2}$ .

**Odkształcenie przy zniszczeniu,  $\epsilon_f$** , również wyznaczono z testu zginania, zgodnie z normą ASTM D790, korzystając ze wzoru:

$$\epsilon_f = \frac{6\delta W}{L^2} \cdot 100 [\%] \quad (4.13)$$

gdzie:  $\delta$  jest wartością strzałki ugięcia przy zniszczeniu, [mm].

**Średnicowa wytrzymałość na rozciąganie ( $DTS$ )** wyznaczona była w teście ściskania próbki walcowej. Literatura [47] zaleca, aby średnica próbki cylindrycznej była dwukrotnie większa od jej długości. Zastosowano próbki o wymiarach: średnica 6 mm, wysokość 3 mm zgodnie z danymi zawartymi w pracach [188,189,307]. Badania wykonano na maszynie wytrzymałościowej Autograph AG-X Plus (Shimadzu) przy prędkości trawersy 1 mm/min. Wartość  $DTS$  wyznaczono z równania:

$$DTS = \frac{2P}{\pi Dh} \quad (4.14)$$

gdzie:  $D$  – średnica próbki [mm],  $h$  – wysokość próbki [mm].

Normy przedmiotowe nie określają wymaganej wartości  $DTS$ , jednakże Specyfikacja nr 27 Amerykańskiego Towarzystwa Dentystycznego [188] precyzuje minimalną wymaganą wartość  $DTS$  na poziomie 24 MPa.

W przypadkach powyższych właściwości mechanicznych wykonano po 10 pomiarów dla każdego materiału.

**Mikrotwardość** mierzona była metodą Vickersa na mikrotwardościomierzu FM-800 (Future-Tech) przy obciążeniu węgelnika siłą 0,24525 N i czasie działania obciążenia 25 sekund. Do pomiarów mikrotwardości przygotowano próbki w kształcie dysku o średnicy 15 mm i grubości 1 mm, naświetlając materiał zgodnie z wytycznymi zawartymi w normie ISO 4049 (20 sekund każdy obszar). Wykonano 15 powtórzeń pomiarów dla każdego materiału po stronie naświetlanej lampą polimeryzacyjną.

#### 4.9. Analiza SEM. Mechanizmy umocnienia

Po badaniach mechanicznych próbki poddano obserwacjom z wykorzystaniem mikroskopu Nova NanoSEM 450 (FEI) oraz Phenom ProX (Thermo Fisher Scientific) w warunkach niskiej i wysokiej próżni. W warunkach niskiej próżni wykorzystywano detektor GAD (*Gaseous Analytical Detector*), który jest detektorem elektronów wstecznie rozproszonych, obrazujących różnice w składzie chemicznym. Do obserwacji w wysokiej próżni próbki pokrywano warstwą złota o grubości 10 nm w napyłarce Q150T ES (Quorum). Celem tych obserwacji było określenie morfologii i struktury kompozytów oraz mechanizmów pęknięcia i umocnienia.

#### 4.10. Lepkość

Pomiary lepkości przeprowadzono przy użyciu reometru Rotovisco RT20 (Haake) z wykorzystaniem równoległych dysków stalowych o średnicy 20 mm i wielkości szczeliny 0,2 mm i 1 mm, odpowiednio dla kompozytów typu *flow* i kompozytów kondensowalnych. Po zaniku naprężeń resztkowych po zbliżeniu płytek, do górnej płytki przyłożono sinusoidalnie zmienne naprężenie ścinające o częstotliwości  $\omega = 0,1-100$  rad/s. Rejestrowano wartość naprężeń ścinających  $\tau$  w funkcji częstotliwości  $\omega$ , które pozwoliły na obliczenie wartości lepkości dynamicznej  $\mu$  [Pa·s] z równania:

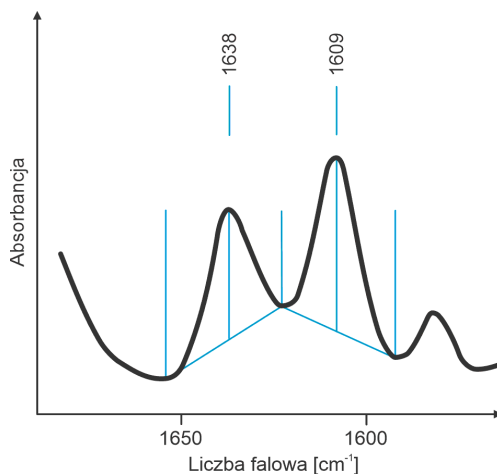
$$\mu = \frac{\tau}{\omega} \quad (4.15)$$

Temperatura pomiaru była kontrolowana termostatycznie i wynosiła 22°C. W każdym przypadku wykonano po pięć pomiarów.

#### 4.11. Stopień konwersji i gęstość sieciowania

Pomiary stopnia konwersji (DC) wykonano za pomocą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera z osłabionym całkowitym odbiciem (FTIR-ATR). Widma FTIR-ATR zebrano za pomocą mikroskopu Hyperion 3000 wyposażonego w detektor MCT i obiektyw ATR z kryształem Ge, przyłączonym do spektrofotometru IR Vertex 70 (Bruker). Widma rejestrowano w zakresie 4000–670  $\text{cm}^{-1}$  uśredniając 64 skany z rozdzielczością spektralną 4  $\text{cm}^{-1}$ . Stopień konwersji monomerów obliczono standardowymi metodami [308], oceniając zmiany stosunków pików absorpcji alifa-

tycznych do aromatycznych C=C ( $1636\text{ cm}^{-1}/1608\text{ cm}^{-1}$ ) w stanie przed i po polimeryzacji. Następnie widma analizowano za pomocą oprogramowania OPUS 7.0 (Bruker) w celu uzyskania wartości intensywności pasm  $1638\text{ cm}^{-1}$  i  $1609\text{ cm}^{-1}$  w stosunku do lokalnej linii bazowej [167,309], zgodnie z rysunkiem 4.5.



Rys. 4.5. Metodyka wyznaczania intensywności pasm

Wartość stopnia konwersji obliczono ze wzoru:

$$DC = \frac{1-R_{polim}}{R_0} \cdot 100 [\%] \quad (4.16)$$

gdzie:  $R_{polim}$  i  $R_0$  dotyczą stosunku intensywności pasm  $1638\text{ cm}^{-1}$  (alifatyczne C=C) i  $1609\text{ cm}^{-1}$  (aromatyczne C=C) wyliczonego odpowiednio dla spolimeryzowanej i niespolimeryzowanej próbki kompozytu z równania:

$$R = \frac{\text{wysokość pasma } 1635\text{ cm}^{-1}}{\text{wysokość pasma } 1609\text{ cm}^{-1}} \quad (4.17)$$

Wykonano po 10 pomiarów dla każdego materiału (zarówno dla próbek spolimeryzowanych jak i niespolimeryzowanych).

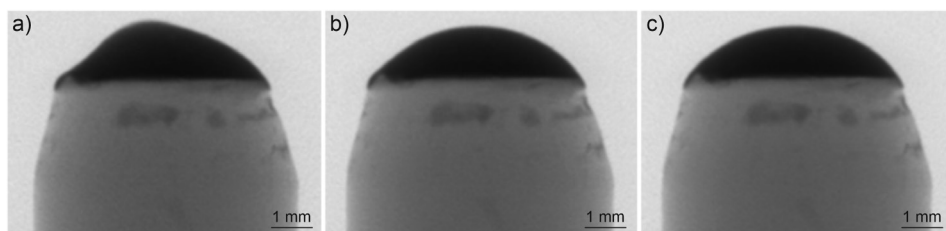
Gęstość sieciowania określono dla mieszanin żywic (bez ceramicznego zbrojenia), zgodnie z metodyką opisaną w pracy [290], przyjmując, że jest ona odwrotnie proporcjonalna do absorpcji rozpuszczalnika po zanurzeniu w etanolu [125]. Z żywic F i B oraz modyfikowanych żywic FM i BM wykonano próbki o średnicy 6 mm i grubości 3 mm. Próbki inkubowano przez 7 dni w wodzie destylowanej o temperaturze  $37^\circ\text{C}$ . Po wyjęciu z wody próbki osuszono i zważono na wadze WAS 220/X (Radwag) z dokładnością 0,1 mg. Następnie próbki zanurzono w 75% roztworze etanolu na 24 godziny, po czym osuszono je i ponownie zważono. Do oceny gęstości sieciowania przyjęto procentową zmianę masy żywic. Wykonano po 10 oznaczeń dla każdego materiału.



## 4.12. Skurcz polimeryzacyjny

Pomiary skurczu polimeryzacyjnego przeprowadzono autorską metodą wykorzystując mikrotomograf komputerowy Skyscan 1174 (Bruker microCT) [145,146]. Próbkę materiału nakładano na trzpień wykonany z PTFE o średnicy 5 mm. Górna powierzchnia trzpienia była umieszczona w osi optycznej tomografu, aby zminimalizować deformacje geometryczne. W trakcie skanu trzpień z materiałem obracał się w zakresie kąta półpełnego z krokiem 9°, wykonano 20 fotografii o rozdzielczości 1024x1024 pikseli (6,6 μm/piksel).

Po nałożeniu na trzpień porcji materiału konieczny był czas około 1–3 minut w celu uformowania się materiału pod wpływem grawitacji. Kompozyty typu *flow* dzięki niskiej lepkości uzyskiwały formę odcinka kuli już po ok 30 sekundach, natomiast kompozyty kondensowalne podgrzane do 40°C (w celu obniżenia ich lepkości) można było skanować po ok. 3 min (Rys. 4.6).



Rys. 4.6. Wygląd porcji materiału B na trzpieniu: a) bezpośrednio po nałożeniu, b) po 10 sekundach od nałożenia, c) po 3 minutach od nałożenia [źródło: badania własne]

W pierwszej kolejności wykonywano skan dla kompozytu nieutwardzonego, następnie próbkę polimeryzowano w czasie 20 sekund lampą LED o intensywności strumienia światła 1350 mW/cm<sup>2</sup> stosując stałą odległość lampy od materiału (Rys. 4.7), po czym wykonywano skan kompozytu utwardzonego (przy tych samych parametrach). Uzyskano 2 pakiety po 20 obrazów w odpowiadających sobie pozycjach.

Objętość próbki, jako bryły obrotowej, wyznaczyć można z zależności:

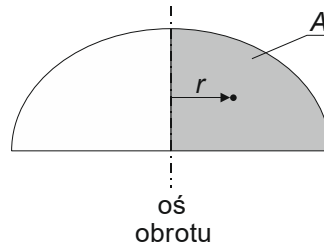
$$V = 2\pi rA \quad (4.18)$$

gdzie:  $A$  – połowa pola przekroju odcinka kuli (rozdzielonego przez oś obrotu) [mm<sup>2</sup>],  $r$  – promień obrotu [mm] (Rys. 4.8).

Promień obrotu  $r$  określono jako odległość środka ciężkości analizowanej figury od osi obrotu (Rys. 4.8). Pole powierzchni  $A$  oraz promień  $r$  mierzono wykorzystując analizę obrazu i oprogramowania CTAnalyser (Bruker microCT). Pomiary skurczu przeprowadzono dla 5 próbek każdego rodzaju materiału, a dla każdej próbki wykonano 20 pomiarów (20 par obrazów) ( $N = 100$ ).



Rys. 4.7. Polimeryzacja materiału w tomografie [źródło: badania własne]



Rys. 4.8. Zasada wyznaczania danych do obliczeń objętości

Objętościowy skurcz polimeryzacyjny obliczono z zależności:

$$S_v = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \cdot 100 [\%] \quad (4.19)$$

gdzie:  $V_1$  – początkowa objętość materiału, [mm<sup>3</sup>],  $V_2$  – objętość materiału po polimeryzacji, [mm<sup>3</sup>].

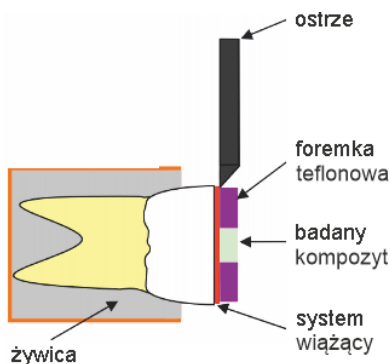
### 4.13. Wytrzymałość połączenia adhezyjnego do szkliwa i zębiny

Wytrzymałość połączenia adhezyjnego kompozytów do tkanek zęba (szkliwa i zębiny) wykonano w teście wytrzymałości na ścinanie, zgodnie z wytycznymi zawartymi w [310]. Zastosowano 20 ludzkich zębów trzonowych, bez próchnicy i wykonanych uzupełnień. Zęby zostały pocięte za pomocą piły z nasypem diamentowym przy niskiej prędkości obrotowej, aby odsłonić odpowiednie tkanki, przy czym stale utrzymywano

wilgotność zębów. Następnie oddzielone tkanki zębów zainkludowano w utwardzanej na zimno żywicy, tak aby odsłonić szkliwo lub zębinę. Po zainkludowaniu próbek ich powierzchnie były szlifowane papierem ściernym na nasypem SiC o ziarnistości 600. Natychmiast po szlifowaniu powierzchnię tkanki dokładnie opłukano, osuszono i wytrawiono Wytrawiaczem Stomatologicznym (Arkona). Szkliwo trawiono przez 30 sekund, a zębinę 15 sekund [54], po czym próbki dokładnie opłukano i wysuszono. W następnej kolejności nałożono system wiążący Masterbond (Arkona), który rozprowadzono cienką warstwą za pomocą mikropędzelka a następnie sprężonego powietrza, osuszono i utwardzono przez 10 sekund przy użyciu lampy LED (1350 mW/cm<sup>2</sup>). Na tak przygotowaną tkankę zęba nakładano formę wykonaną z PTFE o średnicy 15 mm i grubości 2 mm z centralnym otworem o średnicy  $d = 3$  mm, którą następnie wypełniono odpowiednim kompozytem, a następnie polimeryzowano przez 20 sekund. Próbki były następnie przechowywane w wodzie destylowanej o temperaturze 37°C przez 24 godziny. Pomiar siły tnącej  $P$  wykonano na maszynie wytrzymałościowej Autograph AG-X plus (Shimadzu) przy stałej prędkości trawersy 0,5 mm/min, stosując oprzyrządowanie wg rysunku 4.9. Wartość naprężenia ścinającego  $\tau$  [MPa] obliczono z zależności:

$$\tau = \frac{4P_{\max}}{\pi d^2} \quad (4.20)$$

Wykonano dziesięć pomiarów dla każdej tkanki i materiału. Wykonano również obrazowanie SEM miejsc uszkodzeń w celu określenia sposobu zniszczenia (adhezyjny, kohezyjny lub mieszany).



Rys. 4.9. Schemat pomiaru wytrzymałości połączenia adhezyjnego, na podstawie [310]

#### 4.14. Tworzenie biofilmu bakteryjnego

Ocenę tworzenia biofilmu bakteryjnego na powierzchni próbek kompozytów przeprowadzono przy użyciu zmodyfikowanej metody Yan Tu i wsp. [311]. Testy adhezji bakteryjnej przeprowadzono stosując szczepy *Streptococcus mutans* PCM 2502 i *Strepto-*

*coccus sanguinis* PCM2335 jako model pierwotnego kolonizatora w tworzeniu biofilmu na materiałach dentystrycznych. Przed rozpoczęciem eksperymentów bakterie hodowano osobno na agarze BHI (*Brain Heart Infusion*) (BioMaxima S.A.) w warunkach beztlenowych przez 48 godzin w 37°C. Następnie przygotowano inokulum bakteryjne w pożywce BHI (BioMaxima S.A.), aby uzyskać  $1,5 \cdot 10^8$  CFU/ml bakterii do testów.

Wysiewanie szczepów bakteryjnych w celu oceny tworzenia się biofilmu przeprowadzono na próbkach w postaci krążków o średnicy 12 mm i grubości 1 mm (N=3). Próbki sterylizowano przez zanurzenie w czasie 10 sekund w 70% etanolu i suszenie w temperaturze pokojowej. Suche próbki następnie przemyto dwukrotnie 200  $\mu$ l PBS, a następnie przeniesiono je do 12-dołkowych płytek polistyrenowych (CytoOne, USA). Każdy dołek z próbką następnie wypełniono 1000  $\mu$ l pożywki BHI. Dodatkowo drugą pulę próbek kompozytów zanurzono w 1000  $\mu$ l pożywki BHI z dodatkiem 0,25% sacharozy, jako cukru będącego główną pożywką dla bakterii próchnicznych, czyli jednocześnie odpowiedzialnego za tworzenie biofilmu. Do każdego dołka dodano 20  $\mu$ l inokulum bakterii ( $1,5 \cdot 10^8$  CFU/ml). W przypadku testu biofilmu jednogatunkowego były to bakterie *S. sanguinis* lub *S. mutans*. W teście biofilmu wielogatunkowego – z wykorzystaniem gatunków mieszanych – użyto 10  $\mu$ l *S. sanguinis* ( $1,5 \cdot 10^8$  CFU/ml) i 10  $\mu$ l *S. mutans* ( $1,5 \cdot 10^8$  CFU/ml). We wszystkich doświadczeniach uwzględniono kontrole sterylności (pożywka BHI lub BHI + sacharoza) oraz pozytywne kontrole wzrostu biofilmu (BHI lub BHI + sacharoza z inokulum bakteryjnym). Płytki inkubowano beztlenowo w temperaturze 37°C przez 48 godzin.

Po 48 godzinach inkubacji próbek ze szczepami bakteryjnymi pożywkę usunięto a dołki delikatnie przemyto dwukrotnie 200  $\mu$ l świeżej pożywki, co skutkowało pozostawieniem tylko bakterii przyczepionych do powierzchni. Komórki te następnie barwiono przez 10 minut w 1 ml 0,1% roztworu fioletu krystalicznego w temperaturze pokojowej. Krążki przeniesiono do świeżych dołków i przemyto dwukrotnie 500  $\mu$ l wyjałowionej wody, aby usunąć barwnik niezwiązany z bakteriami. Na koniec próbki przeniesiono pojedynczo na 15 minut do probówek zawierających 1000  $\mu$ l 20% kwasu octowego, aby umożliwić rozpuszczenie barwnika i zdyspergować biofilm za pomocą ultradźwięków (3 minuty). Tak otrzymany roztwór fioletu z kwasem octowym przeniesiono (po 200  $\mu$ l) na nową 96-dołkową płytkę w celu zmierzenia gęstości optycznej oraz dodatkowo próbek kontrolnych dodatnich i ujemnych (N = 5). Dla każdej grupy materiałów zastosowano ujemną próbkę kontrolną, która była jednocześnie kontrolą sterylności, którą stanowiły dołki polistyrenowe, zawierające odpowiednią pożywkę. Zastosowano ponadto kontrolę pozytywną wzrostu bakterii, którą stanowiły dołki polistyrenowe zawierające szczepy *S. mutans* lub *S. sanguinis* lub łącznie *S. mutans* z *S. sanguinis* z odpowiednią pożywką. Współczynnik tworzenia biofilmu określono względem wartości gęstości optycznej uzyskanej dla kontroli pozytywnej (100%). Testy przeprowadzono zgodnie ze wskazaniami zawartymi w pracach [312,313].

Dodatkowo zdolność bakterii do przeżycia i ich adhezję do powierzchni kompozytów określono za pomocą barwienia fluorescencyjnego zarówno dla żywych, jak

i martwych bakterii (Biotium, USA). Wykorzystano barwnik DMAO, który wiążąc się z kwasem nukleinowym barwi na zielono żywe komórki bakteryjne. Z kolei EthD-III to czerwony barwnik kwasu nukleinowego, który wybarwia martwe bakterie z uszkodzonymi błonami komórkowymi. Próbki po 48 godzinach inkubacji z zawiesinami bakteryjnymi badano z wykorzystaniem fluorescencji w mikroskopie konfokalnym.

W pierwszej kolejności usunięto pożywkę z dołków i delikatnie przemyto próbki kompozytów dwukrotnie 200  $\mu$ l pożywki BHI, aby usunąć luźno przylegające bakterie planktonowe. Następnie kompozyty przeniesiono do świeżych dołków dodając 200  $\mu$ l PBS z barwnikami (przygotowanymi przez zmieszanie 1  $\mu$ l DMAO z 1  $\mu$ l EthD-III w 8  $\mu$ l PBS). Porcję 3  $\mu$ l tak otrzymanego roztworu barwnika dodano do każdego dołka, w którym umieszczona była próbka, zanurzona w 200  $\mu$ l PBS. Próbki inkubowano w ciemności przez 15 minut w temperaturze pokojowej. Bakterie przychepione do powierzchni krążka wizualizowano za pomocą konfokalnego laserowego mikroskopu skaningowego z dedykowanym oprogramowaniem.

Badania biologiczne wykonano przy współpracy z Uniwersytetem Medycznym w Lublinie.

#### **4.15. Analiza statystyczna**

Uzyskane wyniki pomiarów poddano ocenie statystycznej pod kątem statystycznie istotnych różnic pomiędzy wartościami średnimi za pomocą testu *t-Studenta* dla prób niezależnych, wykorzystując oprogramowanie Statistica (TIBCO Software Inc.) przy poziomie istotności  $\alpha < 0,05$ . Porównaniom podlegały wyniki uzyskane dla materiałów po modyfikacji kauczukiem w stosunku do wyników dla materiałów bez modyfikacji. Wyniki uzyskane za pomocą testu cytotoksyczności MTT przeanalizowano pod kątem statystycznie istotnych różnic ( $\alpha < 0,05$ ) przy użyciu jednokierunkowego testu ANOVA, a następnie testu wielokrotnych porównań Tukeya wykorzystując oprogramowanie Prism 5 wersja 5.03 (GraphPad).

## 5. Wyniki badań i ich analiza

### 5.1. Mieszalność i optymalizacja ilości kauczuku

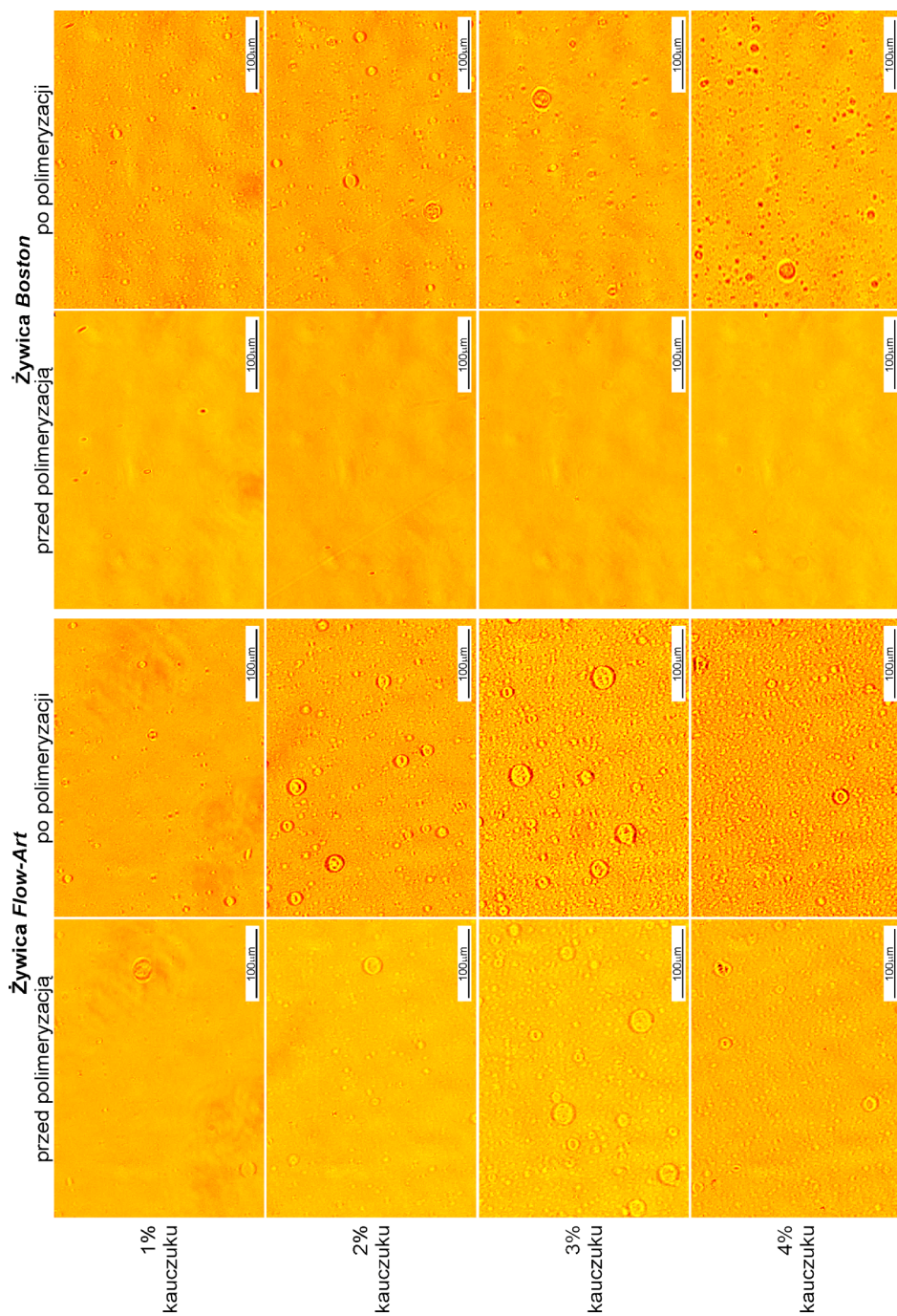
Obserwacje mikroskopowe czystych żywic wykazały ich całkowitą jednorodność, bez obecności wtrąceń czy obcych faz, które mogłyby powodować rozproszenie światła i powstawanie obrazu. Polimeryzacja również nie zmieniła morfologii żywic.

Ocenę rozpuszczalności kauczuku przedstawiono na rysunku 5.1. W przypadku żywicy B, charakteryzującej się niższą lepkością, w zakresie 1–4% wag. kauczuku nie obserwuje się widocznych domen kauczuku. Ujawniają się one dopiero po procesie polimeryzacji w formie drobnych sferycznych wydzielen. Natomiast żywica F, charakteryzująca się wyższą lepkością, nie wykazuje tendencji do rozpuszczania kauczuku. Obecność domen kauczuku w tej żywicy zauważalna jest nawet przy zawartości 1% wag. kauczuku.

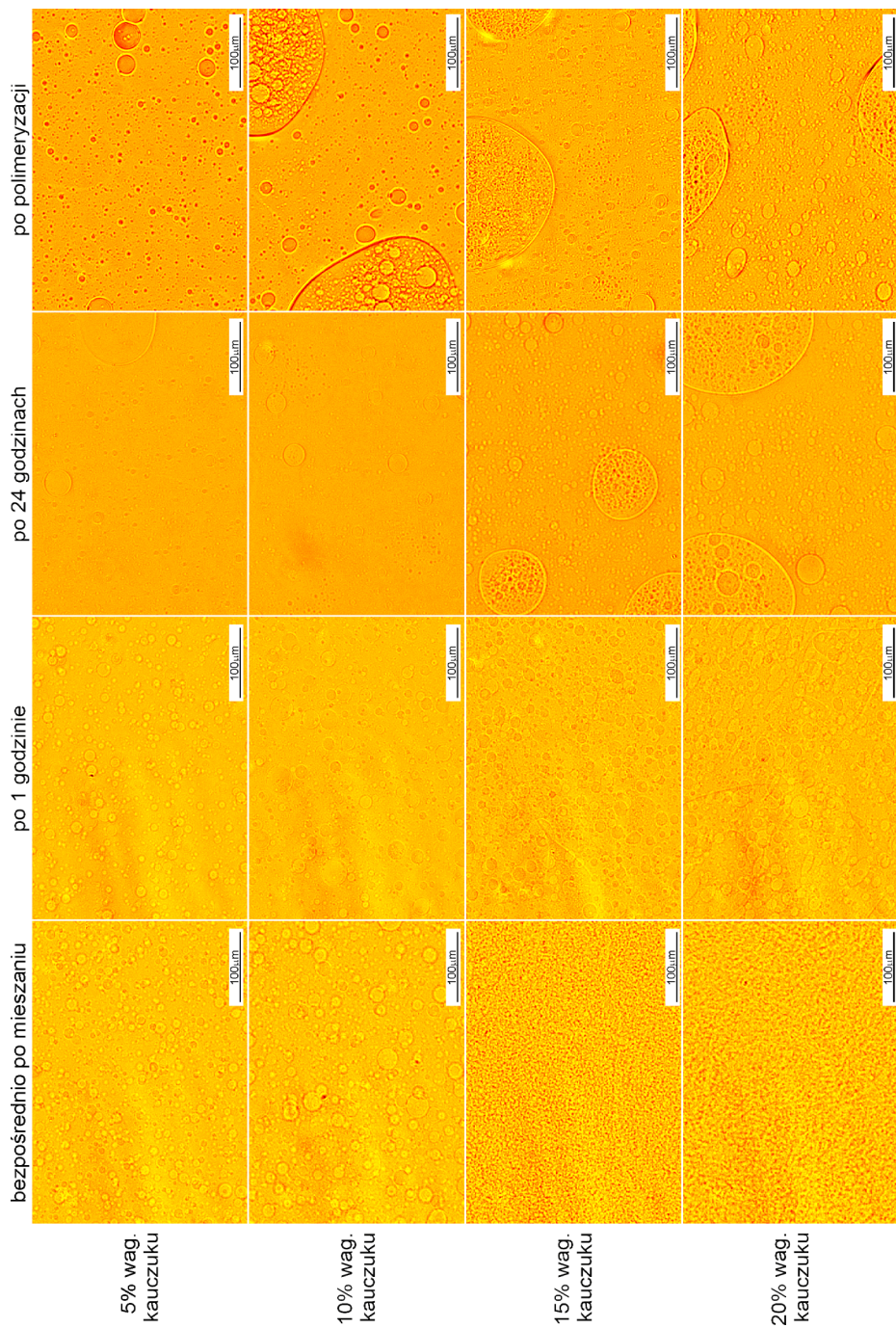
Ponieważ badane żywice zawierały te same składniki ale w różnych proporcjach, to należy sądzić, że w przypadku niższej lepkości możliwe jest częściowe rozpuszczenie kauczuku w osnowie. Natomiast w przypadku mieszaniny żywic o wyższej lepkości, żywica BisGMA jako podstawowy składnik mieszaniny jest nasycona pozostałymi składnikami, uniemożliwiającymi rozpuszczenie kauczuku.

Zwiększenie lepkości i masy cząsteczkowej w wyniku rozpoczęcia procesu polimeryzacji zmienia warunki rozpuszczalności kauczuku, powodując wydzielanie drugiej fazy – domen kauczuku.

Efekty mieszania żywic z kauczukiem w ilości 5–20% wag. przedstawiono na rysunku 5.2, natomiast stabilność czasową mieszanin przedstawiono na rysunku 5.3. Dla 5% stężenia kauczuku, bezpośrednio po wymieszaniu składniki tworzą układ jednorodny, z którego z czasem wydzielają się sferyczne domeny kauczuku, o średnicach w zakresie od poniżej 1  $\mu\text{m}$  do ok. 50  $\mu\text{m}$ . Ze zwiększaniem zawartości kauczuku obserwowano większą ilość domen, nawet bezpośrednio po zmieszaniu, zgodnie z układem równowagi dla dwuskładnikowego układu polimerów (Rys. 2.26) [249]. Mieszanie odbywało się w podwyższonej temperaturze, co pozwalało uzyskać układ jednofazowy. Po obniżeniu temperatury obserwowano wydzielanie drugiej fazy i powstawanie mieszaniny dwufazowej. Na podstawie obserwacji mikroskopowych graniczną rozpuszczalność w żywicy B w temperaturze otoczenia można określić na ok. 5%. Powyżej tej zawartości obserwowano obecność drugiej fazy, której ilość zwiększa się w czasie, prawdopodobnie również na skutek obniżania temperatury lub zwiększania lepkości na skutek ustania działania sił ścinających mieszania. Po 24 godzinach w badanych materiałach nie stwierdzono zmian w wielkości ani morfologii domen kauczuku.

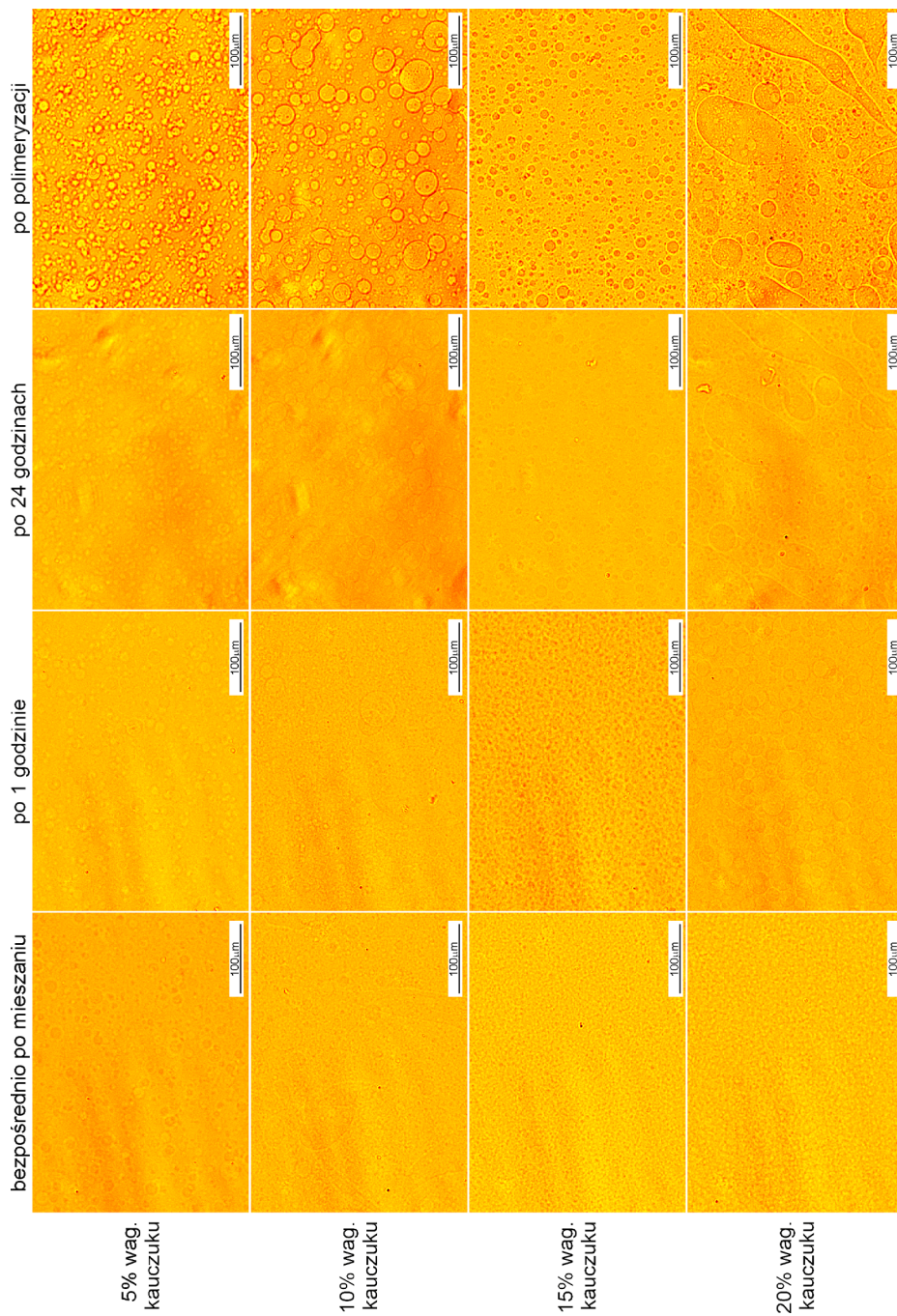


Rys. 5.1. Ocena rozpuszczalności kauczuku w żywicach stosowanych w kompozytach *Flow-Art* i *Boston*

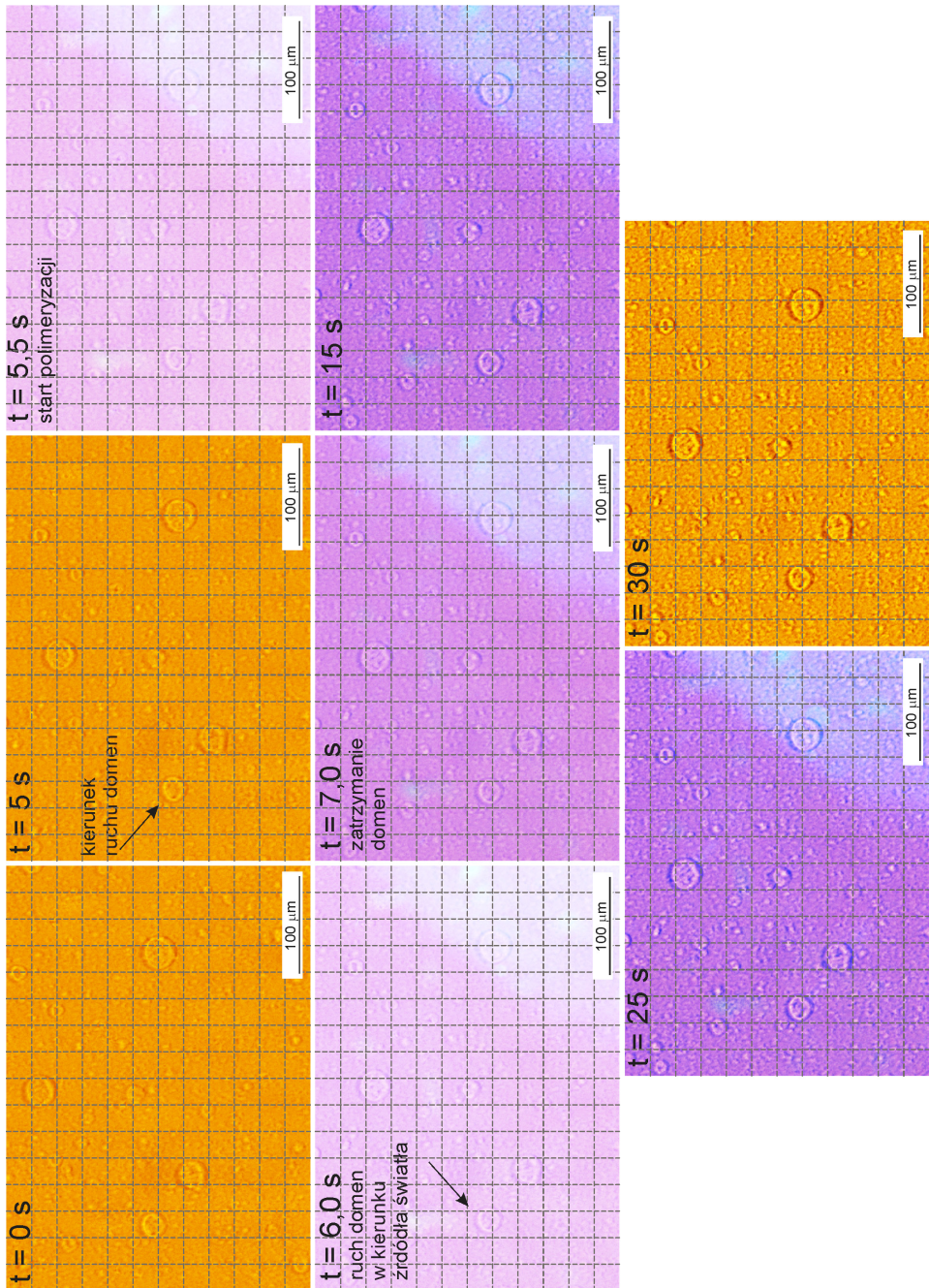


Rys. 5.2. Morfologia i stabilność mieszanin żywicy *Flow-Art* z kauczukiem oraz zmiany struktury po polimeryzacji





Rys. 5.3. Morfologia i stabilność mieszanin żywic *Boston* z kauczukiem oraz zmiany struktury po polimeryzacji



Rys. 5.4. Dynamika zmian polimeracyjnych w zarejestrowanej sekwencji wideo dla żywicy F z 3% wag. kauczuku

Zarejestrowano ponadto sekwencję wideo obrazującą proces polimeryzacji w celu oceny zachodzących zmian oraz ich kinetyki. Po naniesieniu kropli mieszaniny na szkiełko podstawowe polimeryzowano materiał lampą LED. Zarejestrowane sekwencje pozwoliły na zaobserwowanie przemieszczania się domen w trakcie rozplływania się materiału po powierzchni szkiełka. Rozpoczęcie polimeryzacji spowodowało w czasie ok. 2–4 sekund zatrzymanie tego ruchu poprzez utworzenie sztywnej, ograniczającej przemieszczenia struktury. Opisany przedział czasowy dobrze koresponduje z dynamiką zmian, obserwowaną przez Ellakwa i wsp. [314] dla skurczu polimeryzacyjnego.

Od naniesienia porcji materiału na szkiełko do rozpoczęcia procesu polimeryzacji minęło ok. 5,5 sekundy (Rys. 5.4). Trzy pierwsze fotografie obrazują przemieszczanie się domen w tym czasie (w kierunku w prawo w dół). Naniesiona na obrazy siatka ułatwia porównanie położenia poszczególnych obiektów. Uruchomienie lampy polimeryzacyjnej nastąpiło w 5,5 sekundzie rejestracji. Kierunek ruchu domen jest początkowo niezmienny, następnie, po ok. 1 sekundzie zmienia się kierując domeny w stronę źródła światła, a po kolejnej sekundzie ruch ustaje. W dalszym okresie polimeryzacji żywic modyfikowanych kauczukiem obserwowano rozdział faz na skutek zmiany lepkości i rozpuszczalności oraz efekt tych zmian w postaci uwydatnienia krawędzi domen w wyniku zmiany właściwości optycznych.

#### **5.1.1. Ocena właściwości mechanicznych**

Wyniki badań odporności na pękanie wskazują na istotny wzrost wartości  $K_{ic}$  przy 5% dodatku kauczuku do żywicy F, natomiast dalsze zwiększanie ilości kauczuku osłabiało efekt umocnienia (Rys. 5.5 a). Rozważając odporność na pękanie w powiązaniu z mieszalnością kauczuku z żywicą F dostrzec można oddziaływania wynikające z lepkości tej żywicy. Duża lepkość powoduje obniżoną mieszalność, w wyniku czego domeny kauczuku tworzą w osnowie żywicznej odrębną fazę o stosunkowo dużych rozmiarach, zwłaszcza w przypadku dużych stężeń kauczuku. Brak należytej integracji kauczuku z osnową żywicy powoduje osłabienie wiązań i w efekcie osłabienie odporności na pękanie. Znajduje to również potwierdzenie w wartościach wytrzymałości na zginanie i modułu Younga (Rys. 5.6).

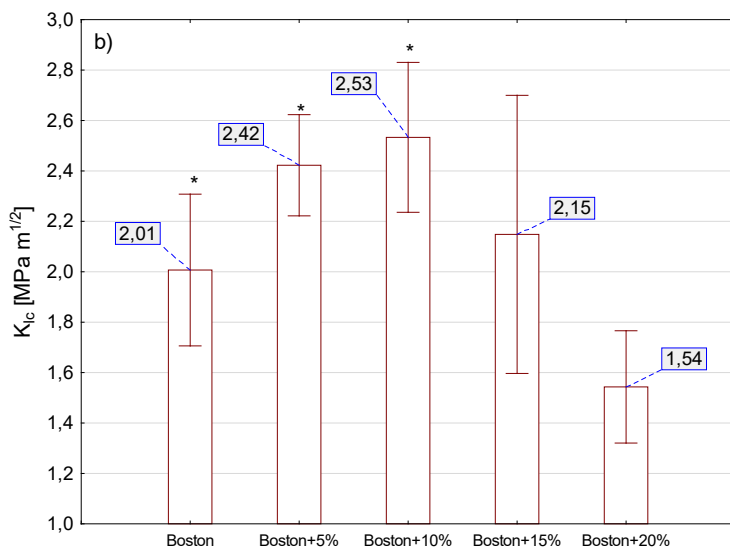
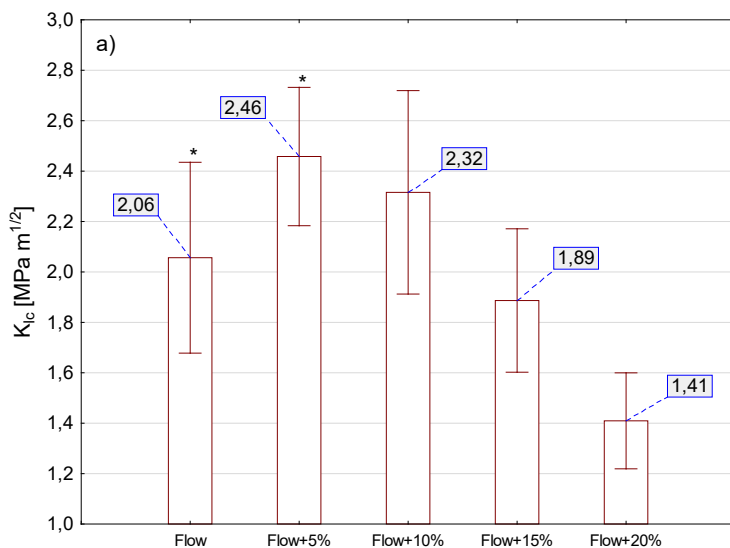
W przypadku żywicy B obserwowano istotne zwiększenie odporności na pękanie wraz ze wzrostem stężenia kauczuku do 10% wag. Dalsze zwiększanie ilości modyfikatora powodowało spadek odporności na pękanie, a przy 20% wag. istotne zmniejszenie odporności na pękanie w odniesieniu do żywicy bazowej. Analogiczne rozważania dotyczące lepkości i mieszalności prowadzą do wniosku o lepszej integracji kauczuku z żywicą B. Jednakże obecność w składzie tej żywicy komponentów o niskiej lepkości powoduje znaczące obniżenie zarówno wytrzymałości mechanicznej, jak i modułu Younga, w porównaniu do żywicy F (Rys. 5.6).

Dla większych zawartości kauczuku nie stwierdzono wzrostu odporności na pękanie. Można to przypisać większemu rozmiarowi domen kauczuku przy wyższych stężeniach kauczuku, co obserwowano w badaniach mikroskopowych. Ponadto następu-

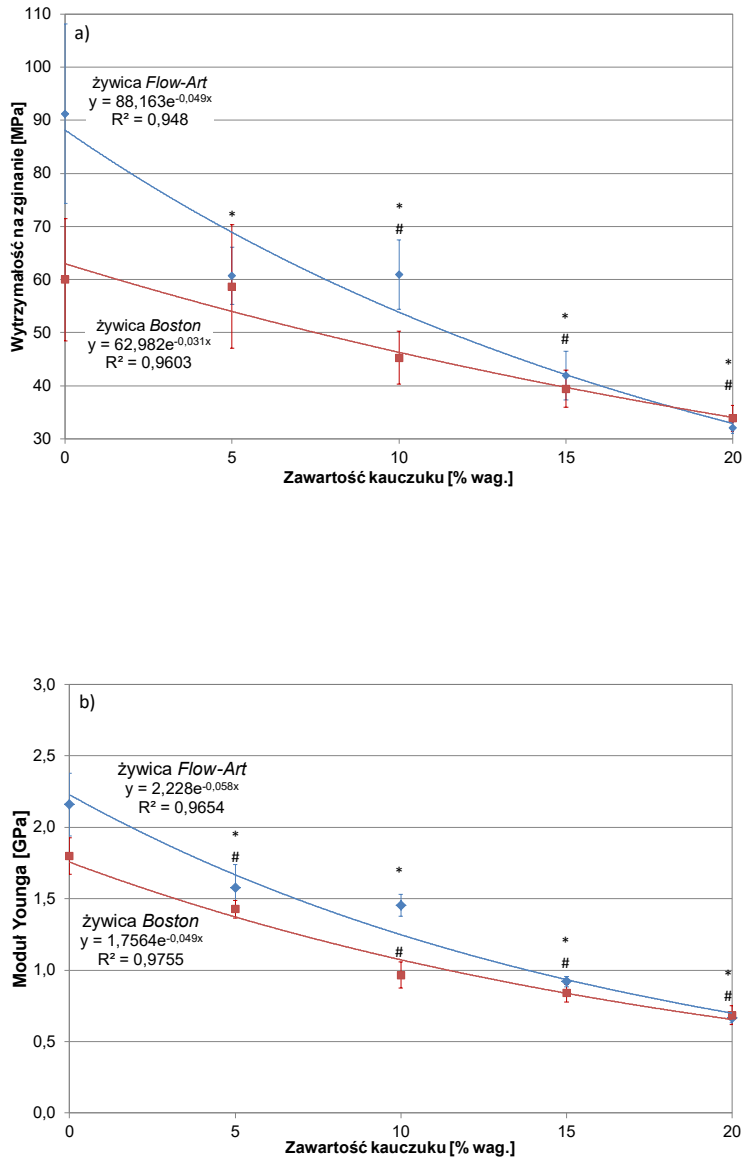
je zmiana rozkładu ich wielkości. Duże domeny powstające przy wysokiej zawartości kauczuku pogarszają odporność na pękanie, jako efekt dużej intensywności naprężeń wokół aglomerowanych domen kauczuku. Poprawę odporności na pękanie, jak wyjaśnili Kinloch i Hunston [315], przypisuje się fazie kauczuku, która skupia naprężenia ścinające w danym obszarze, działając jako koncentratory naprężeń. Ciśnienie hydrostatyczne przed wierzchołkiem pęknięcia powoduje szybkie kawitacje domen kauczuku, a powstała skawitowana strefa uszkodzeń stępia wierzchołek pęknięcia, które zachowuje się tak, jakby miało znacznie większy promień wierzchołka. W ten sposób z pęknięciem związana jest większa strefa odkształcenia plastycznego, co jest źródłem efektu umocnienia. Interakcje międzycząsteczkowe domen kauczuku z żywicą również są pożądane, gdyż pozwalają na zwiększenie mieszalności, a dzięki częściowej reakcji kauczuku z osnową uzyskuje się poprawę wytrzymałości i odporności na pękanie. Pewna ilość kauczuku działa także jako plastyfikator, jeśli kauczuk reaguje z żywicą. Kauczuk Hypro 2000X168 VTB jest zdolny do reakcji z żywicą poprzez funkcjonalizowane winylowe zakończenia łańcucha [289]. Oba te efekty zwiększają zdolność żywicy do deformacji pod wpływem ścinania. Ponieważ jednak kauczuk nie ma znaczącej mieszalności z żywicą, uplastycznienie osnowy jest praktycznie niewielkie i działa tylko efekt uelastycznienia. Jest to prawdopodobny powód niewielkiego wzrostu wartości  $K_{Ic}$  przy zwiększaniu stężenia kauczuku.

Wraz ze wzrostem stężenia kauczuku obserwuje się wykładnicze obniżenie wytrzymałości na zginanie (Rys. 5.6 a). Dla żywic niemodyfikowanych wytrzymałość ta wynosiła 91 MPa dla żywicy F oraz 64 MPa dla żywicy B. Wyraźnie widoczny jest tu wpływ obniżenia lepkości żywicy B na wartość wytrzymałości. Zwiększanie zawartości kauczuku do 5% wag. powoduje obniżenie wytrzymałości do 70 MPa i 62 MPa odpowiednio dla żywicy F i B, przy czym w przypadku żywicy B spadek wytrzymałości nie jest aż tak silny jak w przypadku żywicy F. Obecność kauczuku zmniejsza sztywność sieci żywicy prawdopodobnie z powodu zmniejszenia gęstości sieciowania. Brak rozpuszczalności i mała kompatybilność kauczuku z żywicą F, oraz udział objętościowy zdyspergowanej fazy kauczuku stają się bardziej znaczące niż w przypadku żywicy B.

Obydwa rodzaje niemodyfikowanych żywic prezentują sprężysty charakter podczas zginania, wartości modułu Younga wynoszą 2,16 GPa i 1,79 GPa odpowiednio dla żywic F i B (Rys. 5.6 b). Wprowadzenie ciekłego kauczuku spowodowało zmniejszenie wartości modułu Younga i jednocześnie pojawienie się charakteru plastycznego, czego potwierdzeniem jest fakt braku pękania w przypadku większości próbek o 15–20% wag. stężenia kauczuku. Thomas i in. [316] zaobserwowali podobne zjawisko w badaniach umocnienia żywicy epoksydowej modyfikatorem CTBN.



Rys. 5.5. Odporność na pękanie mieszanin żywic z kauczukiem: a) żywica dla kompozytu *Flow-Art* oraz b) żywica dla kompozytu *Boston*. Gwiazdką oznaczono różnice istotne statystycznie względem żywicy niemodyfikowanej

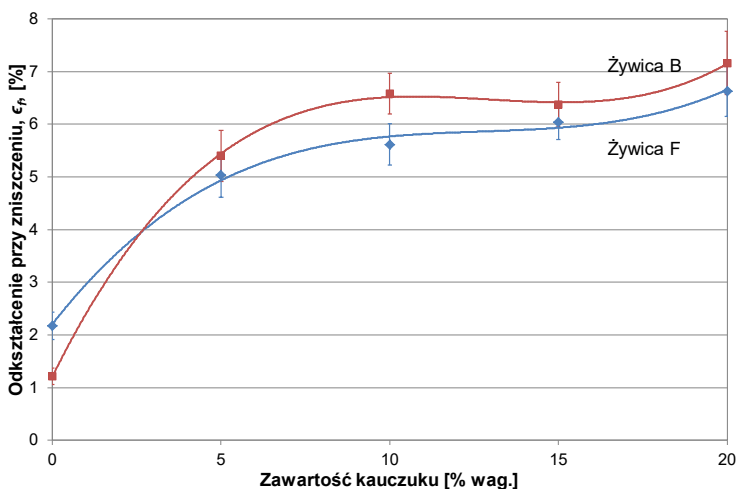


Rys. 5.6 Właściwości mechaniczne mieszanin żywic z kauczukiem: a) wytrzymałość na zginanie, b) moduł Younga. Symbole (\*) i (#) oznaczają różnice istotne statystycznie w stosunku do żywicy bazowej, odpowiednio *Flow-Art* i *Boston*

Zwiększenie ilości kauczuku do 5% zmniejsza moduł Younga do wartości 1,58 GPa i 1,43 GPa (odpowiednio 27% i 21%), natomiast przy 10% wag. kauczuku wartość ta spada aż do 1,45 GPa i 0,96 GPa (odpowiednio 33% i 46%) odpowiednio dla żywic F i B. Obniżanie wartości modułu Younga dla obydwu modyfikowanych żywic można przypisać obniżeniu gęstości sieciowania sieci, ponadto, wg wskazań literaturowych [249], lokowanie modyfikatora w centrach reakcji podczas polimeryzacji również może obniżać sztywność sieci.

Potwierdzeniem powyższych zależności jest zwiększenie wartości odkształcenia przy zniszczeniu  $\epsilon_f$ , który dla żywic niemodyfikowanych wynosił 2,18% oraz 1,12% odpowiednio dla żywicy F i B (Rys. 5.7). Dodatek 5% wag. kauczuku w żywicy spowodował wzrost odkształcenia do 5,03% i 5,40% dla żywic odpowiednio F i B. Dalszy wzrost zawartości kauczuku nie powodował tak wyraźnego wzrostu odkształcenia. Część z próbek nie pękała po osiągnięciu maksymalnej umownej strzałki ugięcia  $\delta = 1,5h$  (zgodnie z PN-EN ISO 178), co jest efektem wzrostu elastyczności wraz ze zwiększaniem stężenia kauczuku.

Kerby i wsp. [34] uzyskali ponad 4-krotnie niższe wartości współczynnika  $K_{lc}$  dla mieszaniny żywicy 50/50% wag. BisGMA i TEGDMA modyfikowanej kauczukiem. Należy zauważyć tu różnice w przyjętej metodyce badań, ponadto, w ich przypadku zastosowano dużą ilość żywicy TEGDMA o bardzo niskiej lepkości (0,01 Pa·s). Co interesujące, w przypadku żywicy B (o niskiej lepkości) uzyskano podobną tendencję zmian wartości współczynnika  $K_{lc}$  w porównaniu do pracy [34].



Rys. 5.7. Odkształcenie przy zniszczeniu w funkcji ilości kauczuku

### 5.1.2. Ocena mikroskopowa przełomów

Powierzchnie pęknięć próbek obserwowano za pomocą mikroskopii elektronicznej. Żywice F i B (bez modyfikacji, Rys. 5.8) charakteryzują się gładkimi i szklistymi powierzchniami, na których obecne są bruzdy i fale. Gładki obszar powierzchni pęknięcia, niezależnie od obecności linii deformacji ścinających, wskazuje, że nie nastąpiło żadne znaczące odkształcenie plastyczne. Fale są spowodowane kruchym pękaniem, ponieważ brak jest w tym przypadku mechanizmów rozpraszania energii.

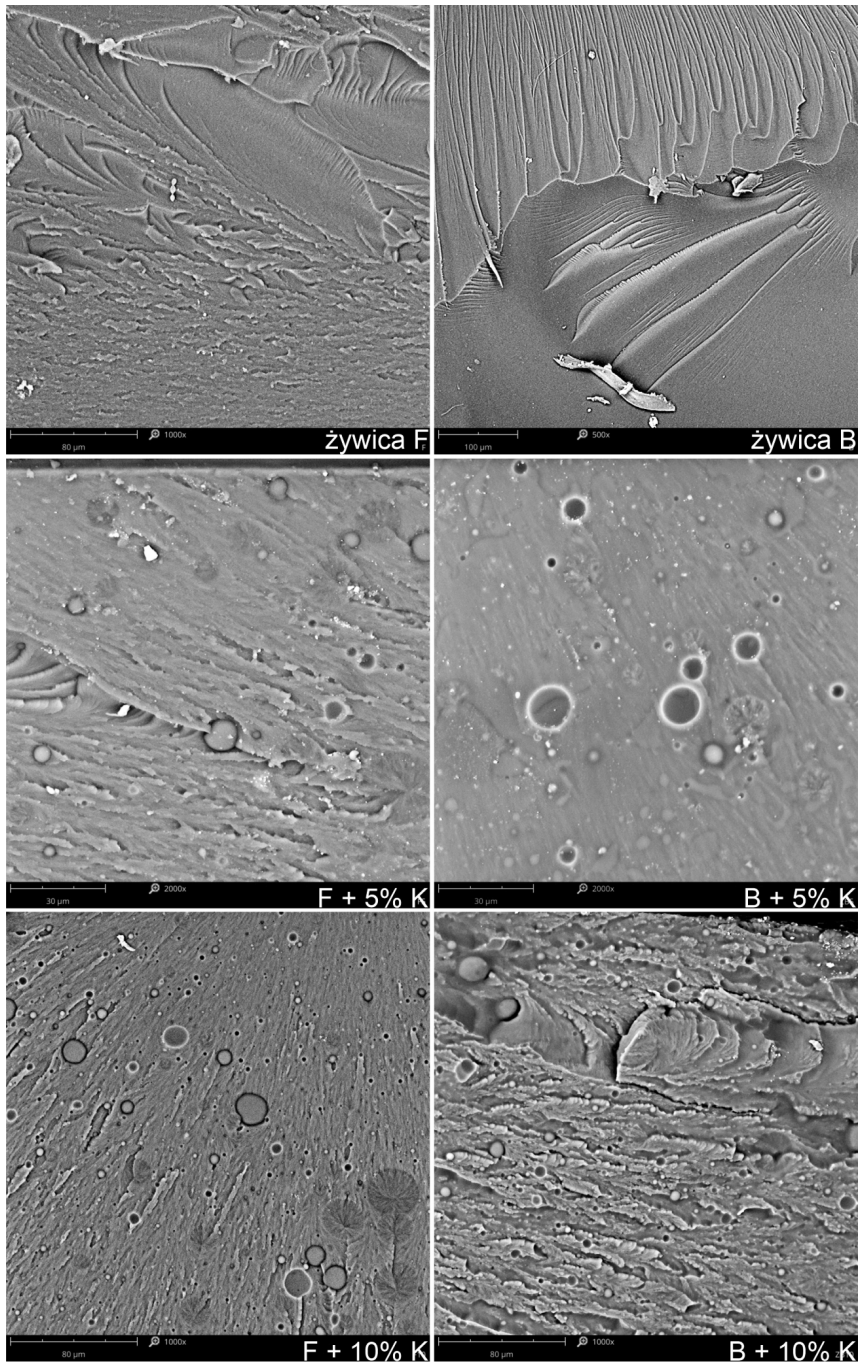
Na powierzchniach pęknięć zmodyfikowanych żywic (Rys. 5.8 i 5.9) wyraźnie widać dwie odrębne fazy – ciągłą osnowę żywicy oraz zdyspergowaną fazę kauczuku. Taka morfologia spowodowała zmatowienie powierzchni i zwiększenie chropowatości. Widoczne są domeny o mniejszych rozmiarach oraz krater (Rys. 5.10) jako pozostałości zwłaszcza po większych cząstkach wyrwanych z powierzchni w trakcie pęknięcia. W kraterach tych obserwowane były pozostałości fazy kauczuku.

W przeciwieństwie do czystej żywicy, żywice umacniane kauczukiem wykazują mikroplastyczność w postaci wydłużonych ubytków, które widoczne są na powierzchni pęknięcia (czerwone strzałki na Rys. 5.11). Pearson i Yee [317] wykazali, że wewnątrz pustek kawitacyjnych obecny jest kauczuk, co sugeruje, że domeny kawitowały wewnętrznie (żółte strzałki na Rys. 5.11). Powierzchnie pustek mają teksturę, która prawdopodobnie wynika z pozostałości fazy kauczuku.

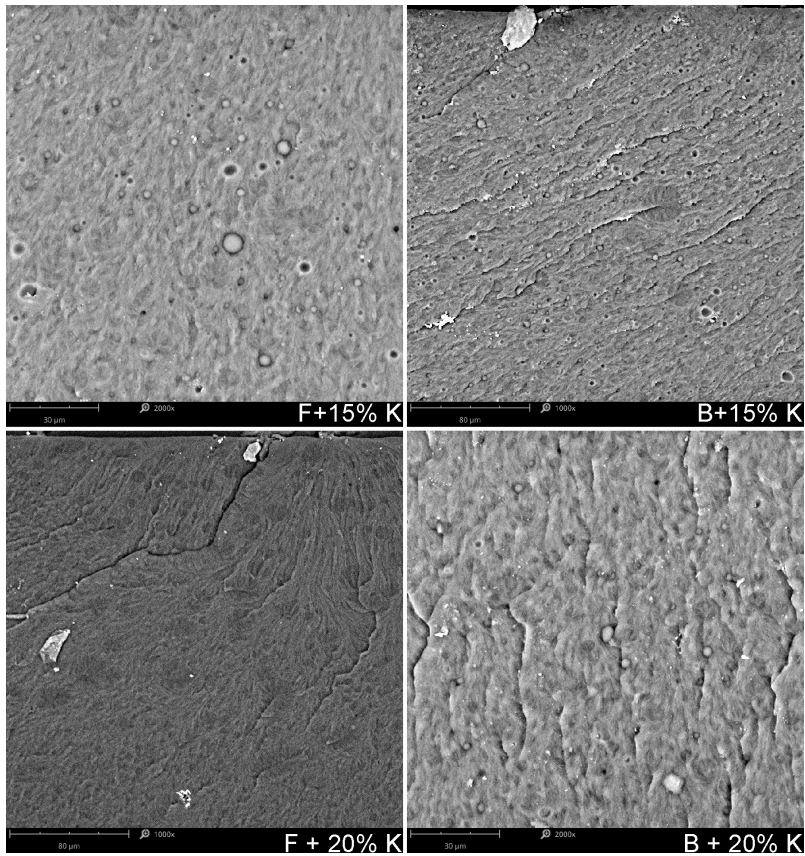
Analiza SEM przełomów próbek wykazała również obecność zabełonej strefy, powstałej w wyniku mikrokawitacji domen kauczuku z powodu dużego naprężenia hydrostatycznego w pobliżu wierzchołka pęknięcia (Rys. 5.12). Obserwowano również obecność małych, gęsto rozmieszczonych pustek, co jest spowodowane rozszerzającym odkształceniem domen i żywicy [318], które inicjuje miejscowe odkształcenie plastyczne żywicy powodując znaczne ugięcie wierzchołka pęknięcia. Odporność na pęknięcie żywic modyfikowanych ciekłym kauczukiem wynika z rozpraszania energii, zachodzącego w pobliżu wierzchołka pęknięcia. Synergiczne efekty kawitacji zlokalizowanej na granicy faz kauczuk/żywica oraz plastyczne ścinanie w żywicy są przypuszczalnie odpowiedzialne za odkształcenie, które powoduje proces rozpraszania energii. Efektem tego rozproszenia jest poprawa odporności na pęknięcie żywic modyfikowanych ciekłym kauczukiem.

Zwiększenie stężenia kauczuku w żywicy powodowało powstawanie dużej ilości domen o zróżnicowanej wielkości. Inicjowały one powstawanie mikropęknięć (Rys. 5.13). Mikropęknięcia takie obecne są również przy niższych stężeniach kauczuku, jednakże ich ilość jest znacząco mniejsza. Występują one głównie w końcowej strefie przełomu, gdzie domeny ułatwiają propagację pęknięcia poprzez działanie karbu, a wartość naprężenia niszczącego znacząco wzrasta. Pozostaje to w zgodzie z teorią Griffitha dotyczącą wielkości pustki inicjującej pęknięcie dla danego poziomu naprężenia. Mikropęknięcia powstające za domenami („ogony”) mają kierunek zgodny z kierunkiem propagacji pęknięcia głównego.





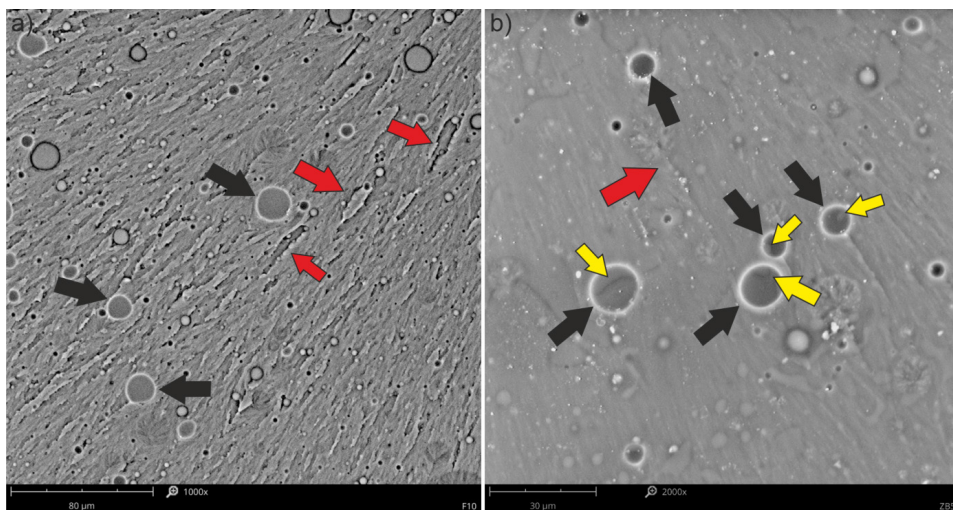
Rys. 5.8. Przekroje żywic niemodyfikowanych oraz modyfikowanych kauczukiem w stężeniu 5% i 10% wag.



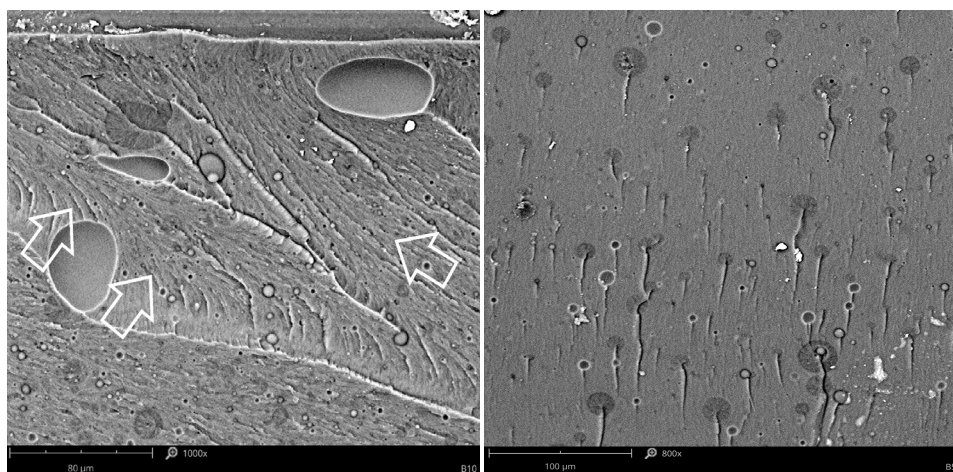
Rys. 5.9. Przełomy żywic modyfikowanych o zawartości 15 i 20% wag. kauczuku



Rys. 5.10. Kratery jako pozostałości po domenach kauczuku o większych rozmiarach



Rys. 5.11. Kawitacje domen kauczuku (czarne strzałki), wydłużone ubytki (czerwone strzałki) i pozostałości kauczuku w pustkach kawitacyjnych (żółte strzałki): a) żywica F + 10% wag. kauczuku, b) żywica B + 5% wag. kauczuku



Rys. 5.12. Strefa zabielenia w próbce żywicy Boston z 10% wag. zawartością kauczuku. Strzałkami zaznaczono strefę zabielenia powstałą w wyniku mikrokawitacji domen

Rys. 5.13. Domeny kauczuku jako koncentraty naprężeń

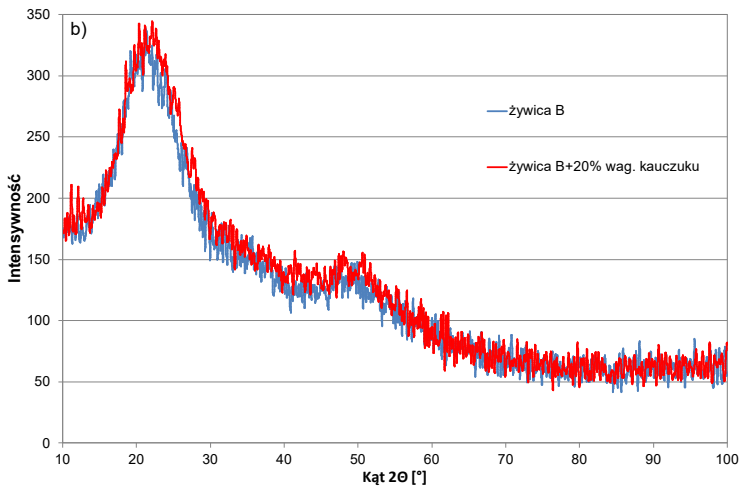
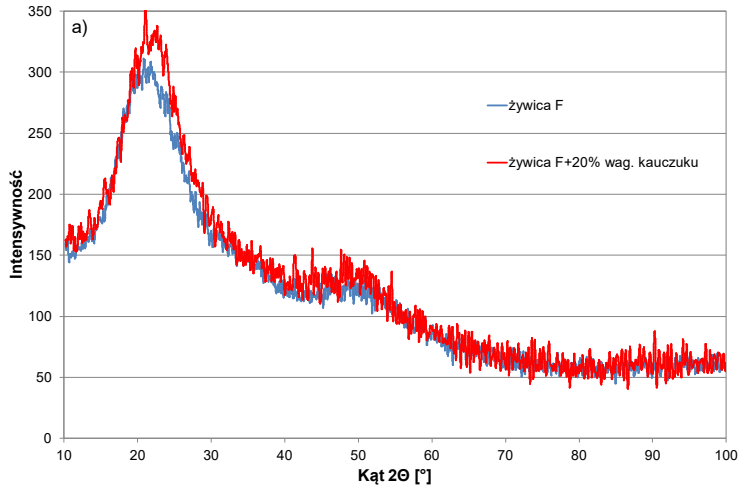
Na podstawie obserwacji mikroskopowych stwierdzono, że zarówno ilość, jak i średnia średnica domen rosną wraz z zawartością kauczuku, co jest zgodne z zachowaniem innych żywic modyfikowanych w ten sposób [249]. Wzrost wielkości domeny wraz ze zwiększeniem stężenia kauczuku przypisuje się koalescencji zdyspergowanych obszarów kauczuku, która zależy od ich lepkości i sprężystości. W żywicach zawierają-

cych 5 i 10% wagowych kauczuku (Rys. 5.1), domeny są równomiernie rozmieszczone w osnowie żywicy i mają stosunkowo niewielki rozrzut wielkości cząstek. Taka morfologia mniejszych cząstek jest odpowiedzialna za mniejszą propagację pęknięć w tych próbkach, na co wskazuje obecność stosunkowo dużej liczby linii deformacji. Również powierzchnia pęknięcia, w przeciwieństwie do niemodyfikowanej żywicy, nie jest gładka (Rys. 5.8), co wskazuje na ciągły sposób pęknięcia. Według Yee i Pearson [317] rozmiar strefy zabielenia naprężeniowego (w wyniku powstawania rys naprężeniowych) lub ilość linii deformacji jest proporcjonalna do wzrostu odporności na pęknięcie materiału. Zniekształcenie domen kauczuku w utwardzonej żywicy należy przypisywać większej deformacji plastycznej. Linie deformacji propagują przez domeny kauczuku, co sprzyja przenoszeniu naprężeń między cząsteczkami a osnową żywicy. Również zmiana jasności warstwy międzyfazowej wokół domen kauczukowych w próbkach o mniejszej zawartości kauczuku wskazuje na interakcję między domenami i osnową [319]. Z kolei Lee i wsp. [320] oraz Bascom i Hunston [318] stwierdzili, że zabielenie naprężeniowe jest spowodowane rozpraszaniem światła widzialnego na warstwach centrum rozpraszania, które są pustkami powstającymi w osnowie z powodu kawitacji kauczuku. Jest to jeden z najważniejszych mechanizmów rozpraszania energii działających w modyfikowanych żywicach.

Aby uzyskać odkształcenie plastyczne w osnowie, konieczny jest jednorodny rozkład domen kauczuku o mniejszych rozmiarach. Uważa się, że taka morfologia domen odpowiada za ich najwyższą skuteczność w żywicach modyfikowanych ciekłym kauczukiem [321]. Rozmieszczone równomiernie domeny działają jako koncentratory naprężeń, stąd uzyskuje się wyższą udarność w porównaniu do żywic niemodyfikowanych. W przypadku żywic o dużym stężeniu kauczuku uzyskuje się morfologię heterogeniczną, którą skorelować można z czasem żelowania. Czas żelowania wzrasta wraz ze wzrostem stężenia kauczuku z powodu lepkości i zmniejszonych czynników reaktywności. Liczba domen o większych rozmiarach wzrasta wraz ze stężeniem kauczuku, co powoduje duże zróżnicowanie ich wielkości. Niską odporność na pęknięcie żywic zmodyfikowanych większą ilością kauczuku należy przypisać również tej heterogenicznej naturze rozkładu wielkości cząstek.

### 5.1.3. Badania dyfrakcyjne

W celu określenia krystaliczności spolimeryzowanych żywic wykonano badania dyfrakcyjne dla żywic przed i po modyfikacji 20% wag. dodatkiem kauczuku. Wykorzystano dyfraktometr HZG 4 (Carl Zeiss Jena) w geometrii Bragga – Brentano w zakresie kąta  $2\theta = 10$  do  $100^\circ$  z krokiem  $0,01^\circ$  i czasie zliczania 1 s w każdym położeniu. Źródłem promieniowania RTG była lampa z anodą kobaltową ( $\lambda_{\text{K}\alpha\text{sr}} = 0,17902$  nm) zasilana napięciem 40 kV przy natężeniu 20 mA. Uzyskane dyfraktogramy mają bardzo szerokie widma odzwierciedlające niespójne rozproszenie z amorficznej substancji stałej (Rys. 5.14).



Rys. 5.14. Dyfraktogramy żywic oraz mieszanin żywic z kauczukiem: a) dla żywicy F, b) dla żywicy B

### 5.1.4. Optymalizacja udziału kauczuku

Analizując uzyskane wyniki opracowano wykresy zależności  $K_{lc} = f(E)$  dla żywicy F (Rys. 5.15) oraz żywicy B (Rys. 5.16). Dane aproksymowano wielomianem 2 stopnia, który pozwolił na wyznaczenie wartości maksimum współczynnika intensywności naprężeń, a na tej podstawie optymalnego pod względem właściwości mechanicznych udziału ciekłego kauczuku.

Dla żywicy F zależność funkcyjna  $K_{lc} = f(E)$  opisana jest równaniem:

$$K_{lc} = -1,1151E^2 + 3,5843E - 0,4785 \quad (5.1)$$

którego maksimum występuje dla  $E = 1,63$  GPa. Stąd z równania krzywej wykładniczej (Rys. 5.6):

$$E = 2228 e^{-0,058(\%wag.)} \quad (5.2)$$

optymalna zawartość kauczuku w żywicy F wynosi 5,4% wag.

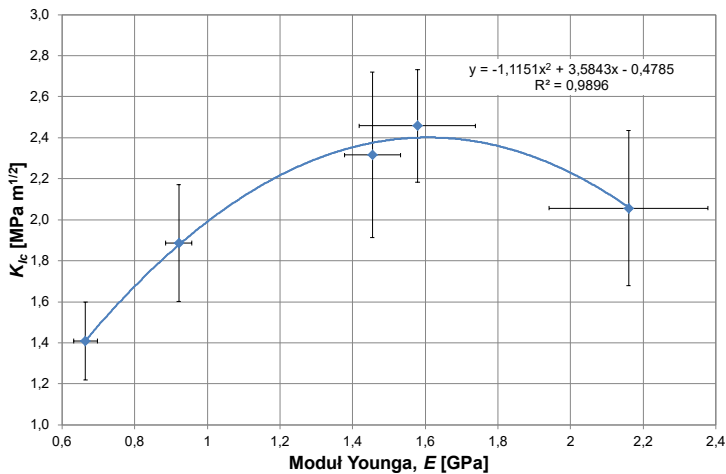
W przypadku żywicy B zależność współczynnika intensywności naprężeń od modułu Younga wynosi:

$$K_{lc} = -2,71E^2 + 6,98E - 1,8553 \quad (5.3)$$

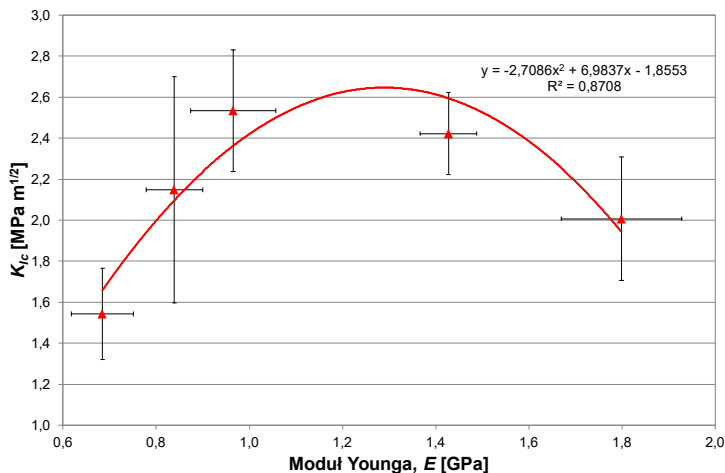
którego maksimum występuje dla  $E = 1,17$  GPa. Stąd z równania krzywej wykładniczej (Rys. 5.6):

$$E = 1756,4 e^{-0,049(\%wag.)} \quad (5.4)$$

wyznaczono zawartość kauczuku w żywicy B, która wynosi 8,3% wag.



Rys. 5.15. Optymalizacja ilości kauczuku w żywicy F na podstawie analizy odporności na pęknięcie i modułu Younga



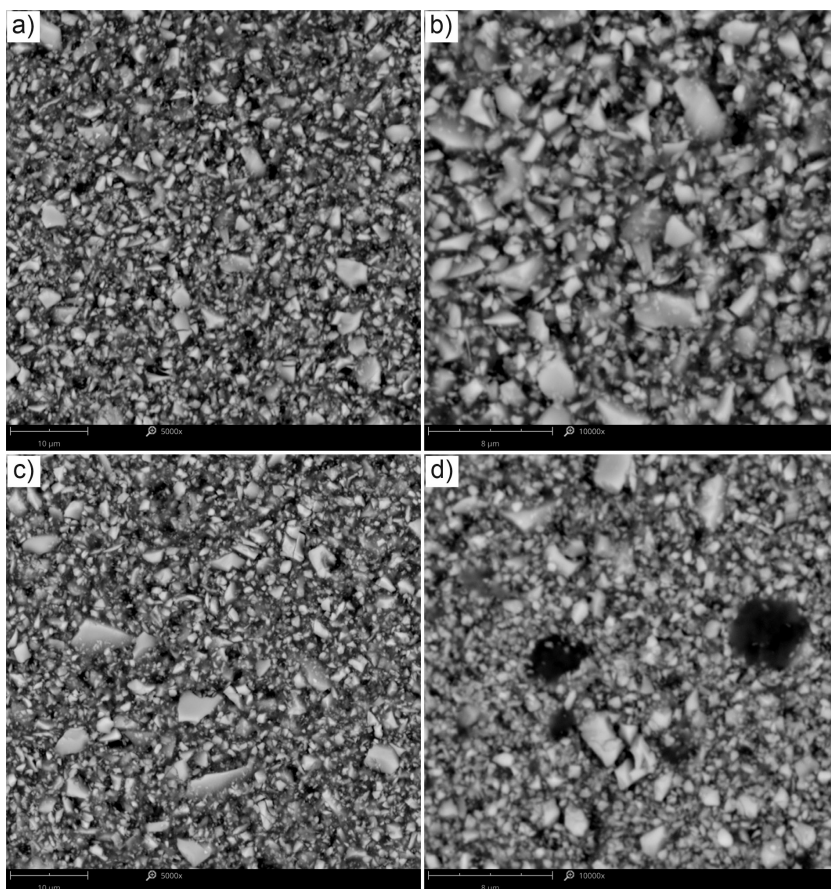
Rys. 5.16. Optymalizacja ilości kauczuku w żywicy B na podstawie analizy odporności na pękanie i modułu Younga

W przypadku żywicy F obserwuje się wzrost odporności na pękanie przy 5% wag. kauczuku, natomiast wytrzymałość i moduł Younga ulegają obniżeniu o odpowiednio 23 i 27%. Dla żywicy B obserwowano wzrost odporności na pękanie do 10% wag. zawartości kauczuku, natomiast obniżenie wytrzymałości wynosiło 25% oraz 28% odpowiednio dla 5% i 10% kauczuku. W przypadku modułu Younga te redukcje były jeszcze wyższe i wynosiły odpowiednio 21% i 46%. W przypadku żywicy B zastosowanie zwiększonej ilości kauczuku (8,3% wag.) spowodowałoby zmniejszenie udziału żywicy w kompozycji i większe niekorzystne zmiany właściwości mechanicznych, stąd podjęto decyzję o ograniczeniu ilości kauczuku w żywicy B. Podsumowując, **na podstawie wykonanych badań i analizy wyników, optymalną ilość kauczuku ustalono w obydwu przypadkach na 5% wagowo w stosunku do żywicy.**

## 5.2. Mikrostruktura kompozytów

Mikrostruktury wykonane przy pomocy SEM dla materiałów przed i po modyfikacji zamieszczono na rysunku 5.17 (materiały F i FM), oraz rysunku 5.18 (materiały B i BM). Wszystkie materiały charakteryzują się jednorodnym rozmieszczeniem zbrojenia, przy czym cząstki zbrojenia w materiale *Boston* mają mniejsze rozmiary. Zbrojenie we wszystkich przypadkach materiałów stanowiły cząstki o nieregularnych kształtach. Obydwa typy materiałów, pomimo drobnych różnic wielkości cząstek, zaliczają się do materiałów mikrohybrydowych. Dwa ciemne ślady na rysunku 5.17 d to kraterki po wyrwaniu większych cząstek w procesie przygotowania próbek do obserwacji.

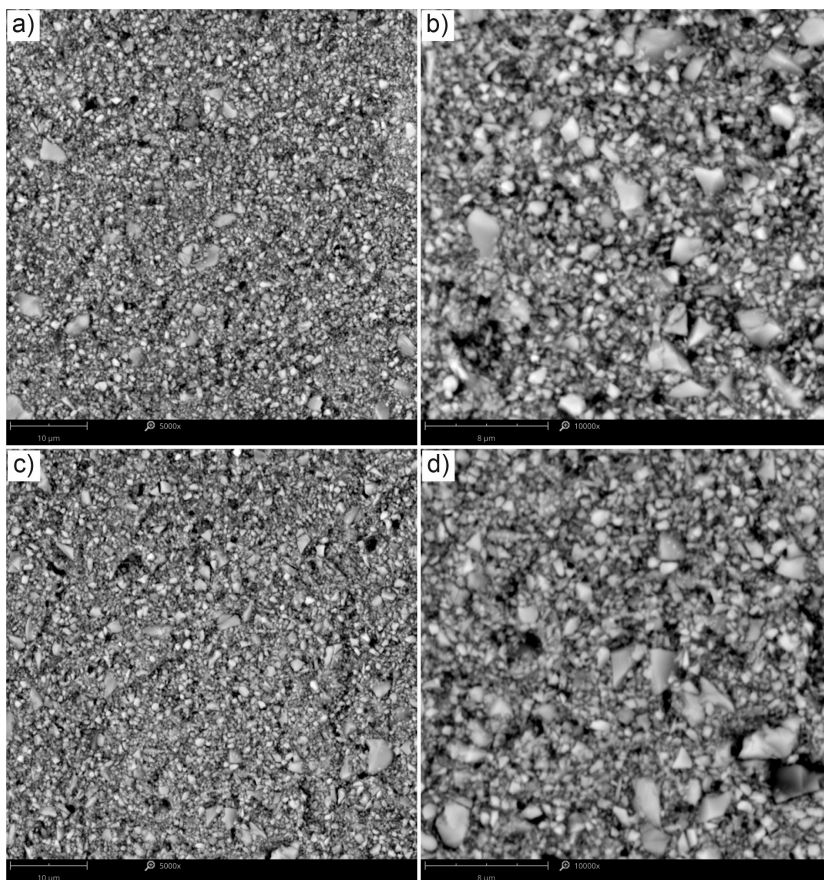
cji. W materiałach F i FM zastosowano takie samo zbrojenie, drobne różnice w ilości cząstek o większych rozmiarach widoczne na rysunku 5.17 (b i d) wynikają z różnego wymieszania składników. Ze względu na duży udział objętościowy zbrojenia w obydwu przypadkach nie jest możliwe zaobserwowanie jakichkolwiek zmian w osnowie przy użyciu mikroskopii SEM. Dlatego też wykonano badania mikrostrukturalne z wykorzystaniem mikroskopii świetlnej.



Rys. 5.17. Mikrostruktury kompozytów typu *flow* przy różnych powiększeniach: a) F 5 000x, b) F 10 000x, c) FM 5 000x i d) FM 10 000x

Dzięki zastosowaniu szkieł mikroskopowych o niskiej grubości (0,18 mm) oraz dobremu rozproszaniu materiału po szkiełku uzyskano warstwy materiału o grubości ok. 10  $\mu\text{m}$ , co pozwoliło na identyfikację składników strukturalnych i zmian na skutek modyfikacji osnowy ciekłym kauczukiem. Z powodu niewielkiej głębi ostrości przy zastosowaniu obiektywu o powiększeniu 50x część obiektów pozostaje nieostra.





Rys. 5.18. Mikrostruktury kompozytów kondensowalnych przy różnych powiększeniach: a) B 5000x, b) B 10 000x, c) BM 5000x i d) BM 10 000x

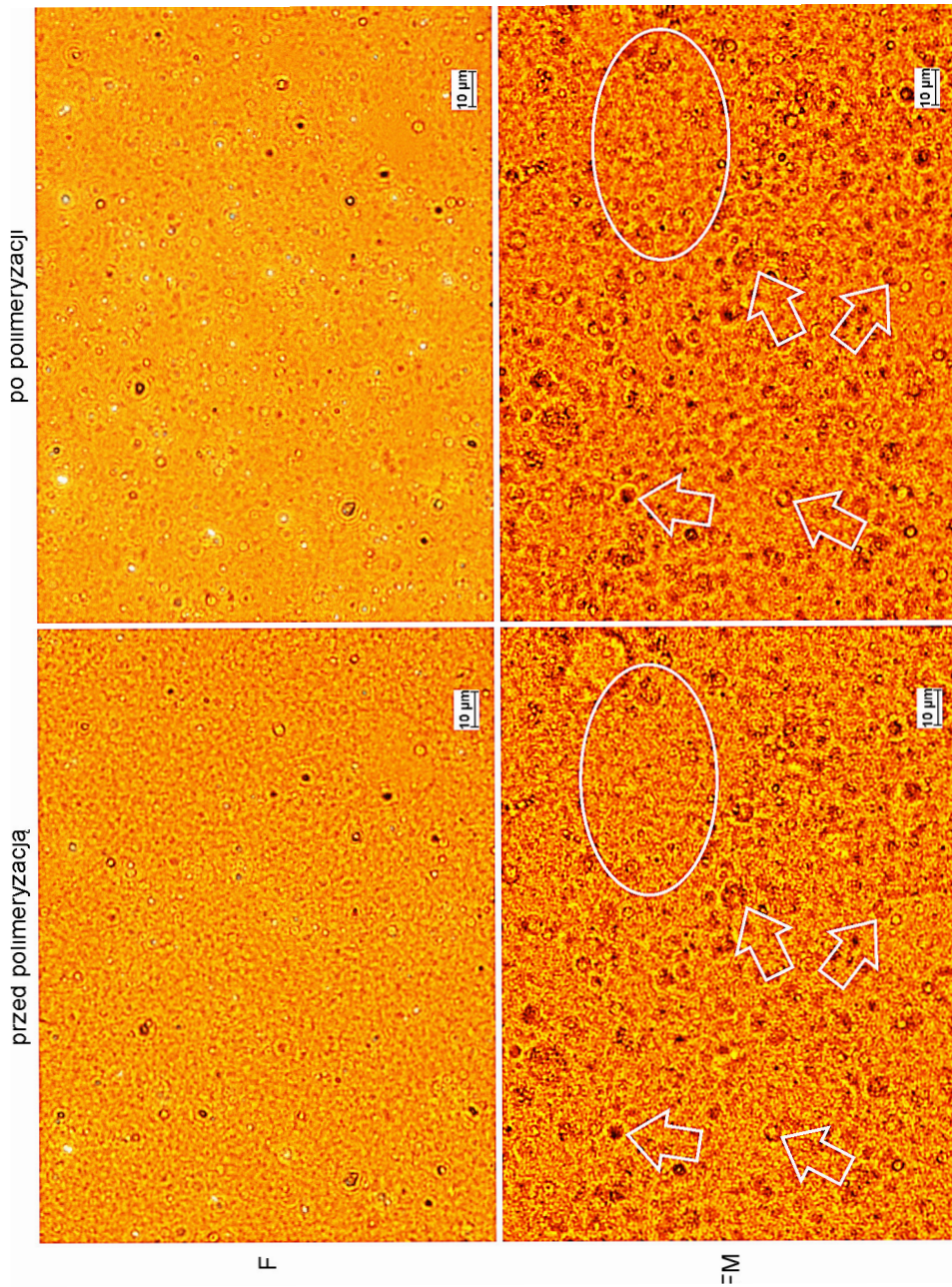
Mikrostrukturę kompozytów typu *flow* przed i po polimeryzacji przedstawiono na rysunku 5.19. W przypadku kompozytu bez modyfikacji widoczne są drobne cząstki zbrojenia, w tym przeziernie cząstki ceramiki (Rys. 5.19 a i b) widoczne dzięki częściowemu podświetleniu oświetlaczem mikroskopu w trybie ciemnego pola). Mikrostruktura materiału jest jednorodna, zbrojenie rozmieszczone równomiernie bez skupisk czy aglomeratów. Polimeryzacja nie zmienia wyglądu mikrostruktury. Na rysunku 5.19 (b) przedstawiono to samo miejsce z rysunku 5.19 (a) po polimeryzacji. Widoczne są „otoczki” powstałe wokół cząstek zbrojenia jako efekt plastycznego płynięcia osnowy, występujący przed wzrostem lepkości i sztywności żywicy w wyniku polimeryzacji. Efekty te, zgodnie z doniesieniami Bociong i wsp. [322] pozwalają na częściową kurczliwość, która zachodzi bez powstawania naprężeń na styku faz osnowa-zbrojenie i prowadzą do zmniejszenia pozostałego naprężenia skurczowego. **Obserwacje te potwierdzają hipotezę o redukcji naprężeń skurczowych i w efekcie mniejszym skurczu polimeracyjnym kompozytów modyfikowanych kauczukiem.**

Kompozyty modyfikowane kauczukiem również wykazują jednorodność struktury bez obecności skupisk i klastrów cząstek zbrojenia. Jednakże modyfikacja ciekłym kauczukiem diametralnie zmienia mikrostrukturę kompozytu (Rys. 5.19 c) – pojawiła się duża ilość okrągłych (prawdopodobnie kulistych) obiektów (na rysunku zaznaczone strzałkami) o średnicy ok. 1–2  $\mu\text{m}$ , które zidentyfikowano jako domeny kauczuku. Żywica kompozytu *Flow-Art* posiada stosunkowo dużą lepkość i wykazuje brak rozpuszczalności kauczuku (rozdz. 5.1), stąd obserwowana obecność kulistych domen. Domeny takie obserwowano w żywicy (Rys. 5.1–5.3).

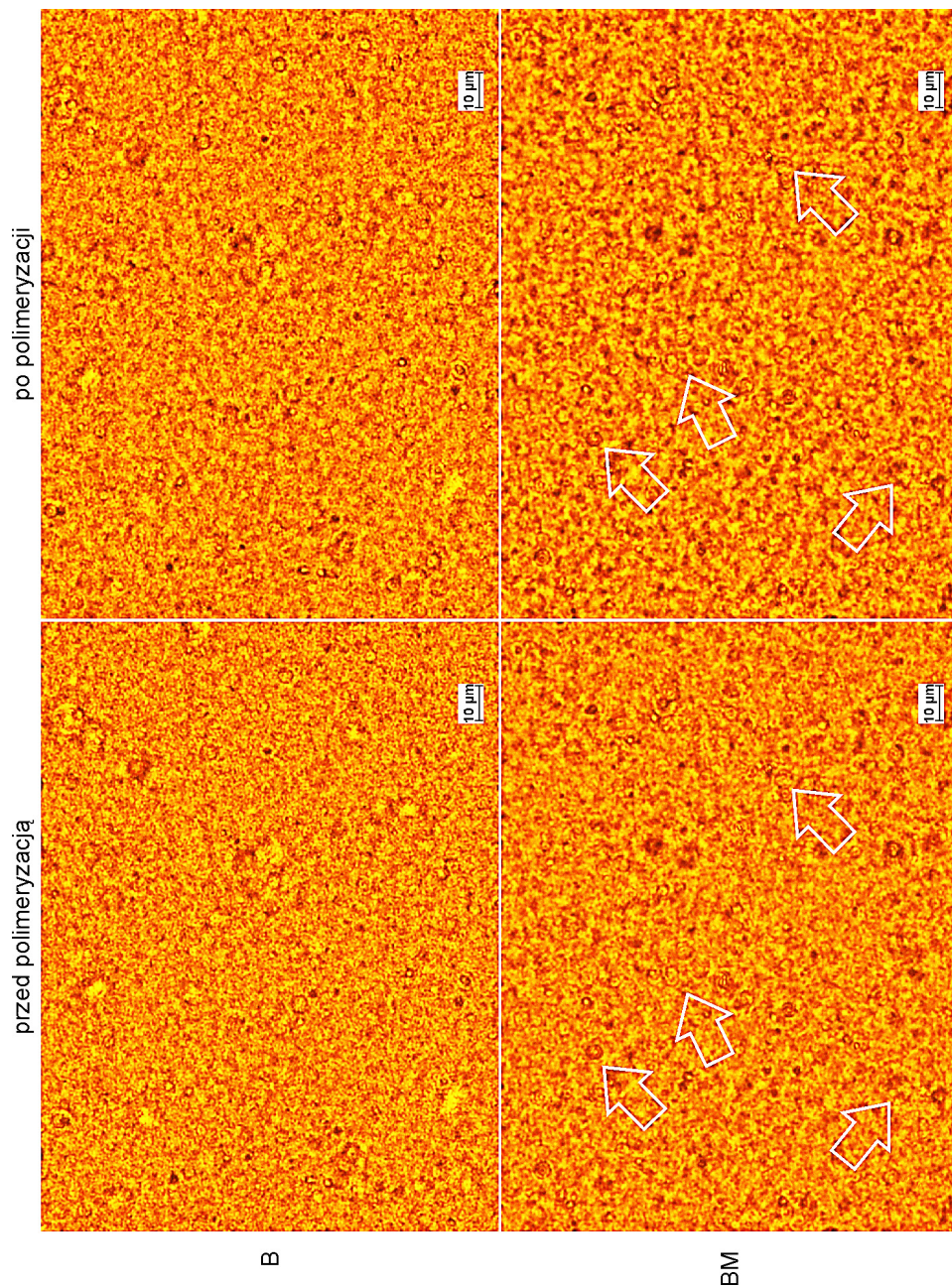
Obserwowano również cząstki zbrojenia ulokowane wewnątrz domen jako efekt dobrego zwilżania i kompatybilności kauczuku Hypro 2000X168LC VTB ze zbrojeniem krzemionkowym [289]. Polimeryzacja spowodowała utworzenie „otoczek” jako efekt zmiany właściwości optycznych, jak również możliwych odkształceń kauczuku w efekcie skurczu polimeryzacyjnego żywicy. Odpowiadające sobie domeny oznaczono strzałkami na rysunku 5.19. Porównując domeny przed i po polimeryzacji stwierdzić można brak zauważalnych różnic ich wielkości, natomiast zmiana nastąpiła w ich właściwościach optycznych – po polimeryzacji są znacznie ciemniejsze. W obszarze zaznaczonym elipsą przed polimeryzacją brak było widocznych obiektów. W wyniku polimeryzacji ujawniły się okrągłe domeny kauczuku jako efekt wydzielania drugiej fazy lub też na skutek wypchnięcia domen z głębszych warstw kompozytu w rezultacie zmian lepkości przy polimeryzacji lub skurczu polimeryzacyjnego.

Mikrostruktura kompozytu kondensowalnego B (Rys. 5.20) wykazuje dużą równomierność rozproszenia fazy ceramicznej, brak jest skupisk i aglomeratów. Widoczne są również większe cząstki w postaci jaśniejszych miejsc. Polimeryzacja, podobnie jak w przypadku kompozytu F, nie zmienia istotnie wyglądu mikrostruktury. W tym przypadku również widoczne są „otoczki” powstałe wokół cząstek zbrojenia, jako efekt zmian właściwości optycznych żywicy na skutek generowanych naprężeń i skurczu polimeryzacyjnego, oraz zmian lepkości żywicy przy polimeryzacji.

Modyfikacja ciekłym kauczukiem kompozytu kondensowalnego, podobnie jak w przypadku kompozytu FM, powoduje powstanie kulistych domen kauczuku o wielkości 1–2  $\mu\text{m}$  (Rys. 5.20). Mniejszy udział objętościowy osnowy w kompozycie B oraz częściowa rozpuszczalność kauczuku w żywicy powodują, że ilość obserwowanych domen jest znacznie mniejsza, niż w przypadku kompozytu FM. Tutaj również obserwowano lokowanie cząstek zbrojenia wewnątrz domen, jako efekt dobrej kompatybilności krzemionki z kauczukiem. Odpowiadające sobie miejsca przed i po polimeryzacji oznaczono strzałkami na rysunku 5.20. Porównując wielkość domen przed i po polimeryzacji stwierdzić można brak zauważalnych różnic, natomiast, podobnie jak w przypadku kompozytu FM, zmiana nastąpiła w ich właściwościach optycznych.



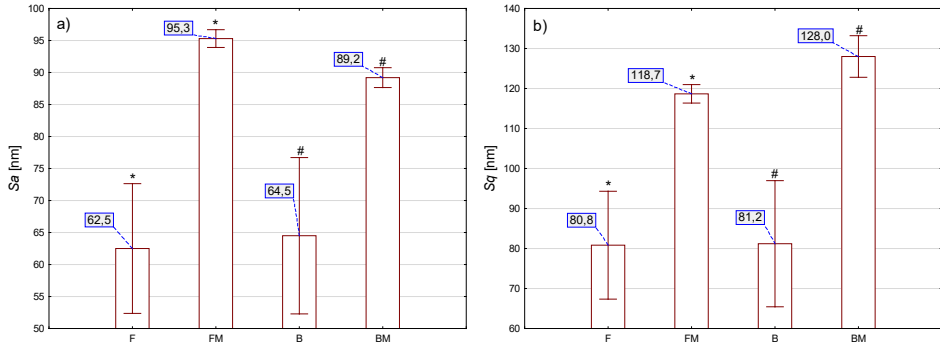
Rys. 5.19. Mikrostruktura kompozytów F i FM przed i po polimeryzacji. Opis oznaczeń w tekście



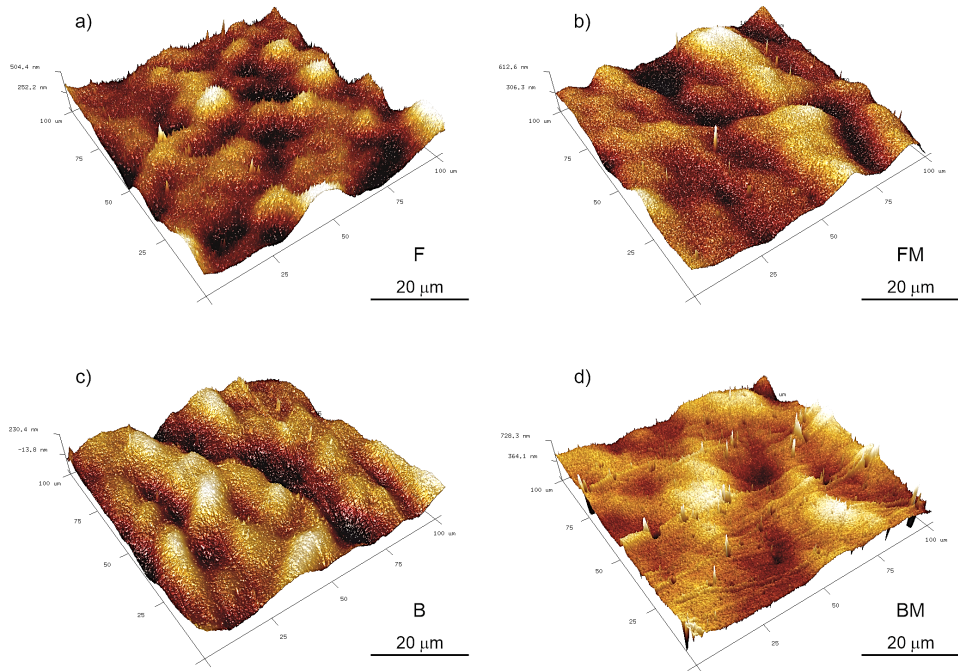
Rys. 5.20. Mikrostruktura kompozytów B i BM przed i po polimeryzacji

### 5.3. Topografia powierzchni

Wyniki pomiarów mikrochropowatości przedstawiono na wykresie (Rys. 5.21), natomiast mapy 3D powierzchni próbek zamieszczono na rysunku 5.22. Ocena powierzchni wykazała statystycznie istotny wzrost wartości mikrochropowatości po modyfikacji kompozytów kauczukiem, pomimo identycznego sposobu przygotowania próbek. Parametry  $Sa$  i  $Sq$  dla materiałów po modyfikacji wzrosły o około 50%.



Rys. 5.21. Zestawienie wartości parametrów chropowatości dla badanych materiałów: a)  $Sa$ , b)  $Sq$ . Symbole oznaczają różnice istotne statystycznie: (\*) dla materiałów F i FM oraz (#) dla B i BM



Rys. 5.22. Mapa 3D profilu chropowatości dla badanych materiałów: a) kompozyt F, b) FM, c) B i d) BM

Przyczyn zmian chropowatości należy upatrywać w innej morfologii zbrojenia w warstwie powierzchniowej kompozytów. W przypadku kompozytów podstawowych F i B układ złożony jest z mieszaniny żywic oraz obecnego w niej zbrojenia. Sytuacja zmienia się w przypadku wprowadzenia do osnowy kauczuku, który jak już wykazano uprzednio, nie jest mieszalny z żywicami osnowy oraz różni się od nich lepkością. W tej sytuacji lokalizacja zbrojenia, a szczególnie nanocząstek krzemionki pirogeniczonej, w całym materiale rzadko jest jednorodna. Z termodynamicznego punktu widzenia lokalizacja nanowypełniacza będzie zależeć od bilansu energii międzyfazowych, który można określić za pomocą współczynnika zwilżania  $\omega_a$ , zdefiniowanego jako [323]:

$$\omega_a = \frac{\gamma_{z-p1} - \gamma_{z-p2}}{\gamma_{p1-p2}} \quad (5.5)$$

gdzie:  $\gamma_{z-pn}$  oznacza energię powierzchniową na granicy między zbrojeniem i polimerami 1 i 2, oraz  $\gamma_{p1-p2}$  odpowiednio między dwoma polimerami. Sumita i in. [323] określili, że gdy  $\omega_a < -1$ , cząstki mają tendencję do lokalizowania w polimerze 1, gdy  $\omega_a > 1$  występuje tendencja do lokalizowania cząstek w polimerze 2. Natomiast w przypadku, gdy  $-1 < \omega_a < 1$ , cząstki zbrojenia będą lokować się na granicy faz.

Kierując się powyższymi przesłankami stwierdzono, że zwiększenie mikrochropowatości powierzchni kompozytów po modyfikacji ciełym kauczukiem wynikać może z innej morfologii zbrojenia w osnowie z powodu obecności kauczuku, którego właściwości są odmienne w stosunku do właściwości pozostałej części osnowy. Cząstki o rozmiarach nanometrycznych mogą preferencyjnie lokować się w domenach kauczuku i w efekcie powodować zmiany mikrochropowatości. Takie umiejscowienie cząstek zbrojenia w domenach kauczuku zostało potwierdzone przez obserwacje w badaniach mikroskopowych.

#### 5.4. Kąt zwilżania i swobodna energia powierzchniowa

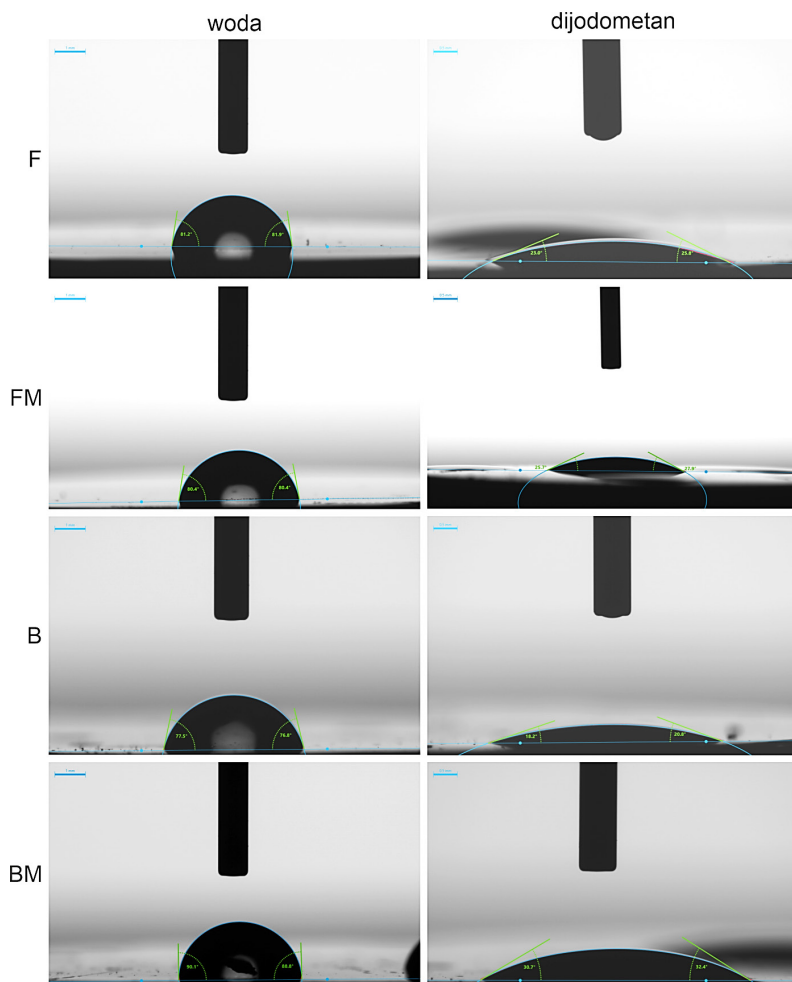
Kąt zwilżania powierzchni materiału określa zdolność cieczy do rozprzestrzenienia się na jego powierzchni, jest to parametr opisujący hydrofilowy lub hydrofobowy charakter danej powierzchni. W analizowanym przypadku ma to przełożenie zarówno na podatność kompozytów do sorpcji wody, jak również tworzenia na ich powierzchni filmu bakteryjnego, co jest niezwykle istotne z punktu widzenia sukcesu klinicznego.

Swobodna energia powierzchniowa (SEP) jest jedną z wielkości termodynamicznych opisującą stan równowagi atomów w warstwie wierzchniej materiałów. Odzwierciedla ona szczególny stan niezrównoważenia oddziaływań międzycząsteczkowych, jaki występuje na granicy faz dwóch różnych ośrodków. Swobodna energia powierzchniowa materiałów zależy, między innymi, od struktury geometrycznej powierzchni, niektórych cech fizycznych materiałów, a także od właściwości fazy fizysoorpcyjnej na powierzchni ciała stałego. W omawianym w niniejszej pracy przypadku kompozytów stomatologicznych, wszystkie próbki przygotowywane były w identyczny sposób,

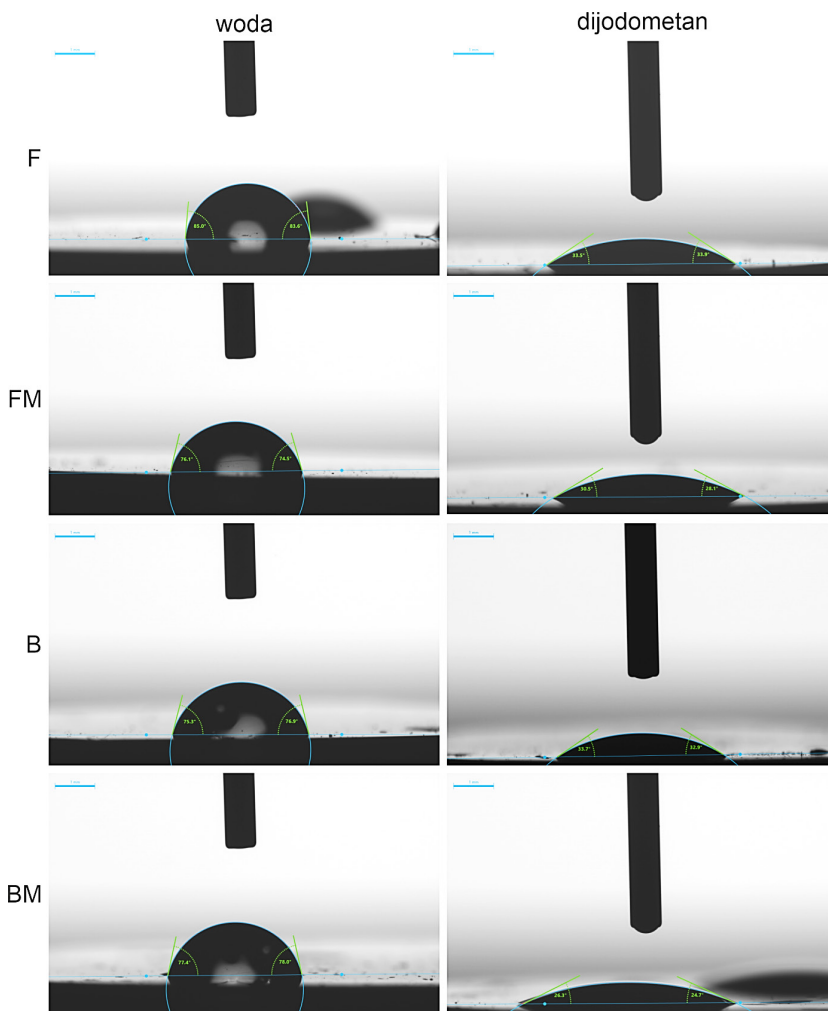
jednakże pomiary AFM wykazały różnice w mikrochropowatości po modyfikacji kauczukiem, spowodowane inną morfologią zbrojenia. SEP jest również istotnym parametrem z punktu widzenia tworzenia połączeń adhezyjnych z tkankami zęba czy też z systemem wiążącym. Wartość SEP kompozytów stomatologicznych w powiązaniu z SEP powierzchni zębiny (pokrytej systemem wiążącym), może dać informacje na temat wytrzymałości adhezyjnej interfejsu wypełnienie – ząb.

Reprezentatywne fotografie kropli cieczy na powierzchni badanych materiałów będące podstawą pomiarów kąta zwilżania i SEP zamieszczono na rysunku 5.23, natomiast po 24 godzinach inkubacji w wodzie na rysunku 5.24.

Wyniki pomiarów kąta zwilżania wraz z wartością swobodnej energii powierzchniowej i jej składowymi: dyspersyjną i polarną, zamieszczono w tabeli 5.1 i na rysunku 5.25.



Rys. 5.23. Reprezentatywne obrazy kropli cieczy na powierzchniach badanych materiałów bezpośrednio po polimeryzacji



Rys. 5.24. Reprezentatywne obrazy kropli cieczy na powierzchniach badanych materiałów po 24 godz. inkubacji w wodzie destylowanej

Uzyskane wyniki pomiaru kątów zwilżania dla powierzchni kompozytów są zbieżne z uzyskanymi przez autorów pracy [324]. Wszystkie badane materiały wykazują silną hydrofobowość ( $\theta > 65$  [19]). Modyfikacja kauczukiem obydwu typów kompozytów istotnie podwyższa kąt zwilżania wodą. Przyczyny wzrostu hydrofobowości modyfikowanych kauczukiem kompozytów należy upatrywać w zmianie topografii powierzchni (wzrost chropowatości), jak również w czynnikach fizykochemicznych. Żywica BisGMA, jako główny składnik osnowy kompozytów, posiada polarne grupy hydroksylowe [325], natomiast ciekły kauczuk jest niepolarny [326], co będzie sprzyjać zwiększaniu kąta zwilżania.



Tab. 5.1. Zestawienie wyników pomiarów kąta zwilżania i energii powierzchniowej badanych kompozytów bezpośrednio po polimeryzacji i po 24 godz. inkubacji w wodzie destylowanej. Indeksy przy wartościach kątów  $\Theta$  dla wody oraz SEP oznaczają różnice istotne statystycznie pomiędzy oznaczonymi wartościami

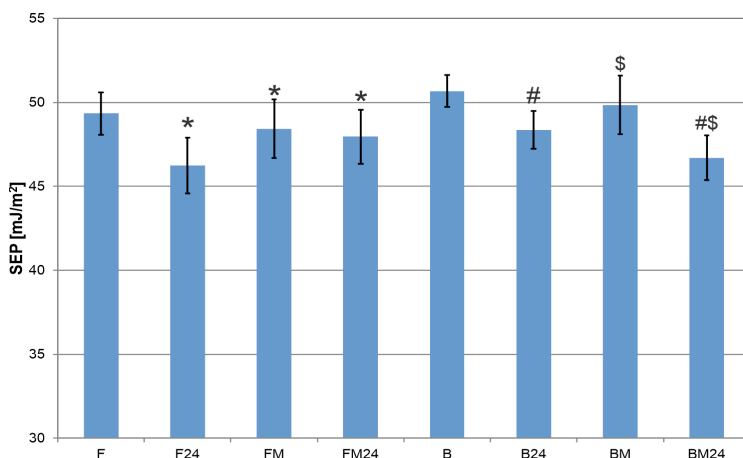
Kompozyty	F	FM	B	BM
<b>bezpośrednio po polimeryzacji</b>				
Kąt zwilżania wodą $\Theta$ [deg]	78,62±2,48 <sup>1</sup>	81,98±2,74 <sup>1,2</sup>	75,39±1,51 <sup>3</sup>	77,23±1,92 <sup>3,4</sup>
Kąt zwilżania dijodometanem $\Theta$ [deg]	23,55±1,64	23,68±3,15	25,26±2,20	20,08±1,24
Składowa dyspersyjna energii powierzchniowej [mJ/m <sup>2</sup> ]	46,66±0,56	46,61±1,07	47,76±0,37	46,06±1,27
Składowa polarna energii powierzchniowej [mJ/m <sup>2</sup> ]	2,68±0,71	1,81±0,66	2,91±0,57	3,79±0,53
Swobodna energia powierzchniowa [mJ/m <sup>2</sup> ]	49,33±1,27 <sup>a</sup>	48,42±1,74	50,67±0,94 <sup>c</sup>	49,84±1,74 <sup>e</sup>
<b>po 24 godz. inkubacji w wodzie destylowanej</b>				
Kąt zwilżania wodą $\Theta$ [deg]	78,24±4,68	78,17±2,10 <sup>2</sup>	75,44±2,32 <sup>3,5</sup>	83,77±3,05 <sup>4,5</sup>
Kąt zwilżania dijodometanem $\Theta$ [deg]	33,34±2,54	28,48±2,37	29,97±3,07	27,78±2,69
Składowa dyspersyjna energii powierzchniowej [mJ/m <sup>2</sup> ]	42,78±1,14	44,84±0,94	44,23±0,79	45,12±1,05
Składowa polarna energii powierzchniowej [mJ/m <sup>2</sup> ]	3,46±1,53	3,11±0,66	4,12±0,85	1,58±0,69
Swobodna energia powierzchniowa [mJ/m <sup>2</sup> ]	46,24±1,67 <sup>a,b</sup>	47,95±1,61 <sup>b</sup>	48,36±1,12 <sup>c,d</sup>	46,70±1,32 <sup>d,e</sup>

Po inkubacji w wodzie obserwowano statystycznie istotne zmniejszenie wartości kąta zwilżania dla wody dla materiałów FM i B, natomiast materiał BM stał się istotnie bardziej hydrofobowy. Niższe wartości kątów zwilżania po inkubacji w wodzie wskazują na zwiększenie hydrofilowości, co może być związane z tworzeniem mostkowych wiązań wodoru między pochłoniętą wodą a powierzchnią kompozytu [324]. Wysokie kąty zwilżania związane są z istnieniem silnych sił odpychających między powierzchnią, a absorbowanymi cząsteczkami wody. Tworzy się w ten sposób cienka, równa i silnie hydrofobowa warstwa powyżej powierzchni nasyconego wodą materiału. Warstwa ta stanowi pewnego rodzaju powierzchnię, która może zostać zniszczona poprzez ścieraanie, ale także odnowiona w okresie użytkowania wypełnienia.

Wartości swobodnej energii powierzchniowej  $\gamma_s$  dla badanych materiałów przed i po inkubacji w wodzie wraz z zaznaczeniem różnic istotnych statystycznie zamieszczono na rysunku 5.25. Odnotowano statystycznie istotne obniżenie wartości SEP w przypadku kompozytu FM w stosunku do F, od wartości 49,33 do 48,42 mJ/m<sup>2</sup>. Kompozyt B osiągnął wyższą wartość SEP w porównaniu do F, podobnie jak w przypadku kompozytów BM i FM, co wskazuje na wpływ większej ilości zbrojenia. Dla kompozytu BM uzyskano niższe wartości niż dla kompozytu B, jednakże różnice nie wykazywały istotności statystycznej. Inkubacja w wodzie obniżyła statystycznie istotnie wartości swobodnej energii powierzchniowej we wszystkich przypadkach badanych materiałów. Co istotne we wszystkich przypadkach badanych kompozytów, decydujący udział w wielkości swobodnej energii powierzchniowej ma składowa dyspersyjna, co oznacza wyższe powinowactwo adhezyjne do substancji niepolarnych. Podobne zależności uzyskali m.in. Rüttermann i in. [324]. W przypadku kompozytu FM wartość tej składowej obniżyła się o 32% w stosunku do kompozytu F. Natomiast w przypadku kompozytu BM uzyskano wzrost wartości składowej polarnej

Uzyskane wyniki  $\gamma_s$  miały wyższe wartości niż podawane w pracach [324,327,328]. Podwyższenie wartości swobodnej energii powierzchniowej wiąże się z innym składem żywic i zbrojenia, może oznaczać również obniżenie pracy adhezji, czego efektem może być ograniczone tworzenie filmu bakteryjnego.

Ważnym czynnikiem sprzyjającym tworzeniu się płytki nazębnej na materiałach dentystrycznych jest wzrost zwilżalności lub energii swobodnej powierzchni wypełnień stomatologicznych [329,330]. Wiele prac dotyczących zwilżalności kompozytów dentystrycznych wskazuje, że powierzchnie hydrofobowe mają mniejszy potencjał do kolonizowania przez bakterie [331]. Zatem materiały do wypełnień stomatologicznych powinny mieć dobrą zwilżalność w stosunku do systemu wiążącego (połączenie wypełnienie – tkanki zęba), aby zapewnić wymaganą adhezję połączenia, natomiast powierzchnia zewnętrzna (również żująca) powinna wykazywać niską zwilżalność w celu zapobiegania adhezji bakterii.

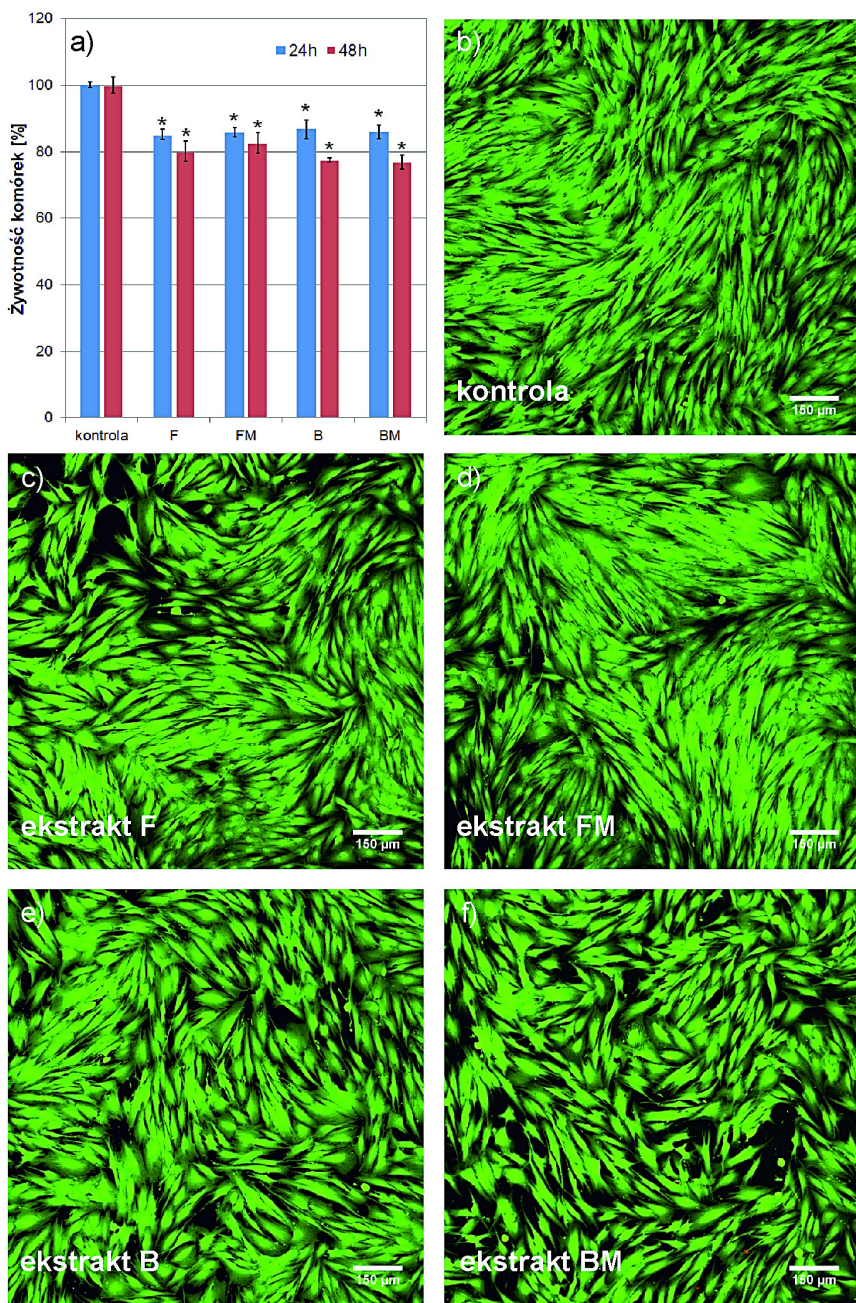


Rys. 5.25. Zestawienie wyników pomiaru SEP dla materiałów bezpośrednio po polimeryzacji oraz po 24 godzinach inkubacji w wodzie destylowanej. Symbole (\*) wskazują na różnice istotne statystycznie względem materiału F, (#) – względem materiału B, (\$) – różnica istotna statystycznie pomiędzy materiałami BM i BM24

Modyfikacja kompozytów stomatologicznych za pomocą ciekłego kauczuku sprzyja zatem zwiększaniu ich hydrofobowości i obniża wartość swobodnej energii powierzchniowej. Jest to szczególnie istotne w aspekcie obniżenia możliwości kolonizowania tak zmodyfikowanych wypełnień przez bakterie.

## 5.5. Ocena cytotoksyczności

Test cytotoksyczności przeprowadzony zgodnie z normą ISO 10993–5 wykazał, że wszystkie badane materiały były nietoksyczne w stosunku do komórek eukariotycznych, ponieważ żywotność komórek po ekspozycji na ekstrakty z materiałów wynosiła ponad 70% w porównaniu z komórkami kontrolnymi (Rys. 5.26). Po 24-godzinnej inkubacji z ekstraktami z materiałów żywotność fibroblastów została zmniejszona tylko do ok. 85%, podczas gdy przedłużona ekspozycja na ekstrakty do 48 godzin doprowadziła do dalszego zmniejszenia żywotności komórek do 77% w przypadku materiałów B i BM i do ok. 80–82% w przypadku F i FM. Co istotne, modyfikacja kompozytów kauczukiem nie miała negatywnego wpływu na żywotność komórek. Barwienie live/dead potwierdziło, że ekstrakty wszystkich materiałów były nietoksyczne dla fibroblastów BJ. Komórki eksponowane na ekstrakty miały prawidłową morfologię, były dobrze rozplaszczone i wykazywały tylko zieloną fluorescencję, co wskazuje na ich wysoką żywotność.



Rys. 5.26. a) Cytotoksyczność ekstraktów z materiałów ocenianych zgodnie z normą ISO 10993-5 za pomocą testu MTT, symbolem (\*) oznaczono różnice istotne statystycznie w stosunku do próbki kontrolnej, b) do f) wyniki podwójnego barwienia martwych/żywych komórek (żywe komórki – zielona fluorescencja, martwe komórki – czerwona fluorescencja)

Modyfikacja kauczukiem nie spowodowała istotnej statystycznie zmiany żywotności komórek dla obydwu grup badanych kompozytów.

Kompozyty typu *flow* stosuje się w ubytkach klasy V lub w większych uzupełnieniach, gdzie istnieje ryzyko stanu zapalnego miazgi. W tych przypadkach zachowana grubość zębiny może być niewielka lub też odsłonięta może być duża powierzchnia zębiny, co powoduje łatwą migrację związków z kompozytu do tkanek organizmu. Zatem biokompatybilność kompozytów ma kluczowe znaczenie zarówno dla zachowania równowagi biochemicznej organizmu, jak i dla sukcesu klinicznego wypełnienia. Chociaż ryzyko kliniczne podrażnienia miazgi przy użyciu materiałów na bazie żywicy nie zostało całkowicie rozpoznane, istnieją dowody na takie podrażnienie [332] oraz na zdolność monomerów żywicy do przechodzenia przez zębinę na poziomie cytotoksycznym [333].

Kompozyty kondensowalne zawierają mniejszą ilość żywicy, co ma wpływ na ich niższą cytotoksyczność. Jednak ich właściwości biologiczne mogą zależeć również od innych czynników wpływających na uwalnianie związków.

## 5.6. Sorpcja wody i rozpuszczalność

Uśrednione wyniki pomiarów zmiany masy (procentowo) przy sorpcji wody zamieszczono na rysunku 5.27. Obserwowano dynamiczny przyrost masy w pierwszych 2 dniach inkubacji, po czym prędkość przyrostu malała aż do osiągnięcia stanu nasycenia. W przypadku kompozytów typu *flow* obserwowano niższy przyrost masy dla kompozytu modyfikowanego FM, dla którego odnotowano maksymalny przyrost masy na poziomie 1,24%, natomiast dla kompozytu F było to 1,36%. Podobnie w przypadku kompozytów kondensowalnych, modyfikacja kauczukiem spowodowała ograniczenie sorpcji wody i mniejsze przyrosty procentowe w przypadku materiału BM, dla którego uzyskano maksymalny przyrost na poziomie 0,78%, natomiast dla kompozytu B uzyskano najwyższą wartość przyrostu równą 0,94%. Zmniejszenie udziału osnowy w kompozytach B i BM, w stosunku do kompozytów typu *flow*, spowodowało istotne ograniczenie sorpcji wody i niższe przyrosty procentowe masy. Wykresy zależności procentowej zmiany masy w zależności od czasu przy sorpcji opisano równaniem typu:

$$\frac{1}{y} = a + \frac{b}{t} \quad (5.6)$$

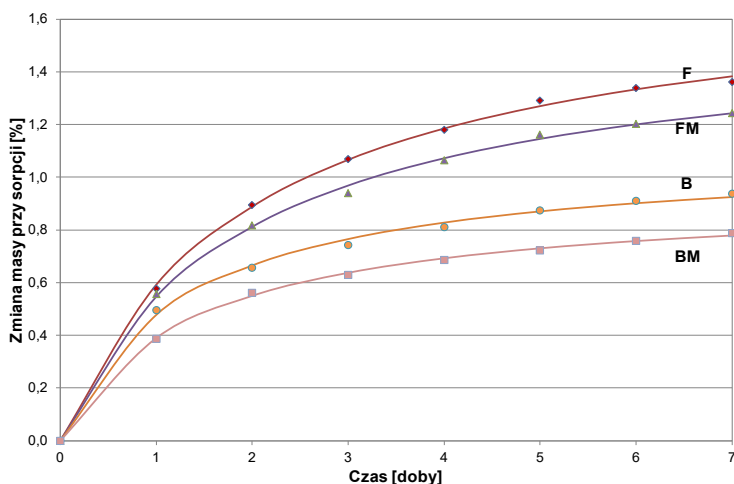
gdzie:  $y$  – procentowa zmiana masy,  $t$  – czas,  $a$  i  $b$  – stałe. Wartości stałych zamieszczono w tabeli 5.2.

Krzywe przedstawione na rysunku 5.27 wykazują tendencję rosnącą, nawet w ostatnim przedziale czasowym pomimo, że masa próbek nie zmieniała się więcej niż o 0,1 mg w ciągu 24 godzin, zgodnie z zaleceniami normy ISO 4049 dla metodyki pomiaru chłonności i rozpuszczalności wody. Tendencja wzrostowa w ostatnim przedziale czasowym wynika z zastosowania wartości średnich do sporządzenia wykresów.

Dlatego też wartość stężenia nasycenia  $C_s$  wyznaczono w oparciu o aproksymację wyników. W tym celu wykorzystano wartość granicy funkcji opisanej równaniem (5.6) przy czasie dążącym do nieskończoności:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{t}{at + b} = \frac{1}{a} \quad (5.7)$$

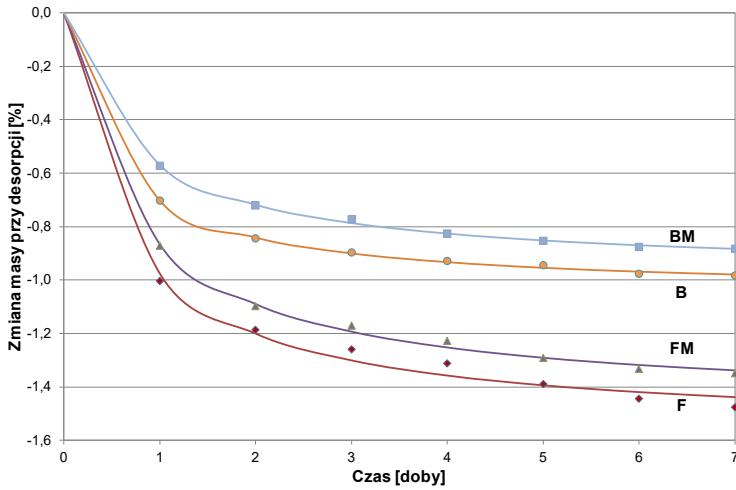
W przypadku desorpcji wody uzyskane procentowe zmiany masy wykazywały tę samą zależność funkcyjną (równanie 5.6). Na tej podstawie wyliczono wartości stężenia nasycenia  $C_s$  przy sorpcji i desorpcji, a wyniki zamieszczono w tabeli 5.2. Pozostaje to w zgodności z postulatami Krishnana [262,263] o uzyskaniu stanu saturacji.



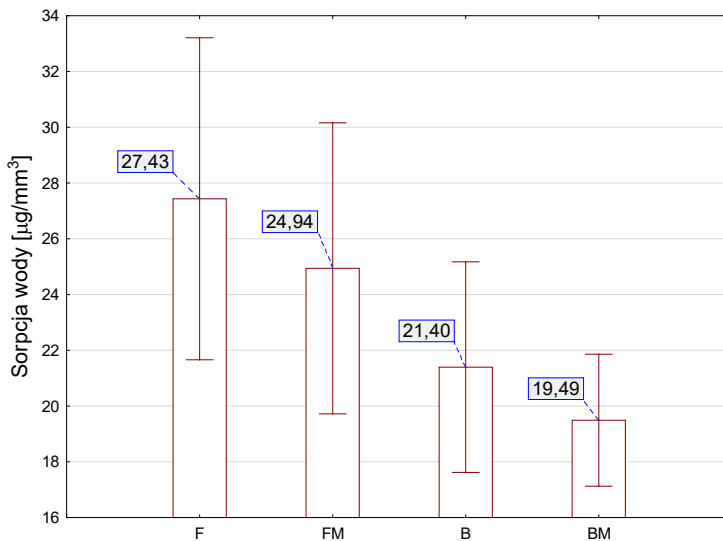
Rys. 5.27. Procentowa zmiana masy w czasie przy sorpcji wody

Największy ubytek wody wykazywał materiał F (obniżenie masy o -1,47%), następnie w kolejności FM (-1,34%), B (-0,98%) i BM (-0,88%). Wyższe ubytki w porównaniu do sorpcji wody wynikają z częściowej rozpuszczalności materiałów (masa zmierzona po desorpcji  $m_3$  jest niższa niż masa początkowa  $m_1$ ). W odróżnieniu od wykresów sorpcji, desorpcja wykazywała największą dynamikę w pierwszej dobie, w późniejszym okresie zmiany były stosunkowo niewielkie i asymptotycznie dążyły do wartości stanu bezwodnego.

Rezultaty oznaczeń sorpcji wody zamieszczono na rysunku 5.29. Uzyskane wyniki wskazują na spadkową tendencję sorpcji wody po modyfikacji kauczukiem, jednak różnice pomiędzy wartościami średnimi dla par materiałów F, dla którego sorpcja wynosiła  $27,43 \mu\text{g}/\text{mm}^3$  i FM ( $24,94 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ ) oraz B ( $21,40 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ ) i BM ( $19,49 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ ) nie były istotne statystycznie. Podobnie, rezultaty uzyskane dla rozpuszczalności wskazują na spadkową tendencję rozpuszczalności po modyfikacji kauczukiem, jednakże bez statystycznej istotności różnic wartości średnich.



Rys. 5.28. Procentowa zmiana masy w czasie przy desorpcji wody

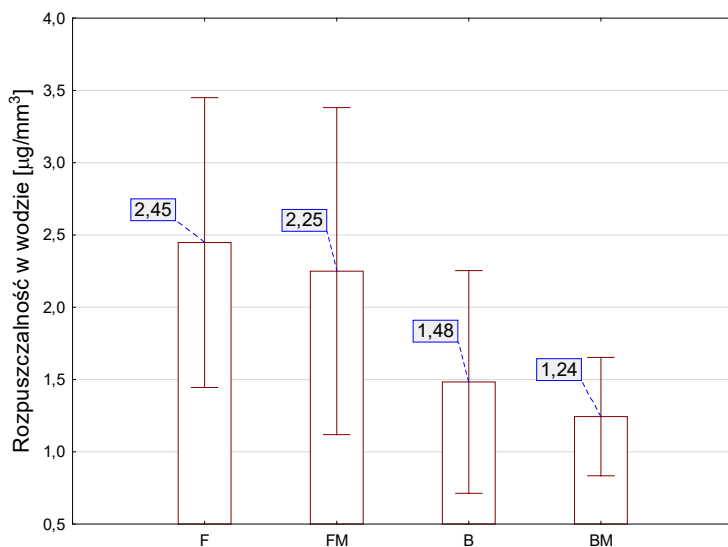


Rys. 5.29. Sorpcja wody badanych materiałów

W obydwu przypadkach badań zauważalna jest istotnie niższa chłonność jak i rozpuszczalność w przypadku kompozytów kondensowalnych w porównaniu z kompozytami typu *flow*. Wynika to z niższego udziału żywicy w kompozytach B i BM.

Rozpuszczalność badanych kompozytów mieści się w zakresie 1,24 do 2,45 µg/mm<sup>3</sup>, co przy objętości próbki na poziomie 230 mm<sup>3</sup> daje maksymalnie ok. 0,5 mg materiału rozpuszczonego w czasie 7 dni. Badania cytotoksyczności (opisane w rozdziale 5.5), prowadzone na ekstraktach z badanych kompozytów, wykazały brak toksyczności

w stosunku do komórek eukariotycznych. Należy tu zauważyć, że 0,5 mg materiału przeszło do środowiska wodnego z powierzchni ok. 3,5 cm<sup>2</sup>. W przypadku rzeczywistych wypełnień wykonywanych w gabinecie stomatologicznym, wypełnienie kontaktuje się ze środowiskiem jamy ustnej przez powierzchnię o wielkości ok. 0,2 cm<sup>2</sup>, co dodatkowo ogranicza migrację składników do otoczenia.



Rys. 5.30. Rozpuszczalność badanych materiałów w wodzie

Sorpcja wody w materiałach kompozytowych jest procesem dyfuzyjnym i zachodzi głównie w osnowie żywicy [334]. Cząsteczki wody dyfundują do materiału, wywołując degradację chemiczną z tworzeniem produktów, które mogą być uwalniane z materiału [201,335]. Wpływ na dyfuzję oraz sorpcję wody ma hydrofobowość materiału oraz wartość swobodnej energii powierzchniowej [204]. Kompozyty modyfikowane kauczukiem wykazywały wyższe kąty zwilżania i niższą wartość swobodnej energii powierzchniowej. O ile uzyskane wyniki sorpcji i rozpuszczalności nie wykazują statystycznie istotnych różnic dla materiałów modyfikowanych kauczukiem i materiałów bez modyfikacji, to obserwuje się jednak tendencję spadkową w materiałach z dodatkiem kauczuku.

Dyfuzja wody prowadzi również do erozji materiału kompozytowego spowodowanej uwalnianiem nieprzereagowanych monomerów (monomerów reszkowych) [335]. Szybkość dyfuzji wody oraz uwalnianie monomerów uzależnione są od wielkości cząstek polimeru, a więc także od stopnia konwersji. Zarówno konsystencja jak i sposób nakładania materiału może mieć wpływ na utworzenie mikroporowatości, zwiększającej sorpcję wody. Niezwykle ważne jest zatem staranne zakładanie materiału do ubytku i usuwanie powietrza. Korzystne są tu również dodatkowo stosowane techniki, jak na przykład wstępne podgrzewanie kompozytu przed aplikacją. Podgrzanie materiału



może przynieść korzyści nie tylko w postaci lepszej poręczności operacyjnej poprzez obniżenie lepkości, ale również polepszenie adhezji do ścianek zęba [336] i polepszenie szczelności brzeżnej dzięki polepszeniu kontaktu ze ścianką ubytku [337]. Ponadto, podwyższona temperatura zwiększa ruchliwość cząstek osnowy kompozytu, powodując lepszy stopień konwersji, co z kolei może sprzyjać poprawie właściwości fizycznych i mechanicznych.

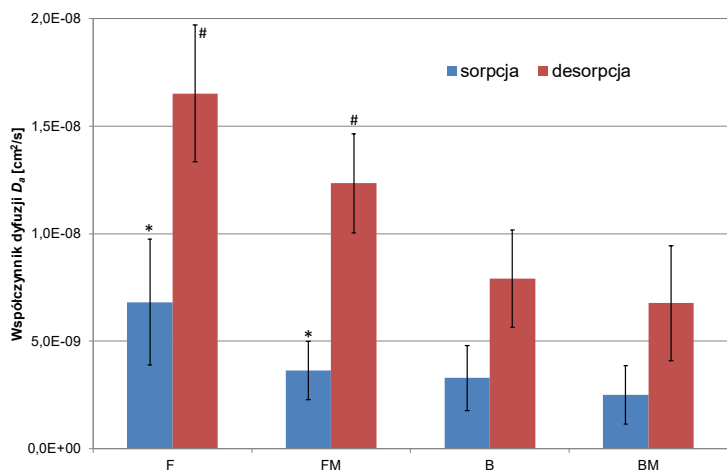
Rezultaty przedstawione powyżej dotyczą układu dwufazowego (żywica+zbrojenie) o różnej zawartości fazy ceramicznej, która w postaci litej zwykle uważana jest za nienasiąkliwą. Zarówno czynnik czasu jak i udział zbrojenia w materiale kompozytowym mają wpływ na charakterystykę sorpcji wody [335,338]. Materiały o wyższej zawartości osnowy absorbują więcej wody. W wyniku degradacji kompozytów zbrojenie może jednak uwalniać jony, które będą przenikać do otaczającego środowiska.

Wartości pozornych współczynników dyfuzji przy sorpcji i desorpcji zamieszczono na rysunku 5.31. Modyfikacja kauczukiem spowodowała statystycznie istotną zmianę współczynnika dyfuzji zarówno przy sorpcji jak i przy desorpcji dla materiałów typu *flow*. W przypadku materiału F współczynnik dyfuzji wynosił  $6,82 \cdot 10^{-9} \pm 2,94 \cdot 10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/s, natomiast dla materiału FM  $3,64 \cdot 10^{-9} \pm 1,35 \cdot 10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/s. W przypadku kompozytów kondensowalnych tendencja spadkowa współczynników dyfuzji również wystąpiła, jednakże statystycznie istotne różnice nie wystąpiły z powodu mniejszej ilości osnowy w kompozycie. Współczynniki dyfuzji liczone były dla pierwszej doby inkubacji i suszenia, gdzie obserwowano największą dynamikę zmian masy. Przyrosty masy w trakcie sorpcji wynosiły od 0,4% do 0,6%, natomiast ubytki masy przy desorpcji od -0,6% do -1,0%. Dyfuzja wody w trakcie desorpcji następowała bardziej intensywnie, co ma odzwierciedlenie w wartościach współczynników dyfuzji. Dodatek kauczuku ograniczył sorpcję wody, stąd niższe gradienty koncentracji i mniejszy współczynnik dyfuzji. Parthasarathy i wsp. [339], wynikają z obecności zbrojenia.

Z procesem sorpcji wody związany jest proces hydrolizy, powodujący chemiczną degradację osnowy kompozytu. W jej trakcie zachodzi rozpad wiązań wodorowych pomiędzy poszczególnymi łańcuchami polimeru połączony ze wstępną depolimeryzacją. Powoduje to zwiększenie rozpuszczalności polimeru, a co za tym idzie, znaczne obniżenie lepkości. Zainicjowany w ten sposób proces zaczyna przebiegać coraz szybciej z wytworzeniem produktów pośrednich o zróżnicowanej długości łańcuchów [335]. Munksgaard i Freund [115] wyznaczyli współczynniki hydrolizy różnych dimetakrylanów, których wartości rosną w następującej kolejności: HPMa < BisGMA < LAMA < DECMA < TEGDMA < UDMA < DEGDMA. Podczas suszenia następuje niemal całkowite usunięcie cząstek wody, jednakże proces depolimeryzacji pozostawia trwale negatywne skutki w strukturze osnowy. Oprócz degradacji osnowy, uszkodzeniu ulega również połączenie zbrojenie – osnowa, redukując właściwości mechaniczne i tribologiczne kompozytu [338]. Ograniczenie sorpcji wody, jakie zapewnia modyfikacja kauczukiem, pozwala na uzyskanie kompozytu o wyższej trwałości w środowisku jamy ustnej.

Tab. 5.2. Wartości współczynników  $a$  i  $b$  z równania (5.6) wraz ze współczynnikiem korelacji dopasowania krzywej  $r^2$  oraz stężenia nasycenia i współczynnika dyfuzji przy sorpcji i desorpcji wody

Materiał	Współczynniki z równania (5.6)			Stężenie nasycenia $C_s$	Współczynnik dyfuzji $D_a$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
	$a$	$b$	$r^2$		
<b>sorpcja</b>					
F	0,5619	1,1287	0,9992	0,0175	$6,82 \cdot 10^{-9} \pm 2,94 \cdot 10^{-9}$
FM	0,6337	1,1972	0,9989	0,0155	$3,64 \cdot 10^{-9} \pm 1,35 \cdot 10^{-9}$
B	0,9124	1,1836	0,9977	0,0108	$3,29 \cdot 10^{-9} \pm 1,52 \cdot 10^{-9}$
BM	1,0699	1,4991	0,9991	0,0093	$2,50 \cdot 10^{-9} \pm 1,36 \cdot 10^{-9}$
<b>desorpcja</b>					
F	-0,6401	-0,3859	0,9957	-0,0156	$1,65 \cdot 10^{-8} \pm 3,18 \cdot 10^{-9}$
FM	-0,6792	-0,4767	0,9988	-0,0147	$1,23 \cdot 10^{-8} \pm 2,31 \cdot 10^{-9}$
B	-0,9536	-0,4714	0,9996	-0,0105	$7,92 \cdot 10^{-9} \pm 2,26 \cdot 10^{-9}$
BM	-1,0277	-0,7300	0,9996	-0,0097	$6,77 \cdot 10^{-9} \pm 2,68 \cdot 10^{-9}$



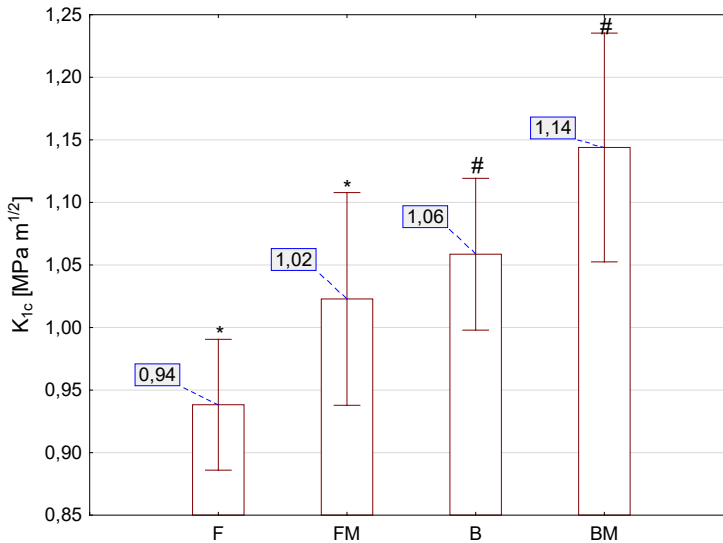
Rys. 5.31. Zestawienie wartości współczynników dyfuzji przy sorpcji i desorpcji wody. Symbole wskazują na różnice istotne statystycznie

## 5.7. Ocena właściwości mechanicznych

W ramach oceny właściwości mechanicznych wykonano test odporności na pęknięcie, test zginania (z którego wyznaczono wytrzymałość na zginanie, moduł Younga oraz odkształcenie przy zniszczeniu) oraz badania mikrotwardości.

### 5.7.1. Odporność na pękanie

Średnie wartości współczynnika intensywności naprężeń  $K_{Ic}$  z odchyleniem standardowym zaprezentowano na rysunku 5.32. Wyniki wykazują różnice istotne statystycznie dla każdej pary materiałów (typu *flow* i kondensowalnych). Dla materiału F uzyskano 0,94 MPa·m<sup>1/2</sup>, natomiast dla materiału FM 1,02 MPa·m<sup>1/2</sup>. W przypadku kompozytów kondensowalnych odnotowano następujące wartości współczynnika odporności na pękanie: dla kompozytu B: 1,06 MPa·m<sup>1/2</sup>, natomiast dla kompozytu BM 1,14 MPa·m<sup>1/2</sup>. Wprowadzenie ciepłego kauczuku do osnowy żywicy kompozytów spowodowało około 8–9% wzrost odporności na pękanie w porównaniu z materiałami bez modyfikacji. Zaobserwowano również wzrost odporności na pękanie o 13% i 12% przy zwiększeniu ilości zbrojenia z 60% do 78% odpowiednio dla kompozytów niemodyfikowanych i modyfikowanych.



Rys. 5.32. Zestawienie wartości współczynnika intensywności naprężeń  $K_{Ic}$  dla badanych kompozytów. Symbole oznaczają różnice istotne statystycznie

W porównaniu do mieszanin żywic bez udziału zbrojenia wartość współczynnika odporności na pękanie dla materiału FM jest niemal 2,5-krotnie niższa, natomiast w przypadku materiału BM obniżenie wartości współczynnika  $K_{Ic}$  wynosi 2,12 razy. Silnie zaznacza się tu wpływ zbrojenia i inne mechanizmy pękania.

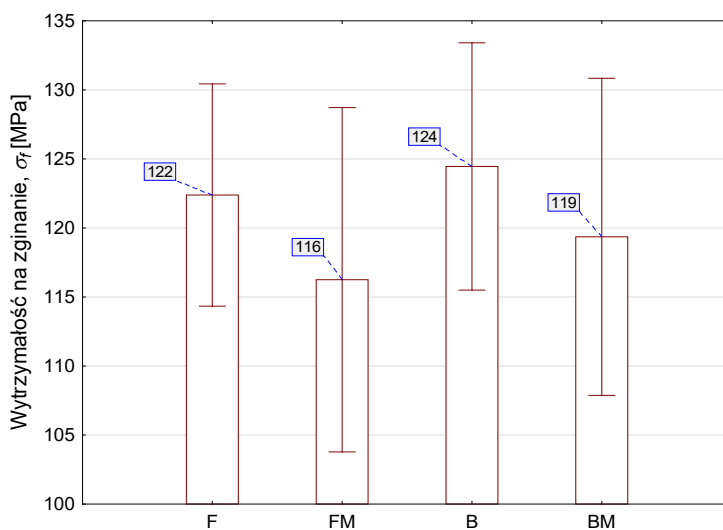
Według Lange [340] obecność fazy rozproszonej w kruchym materiale może zwiększyć zarówno jego wytrzymałość, jak i energię pękania. Wynika to z powodu spinania pęknięcia jako efekt obecności cząstek zbrojenia na ścieżce pękania. Uzyskane wyniki wykazały ponadto znaczną poprawę wartości współczynnika  $K_{Ic}$  poprzez zwiększenie objętości zbrojenia, co jest zgodne wynikami prac [202,341,342]. Wyjaśnienie mechanizmu wzrostu odporności na pękanie w wyniku modyfikacji osnowy kauczukiem

wymaga przeprowadzenia badań mikroskopowych. Wyniki tych badań zamieszczono w rozdziale 5.8.

### 5.7.2. Wytrzymałość na zginanie

Zestawienie wyników pomiarów wytrzymałości na zginanie zaprezentowano na rysunku 5.33. Obserwuje się tendencję spadkową w wartościach wytrzymałości na zginanie po modyfikacji kauczukiem, jednakże bez statystycznej istotności. Wszystkie kompozyty prezentują podobny poziom wartości  $\sigma_f$ , w odróżnieniu od wytrzymałości wyznaczonej dla żywicy z kauczukiem (rozdz. 5.1.1), gdzie uzyskano wyższe wartości wytrzymałości na zginanie dla żywicy F w porównaniu do żywicy B. Uwydatnia się tu wpływ obecności zbrojenia na właściwości mechaniczne. Kompozyty B i BM wykazują nieco wyższe wartości wytrzymałości na zginanie w porównaniu do kompozytów F i FM.

Włączenie zbrojenia do osnowy żywicy wpływa ogólnie na poprawę właściwości mechanicznych kompozytów stomatologicznych, pod warunkiem, że cząstki wypełniacza są związane z osnową polimerową, w przeciwnym razie efekt może być przeciwny [343]. Bociąg i wsp. [322] odnotowali niewielki wpływ ilości zbrojenia na wytrzymałość na zginanie kompozytów stomatologicznych, co potwierdza wyniki uzyskane w niniejszej pracy.



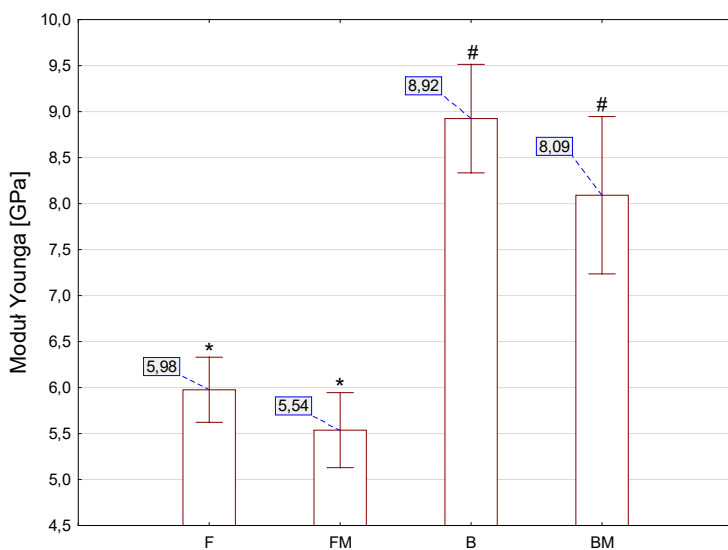
Rys. 5.33. Zestawienie wyników wytrzymałości na zginanie

Uzyskane wyniki wytrzymałości na zginanie dla materiałów wyjściowych (F i B) mają niższe wartości niż deklarowane przez producenta [63,64]. Różnice wynikają przede wszystkim ze specyfiki komponentów kompozytów polimerowo-ceramicznych oraz źródła światła polimeryzacji. Ilość czynników mogących kształtować te

właściwości jest bardzo duża, a zestawienie ich wszystkich wymaga dogłębnej analizy każdego pojedynczego układu osnowa – zbrojenie oraz świadomości istnienia skomplikowanych interakcji na granicy faz. Sama reakcja na światło, inicjująca polimeryzację materiału, zależna jest zarówno od cech materiałowych (osnowy i zbrojenia oraz rodzaju i udziału materiałów dodatkowych), jak i cech samego źródła światła. Jednakże, co istotne, wszystkie badane kompozyty spełniają wymagania normy ISO 4049 odnośnie wartości wytrzymałości na zginanie, co do której wymogiem jest uzyskanie wartości minimum 80 MPa.

### 5.7.3. Moduł Younga

Wyniki pomiarów modułu Younga, wraz z wartościami odchylenia standardowego pokazano na rysunku 5.34. Modyfikacja ciekłym kauczukiem obniżyła wartość modułu Younga o 7,3% dla materiałów typu *flow* oraz o 9,3% dla kompozytów kondensowalnych. Zwiększenie ilości zbrojenia z 60% do 78% powoduje zwiększenie o około 13% i 12% modułu Younga odpowiednio dla kompozytów przed i po modyfikacji. Uzyskany rozrzut wyników mieści się w zakresie 5,9% do 10,5%, głównie dzięki jednorodności strukturalnej materiału.



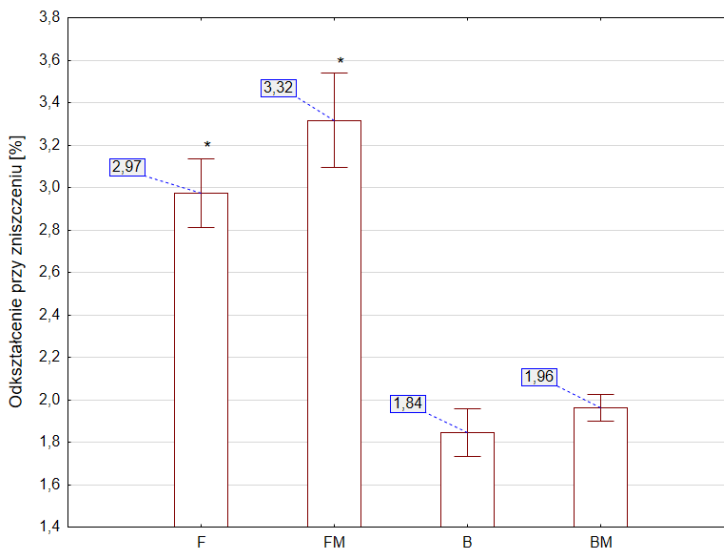
Rys. 5.34. Moduł Younga dla badanych kompozytów. Symbolami oznaczono różnice istotne statystycznie

Obniżenie wartości modułu Younga kompozytów stomatologicznych do odbudowy i wypełnień w wyniku modyfikacji osnowy ciekłym kauczukiem może budzić pewne zastrzeżenia i obawy co do zachowania mechanicznego tych materiałów. Wartość modułu sprężystości dla innych komercyjnych materiałów kompozytowych typu *flow* wynosi  $3,05 \pm 0,60$  GPa (*GradiaDirect Flo*, GC Corp.), natomiast dla kondensowalnych  $6,57 \pm 0,68$  GPa (*Estelite Asteria*, Tokuyama Dental) [344]. Rezultaty badań

zamieszczone w niniejszej pracy wskazują na znacznie wyższe wartości modułu Younga, które są jednocześnie zbliżone do wartości uzyskiwanych dla zębiny, która wynosi  $13 \pm 4$  GPa [345]. Natomiast moduł sprężystości dla szkliwa wynosi  $81 \pm 4$  GPa [346], co jest wartością o rząd wielkości wyższą od uzyskiwanej dla kompozytów stomatologicznych, a osiągalny jedynie w amalgamatach [347]. Wskazuje to na większe deformacje wypełnienia kompozytowego pod wpływem obciążenia mechanicznego rejonu ubytku, co skutkować może powstawaniem nieszczelności brzeżnej. Implikuje to konieczność opracowania właściwych technik zakładania wypełnień minimalizujących ryzyko uszkodzenia i utraty szczelności wypełnienia.

#### 5.7.4. Odształcenie przy zniszczeniu

Zestawienie wyników odkształcenia przy zniszczeniu  $\epsilon_f$  przedstawiono na rysunku 5.35. Modyfikacja kompozytów kauczukiem spowodowała wzrost wartości odkształcenia, zgodnie ze zmianami modułu Younga. Materiały stały się bardziej elastyczne i mniej kruche. W przypadku kompozytu F modyfikacja kauczukiem spowodowała wzrost odkształcenia przy zniszczeniu o prawie 12%, natomiast dla kompozytów kondensowalnych wyniki nie wykazywały różnic istotnych statystycznie pomimo zachowanej tendencji wzrostowej po modyfikacji kauczukiem.

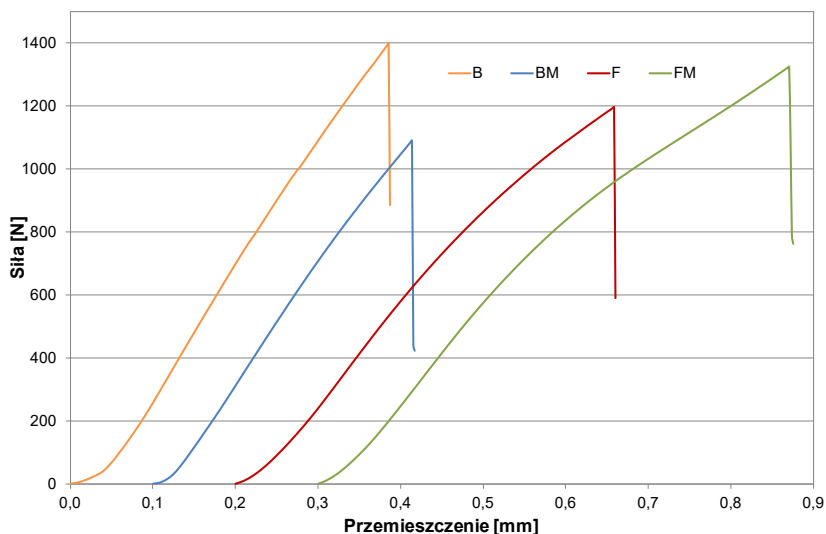


Rys. 5.35. Odształcenie przy zniszczeniu. Symbole wskazują na różnice istotne statystycznie

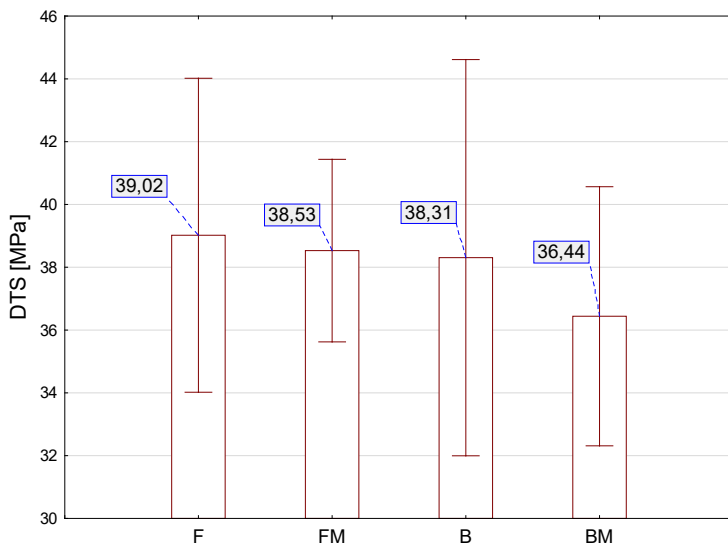
#### 5.7.5. Średnicowa wytrzymałość na rozciąganie

Reprezentatywne krzywe siła-przemieszczenie dla badanych kompozytów zamieszczone na rysunku 5.36. W przypadku kompozytów B i BM obserwowano niemal równoległe krzywe odkształcenia. Natomiast w przypadku kompozytu FM widocz-

nie jest zmniejszenie prędkości przyrostu siły powyżej 800 N, które może wskazywać na obecność odkształcenia plastycznego, zgodnie z wynikami przedstawionymi przez Penn i wsp. [189]. Ma to również odzwierciedlenie w wartościach *DTS* (Rys. 5.37), gdzie w przypadku materiałów F i FM uzyskane wartości są niemal równe, natomiast w przypadku kompozytu BM obserwowano niższą wartość w stosunku do uzyskanej dla materiału B, chociaż bez różnicy istotnej statystycznie.



Rys. 5.36. Zależność siły od przemieszczenia w teście *DTS*



Rys. 5.37. Zestawienie wyników pomiaru *DTS*

Uzyskane wyniki pomiarów wartości *DTS* wykazują dużą zgodność z wynikami uzyskanymi przez innych autorów [189,307,348], jednakże wskazują na brak korelacji z ilością zbrojenia w kompozycie. Kompozyty typu flow, o zawartości zbrojenia 60% obj. uzyskały podobne wartości do kompozytów kondensowalnych o zawartości zbrojenia 78% obj. Wiele prac wskazuje na istnienie zależności właściwości mechanicznych [74,349,350], w tym również *DTS* od udziału objętościowego zbrojenia. Z drugiej jednak strony, istnieją doniesienia o mniejszym wpływie ilości zbrojenia na właściwości mechaniczne, w porównaniu np. do wielkości, kształtu i zróżnicowania wielkości cząstek zbrojenia [351]. Różnice wynikać mogą również ze struktury molekularnej i składu osnowy badanych kompozytów w odniesieniu do innych materiałów, zwłaszcza, że inne właściwości mechaniczne oceniane w niniejszej pracy, wykazują zależność od udziału objętościowego zbrojenia.

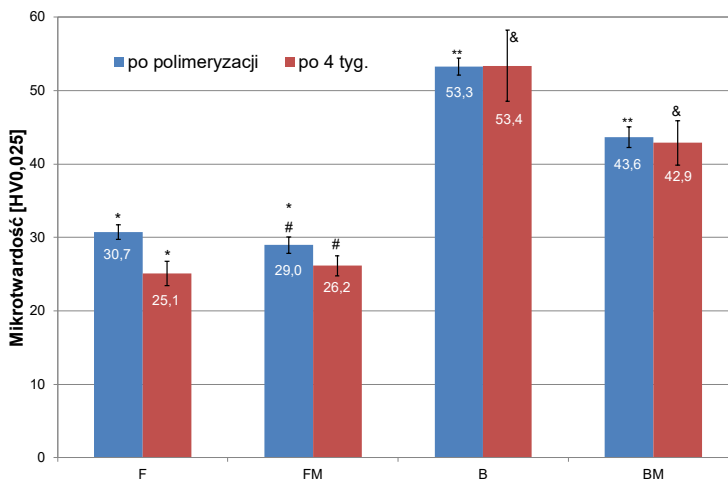
#### **5.7.6. Mikrotwardość**

Pierwsze pomiary mikrotwardości przeprowadzono po polimeryzacji i 24-godzinnej inkubacji w wodzie destylowanej. Kolejne pomiary przeprowadzono po upływie 4 tygodni inkubacji w celu określenia zmian mikrotwardości pod wpływem środowiska wodnego. Wyniki tych pomiarów zamieszczono na rysunku 5.38 wraz z odchyleniem standardowym i oznaczonymi różnicami istotnymi statystycznie.

Modyfikacja kauczukiem obniżyła twardość w dla obydwu typów badanych materiałów. W przypadku materiału FM obniżenie to wynosiło 5,7% i było statystycznie istotne. W przypadku kompozytu BM obniżenie mikrotwardości w wyniku modyfikacji kauczukiem wyniosło aż 18% i również było statystycznie istotne. Inkubacja w wodzie materiału F spowodowała obniżenie jego mikrotwardości o 18,3%, natomiast zastosowanie modyfikacji kauczukiem pozwoliło na zmniejszenie tego spadku do 9,6% (materiał FM). Kompozyt kondensowalny B zachował dużą stabilność twardości w środowisku wodnym, zmiana nie była statystycznie istotna, podobnie jak w przypadku materiału BM. Wskazuje to na większą stabilność kompozytów kondensowalnych w środowisku wodnym i większą odporność na degradację hydrolityczną.

Obniżenie mikrotwardości kompozytów stomatologicznych pod wpływem środowiska wodnego jako efekt degradacji hydrolitycznej było obserwowane w pracach [352–355]. Kanchanavasita i wsp. [356] stwierdzili, że sorpcja wody działa jako plastifikator w kompozytach na bazie żywicy. Ponadto Söderholm i in. [338] zaobserwowali usuwanie cząstek z kompozytów przechowywanych w sztucznej ślinie lub wodzie destylowanej, co miało przełożenie na ich mikrotwardość. Degradacja hydrolityczna, jak wspomniano wcześniej, prowadzi do naruszenia ciągłości połączenia zbrojenie-osnowa, stąd możliwość łatwiejszego wykruszania cząstek z żywicy, co tworzy miejsce do dalszego wnikania wody i powoduje postępujące zmiany właściwości mechanicznych.





Rys. 5.38. Zestawienie pomiarów mikrotwardości dla materiałów po polimeryzacji oraz po 4 tygodniach inkubacji w wodzie destylowanej. Symbole oznaczają różnice istotne statystycznie: (\*) – względem F, (#) – względem FM, (\*\*) – względem B oraz (&) – względem B po 4 tyg. inkubacji.

## 5.8. Mikroskopowa analiza pęknięcia

Kompozyty typu *flow* (F i FM) zawierały 60% obj. zbrojenia, natomiast kompozyty kondensowalne (B i BM) 78% obj. Taka różnica zawartości zbrojenia powoduje różne mechanizmy pęknięcia i umocnienia. Z tego powodu te dwie grupy materiałów zostaną omówione odrębnie.

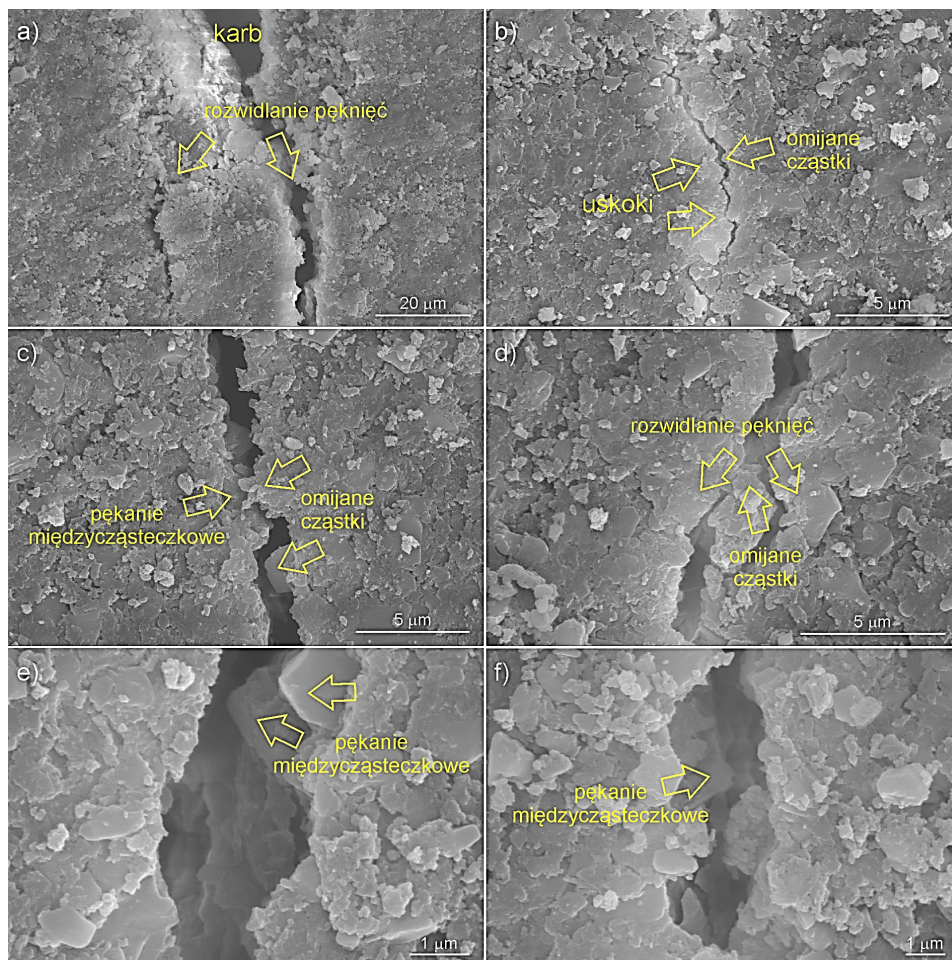
### 5.8.1. Kompozyty typu *flow*

Ustawienie programu maszyny wytrzymałościowej zatrzymujące ruch trawersy przy spadku siły o 30% umożliwiło zatrzymanie pęknięcia próbek w teście odporności na pęknięcie. Maksymalna siła powodująca rozwój pęknięcia została zarejestrowana, natomiast obydwie części próbki pozostały związane pasem materiału o szerokości ok. 200  $\mu\text{m}$ . Takie ustawienie układu pomiarowego pozwoliło na późniejszą obserwację pęknięcia próbek z zastosowaniem mikroskopii SEM.

W przypadku kompozytu F obserwowano kilka głównych mechanizmów pęknięcia, takich jak: rozwidlanie pęknięć (Rys. 5.39 a), uskoki i omijanie cząstek (Rys. 5.39 b), zwłaszcza o większych rozmiarach. W obszarach występowania większych cząstek występowało rozwidlanie pęknięć (Rys. 5.39 d) oraz mikropełnienia powstające w rejonie pęknięcia głównego (Rys. 5.40 e–g).

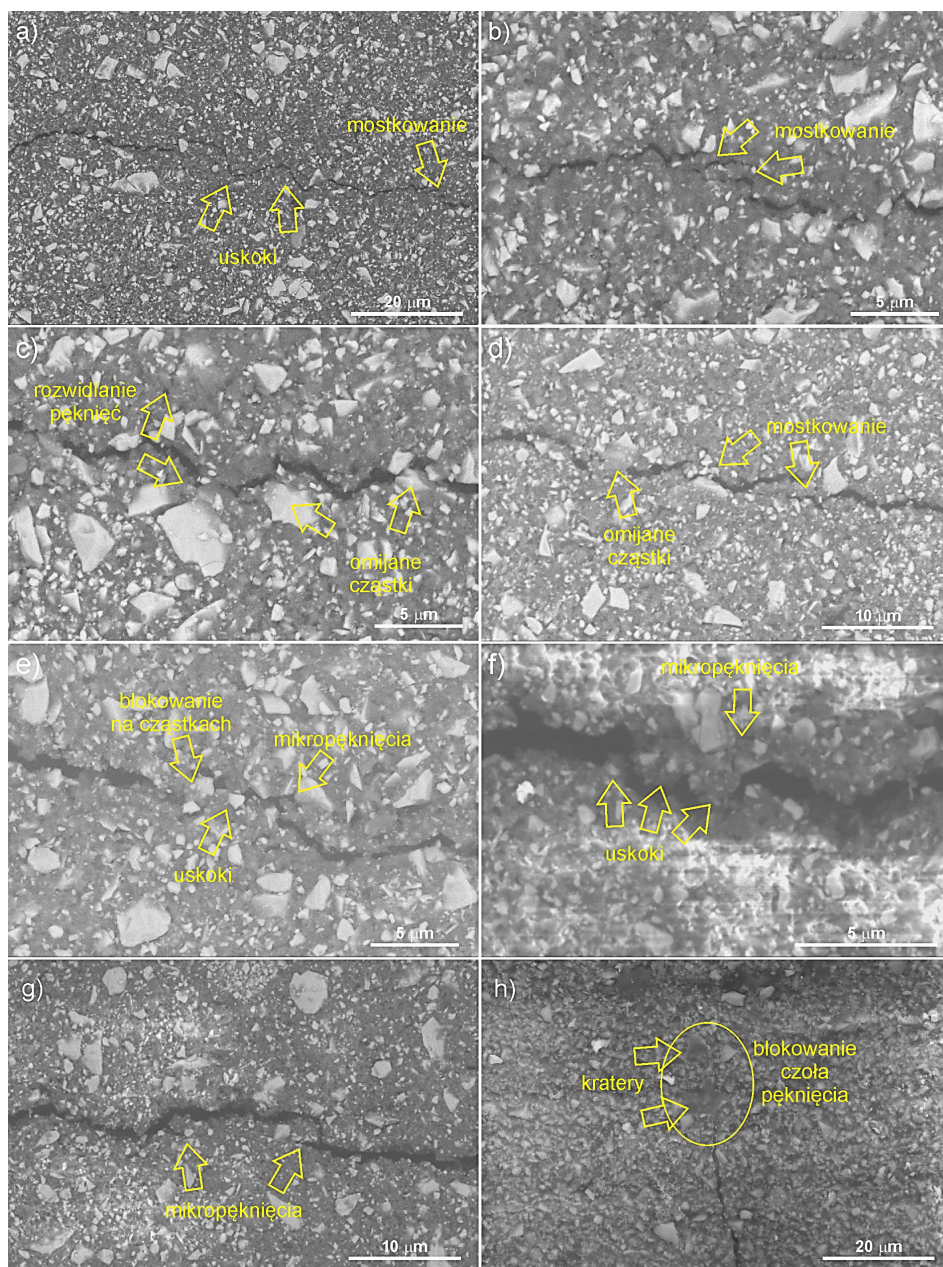
Rozpraszanie energii pęknięcia w przypadku kompozytu F może odbywać się poprzez kilka głównych mechanizmów: mostkowanie (Rys. 5.40 a, b i d), uskoki (Rys. 5.40 a, e i f), blokowanie propagacji pęknięcia na cząstkach (Rys. 5.40 e i h). Ostatni przypadek jest szczególnie dobrze widoczny na rysunku 5.40 (h), gdzie czoło pęknięcia doszło

niemal centralnie do cząstki o dużych rozmiarach (pozostał po niej krater). Część energii pęknięcia rozpraszana jest również poprzez tworzenie mikropęknięć (Rys. 5.40 e–g) w rejonie wierzchołka pęknięcia, przy czym ich tworzenie związane jest zwykle z obecnością większych cząstek i tworzeniem uskoków lub zmiany kierunku pęknięcia.



Rys. 5.39. Mechanizmy pęknięcia w kompozycie F

Mikropęknięcia mogą rozwijać się w pobliżu wierzchołka pęknięcia głównego pod wpływem przyłożonego obciążenia i zlokalizowanych naprężeń szczątkowych [358,359]. W większości przypadków wiele mikropęknięć powstaje w rejonie wierzchołka pęknięcia. Obserwowano to również w niniejszych badaniach.



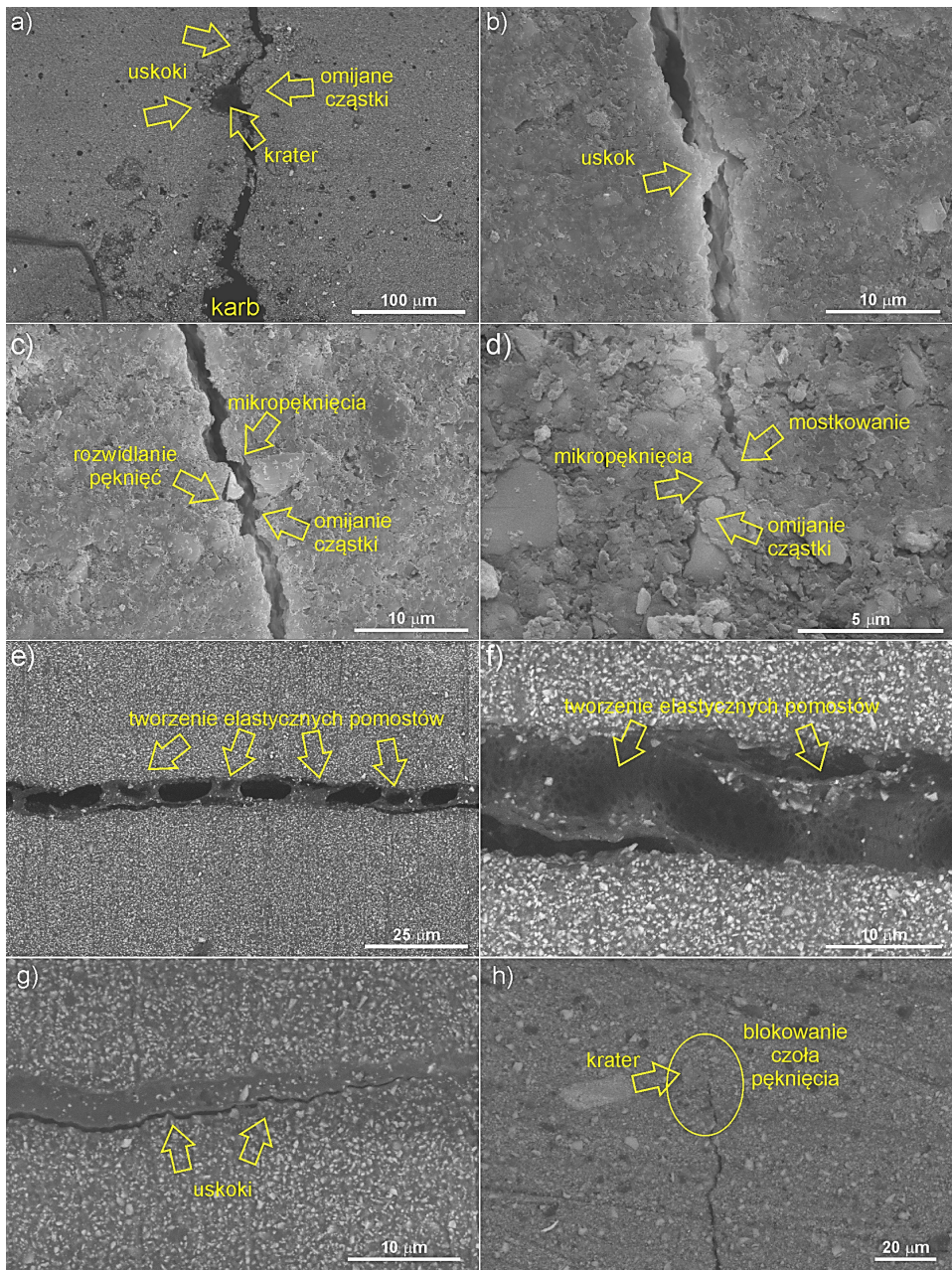
Rys. 5.40. Mechanizmy pęknięcia i umocnienia w kompozycie F

Uginanie (uskoki) pęknięć zachodzi na przestrzeni między cząsteczkami zbrojenia. Jednak ze względu na bardzo gęste upakowanie cząstek mechanizm uginania pęknięć zmienia się w tworzenie mostów wraz ze wzrostem poziomu obciążenia. Ponowne

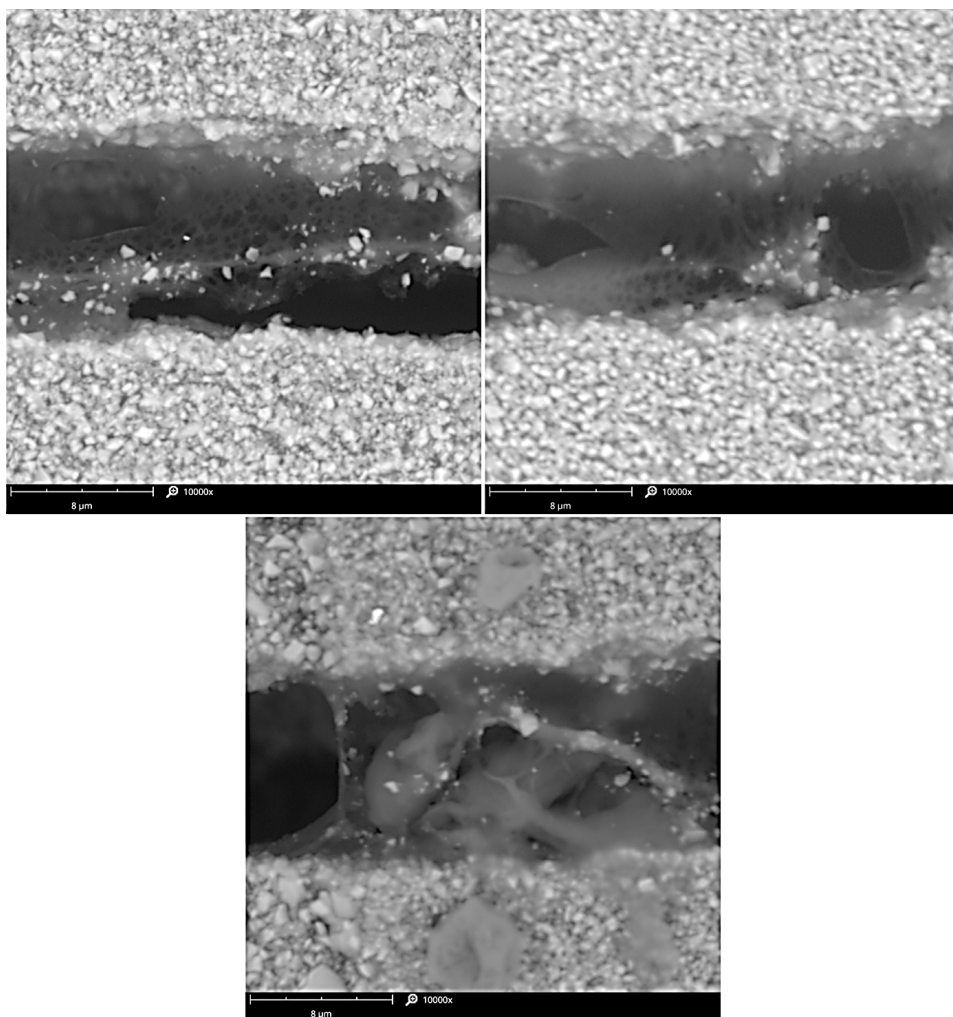
inicjowanie pęknięcia przed wierzchołkiem pęknięcia głównego jest bardziej korzystne, pozostawiając nie naruszony most między nowym pęknięciem a pęknięciem głównym. W przypadku kompozytu FM obserwowano podobne mechanizmy pęknięcia i umocnienia przedstawione na rysunku 5.41. Pęknięcie również przebiegało międzycząsteczkowo wzdłuż połączenia zbrojenie/osnowa. Obecność cząstek o większych rozmiarach powodowało zmianę kierunku propagacji pęknięcia oraz zwykle jego rozwidlanie (Rys. 5.41 a i c). Rozwój pęknięcia wokół cząstki powodował czasem jej wykruszenie, z pozostawieniem krateru (Rys. 5.41 a). W przypadku dużej wytrzymałości połączenia adhezyjnego zbrojenie-osnowa, propagacja pęknięcia zachodziła z ominięciem cząstki poprzez tworzenie uskoków (Rys. 5.41 b). Na skutek występowania plastycznego ścinania w rejonie wierzchołka pęknięcia w elastycznej osnowie tworzyły się mostki, rozpraszające energię pęknięcia poprzez tworzenie układu równoległych pęknięć połączonych warstwą materiału o grubości 0,5–1  $\mu\text{m}$  (Rys. 5.41 d). Wierzchołek pęknięcia ostatecznie zatrzymał się na cząstce o średnicy ok. 5  $\mu\text{m}$ , blokującej dalszą propagację pęknięcia (Rys. 5.41 h).

W kompozycie FM zaobserwowano dodatkowy mechanizm umocnienia w postaci elastycznych pomostów, będących obszarem bogatym w kauczuk, łączących obydwie brzozy pęknięcia (Rys. 5.41 f i 5.42). Tego rodzaju efekty występują w materiałach o kowalencyjnych wiązaniach sieci łączonych z wiązaniami poprzecznymi, umożliwiającymi rozpraszanie energii oraz wykazującymi doskonałą wytrzymałość i rozciągliwość [360]. Szerokość pęknięcia wynosiła w tych miejscach nawet 10  $\mu\text{m}$ , a odkształcone domeny kauczuku nie wykazywały w większości oznak utraty spójności. Występowały ponadto miejsca o charakterystycznym obrazie warstwy elastycznej przypominającej odkształcenie materiałów lepkosprężystych lub lepkoplastycznych z utworzeniem obszarów nieciągłości (pustki). Obszary te, jako lokalne koncentratory naprężeń, nie powodują jednak powstawania nagłego pęknięcia zgodnego z teorią Griffitha (jak np. dla gumy). Na tej podstawie można wnioskować o dużej wiązkości utworzonego pomostu, którego odkształcenie (sprężyste i plastyczne) pochłania energię pęknięcia. Można stwierdzić również, że pomimo polimeryzacji, faza kauczuku pozostała strukturą o lepkości niższej niż pozostała część osnowy, umożliwiającą plastyczne płynięcie pod wpływem naprężeń obecnych w rejonie pęknięcia i rozwój pęknięcia kohezyjnego.

Elastyczne pomosty tworzyły stosunkowo szerokie obszary, obejmujące swoim zasięgiem ponad 50  $\mu\text{m}$  długości pęknięcia, co dobrze koresponduje z wielkością domen kauczuku. Obserwowano również wiele pomostów równomiernie rozmieszczonych wzdłuż osi pęknięcia (Rys. 5.41 e). Co istotne, elementy te wykazują silną adhezję do brzozy pęknięcia oraz do cząstek zbrojenia. Połączenie z materiałem jest dość szerokie, na rysunku 5.41 (e) obejmuje obszar ok. 10  $\mu\text{m}$ , natomiast części środkowe warstwy elastycznej są znacznie węższe, co świadczy o dużym odkształceniu sprężystym lub nawet plastycznym. Integracja kauczuku zarówno z osnową jak i zbrojeniem widoczna jest na rysunku 5.42, gdzie zauważalne jest silne połączenie adhezyjne z osnową, jak również drobne cząstki ceramiki wbudowane są w obszar elastycznego pomostu.



Rys. 5.41. Mechanizmy pękania i umocnienia w kompozycie FM



Rys. 5.42. Tworzenie elastycznych pomostów wiążących krawędzie pęknięcia w kompozycie FM

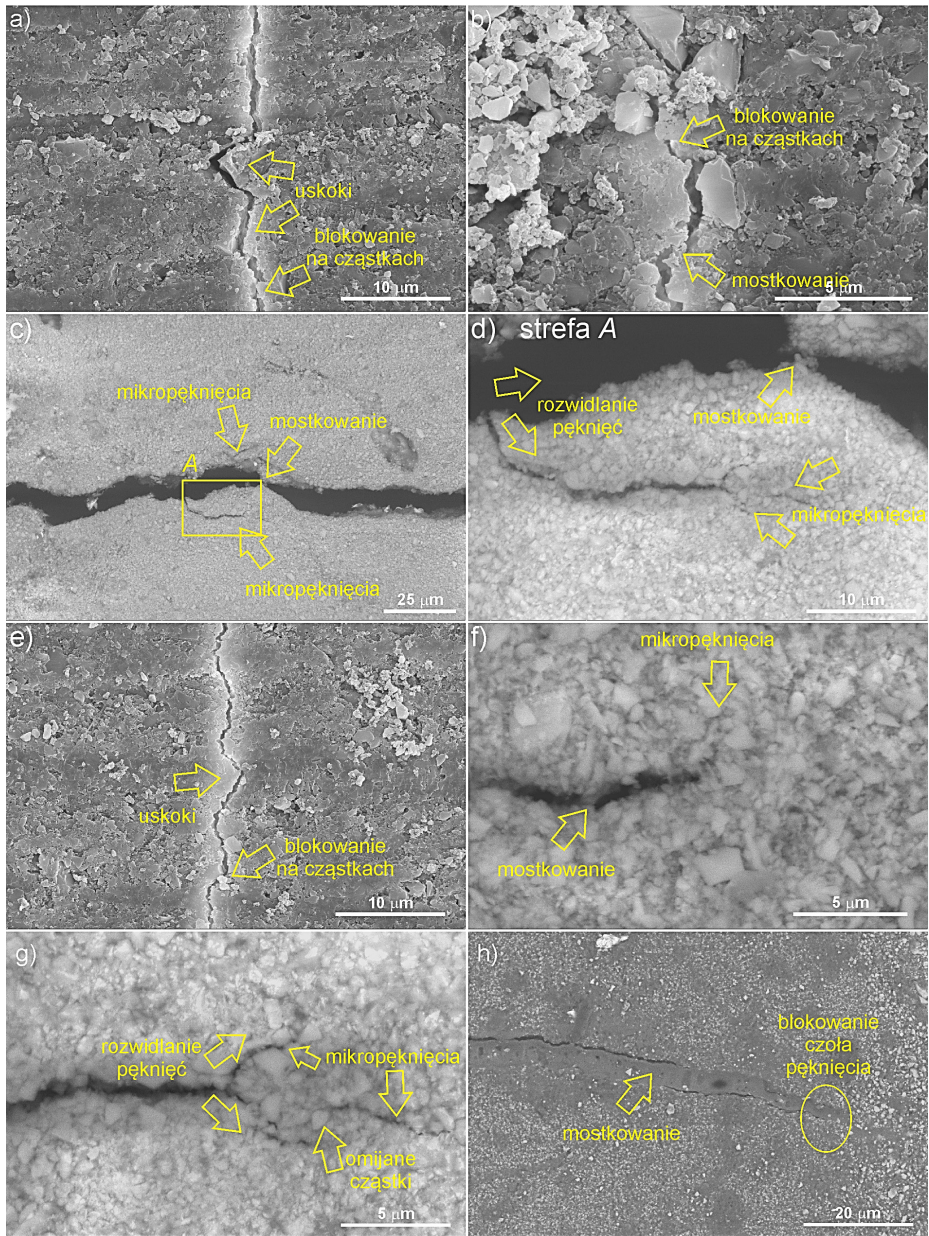
### 5.8.2. *Kompozyty kondensowalne*

Mechanizmy pęknięcia i umocnienia obserwowane w kompozycie kondensowalnym B przedstawiono na rysunku 5.43. Podobnie jak w kompozycie F, w materiale B występował mechanizm pęknięcia międzycząsteczkowego. Jednakże ze względu na większy udział objętościowy zbrojenia oraz drobniejsze cząstki obserwowano mniejszą ilość uskoków i cząstek omijanych przez propagujące pęknięcia (Rys. 5.43 a, e, g). Efektem większej ilości zbrojenia było również ograniczenie odkształcenia plastycznego osnowy, w związku z tym niemal nie występowało typowe mostkowanie z tworzeniem pęknięć ukośnych do głównego kierunku rozwoju pęknięcia. Tylko jeden taki zaobserwowany przypadek przedstawiono na rysunku 5.43 (h) w pobliżu końca pęknięcia. W przypadku

kompozytu B obserwowano za to inny typ mostkowania, związany z tworzeniem połączeń pomiędzy krawędziami pęknięcia (Rys. 5.43 b–d, f). Prawdopodobnie były to cząstki lub aglomeraty, które zostały ominięte przez propagujące pęknięcie. Podobny mechanizm obserwowano w przypadku cząstek o większych rozmiarach blokujących pęknięcie (Rys. 5.43 a, b, e). Shah i in. [361] również obserwowali nienaruszone mosty w materiałach mikrohybrydowych. Mosty te przejmują część obciążenia, która w innym przypadku przyczyniłaby się do przyspieszenia pęknięcia, zwiększając w ten sposób odporność materiału na pęknięcie. Zasadniczo mechanizm mostkowania pęknięć zmniejsza koncentrację naprężeń występującą na wierzchołku pęknięcia, a zatem działa jako źródło zewnętrznego umocnienia. Wyższa kruchość osnowy kompozytu B powodowała zwykle rozwój pojedynczego, głównego pęknięcia, natomiast mikropęknięcia są nieliczne (Rys. 5.43 c, d, f, g) i związane zwykle ze zmianą kierunku pęknięcia.

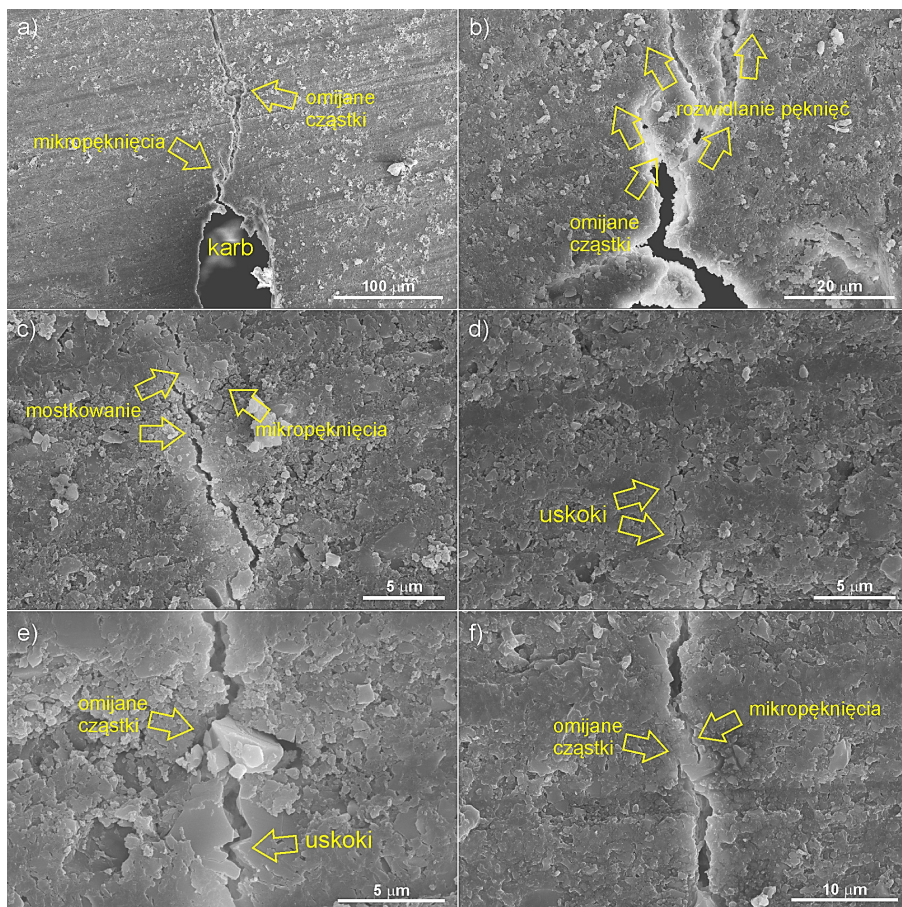
Zmiana kierunku (ugięcie) pęknięcia i mostkowanie to dwa mechanizmy umocnienia, które często działają wspólnie, a uginanie pęknięcia zwykle prowadzi do mostkowania pęknięć. Foulk i in. [362] stwierdzili, że znacznie wyższe umocnienie niż w przypadku przecinania cząstki zbrojenia przez pęknięcie powstaje przez zmianę kierunku pęknięcia podczas procesu tworzenia mostu. Zaobserwowali oni również, że w zależności od kształtu zbrojenia i jego orientacji w stosunku do kierunku propagacji pęknięcia, następuje całkowite odklejenie cząstki lub zarodkowanie nowego pęknięcia przed cząstką, tworząc nienaruszony most. Główne pęknięcie może zatrzymać się z powodu zmiany kierunku wokół cząstki zbrojenia i wytworzyć wystarczająco dużą koncentrację naprężeń przed głównym frontem pęknięcia, aby utworzyć nowy jego zarodek. Za powstającym nowym pęknięciem tworzy się nienaruszony most, chociaż wszelkie lokalne wady mikrostruktury z pewnością ułatwiłyby proces zarodkowania. Natomiast biorąc pod uwagę model przestrzenny, miejscowe zatrzymanie pęknięcia na zbrojeniu może umożliwić propagację pęknięcia głównego wokół blokującej cząstki, a następnie połączenie tak rozwidlonych pęknięć poza cząstką, również z utworzeniem mostu.

Modyfikowany kauczukiem kompozyt kondensowalny BM również wykazywał te same mechanizmy pęknięcia, co omówione wyżej w przypadku kompozytu B (Rys. 5.44 i 5.45). Obecne były uskoki ze zmianą kierunku pęknięcia, generowane głównie na większych cząstkach zbrojenia, jak również blokowanie propagacji pęknięcia na cząstkach (Rys. 5.45 f). Cząstki zbrojenia o większych rozmiarach powodowały ponadto rozwidlanie pęknięć (Rys. 5.44 b), jak również blokowały wierzchołek pęknięcia (Rys. 5.45 h). Podobne efekty odnotowano w pracy [361].



Rys. 5.43. Mechanizmy pęknięcia i umocnienia kompozytu B

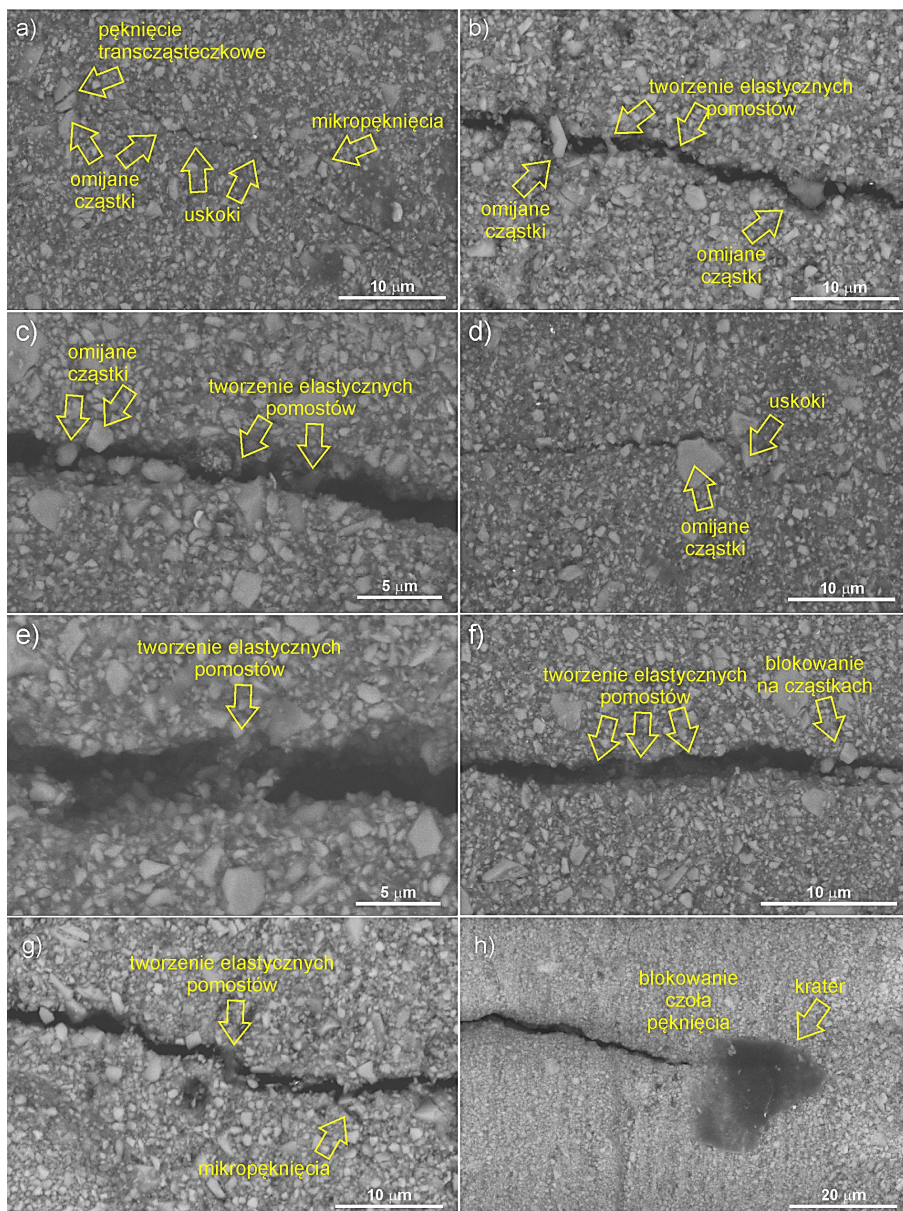




Rys. 5.44. Mechanizmy pęknięcia i umocnienia w kompozycie BM

Zmniejszona ilość osnowy w stosunku do kompozytów typu *flow* oraz zbrojenie o mniejszych wymiarach spowodowały zmniejszenie ilości tak spektakularnego mechanizmu umocnienia, jakim jest tworzenie elastycznych pomostów. Pomosty te były obserwowane w kompozycie BM, jednakże w mniejszym nasileniu i tylko w miejscach, gdzie pęknięcie miało niewielką szerokość (Rys. 5.45 b, c, e–g). Inna kompozycja i mniejsza lepkość żywicy stosowanej w kompozytach kondensowalnych spowodowały częściową rozpuszczalność kauczuku, którą opisano w rozdziale 5.2. Ta częściowa rozpuszczalność zmniejszyła udział domen kauczuku, co w efekcie przełożyło się na zmniejszenie ilości elastycznych pomostów. Z kolei obecność kauczuku rozpuszczonego w osnowie może sprzyjać tworzeniu małych, gęsto rozmieszczonych pustek (rozd. 5.1.2), powstających wskutek rozszerzającego odkształcenia domen i żywicy, co inicjuje plastyczne ścinanie i powoduje znaczne ugięcie wierzchołka pęknięcia, a które w rezultacie rozprasza energię pęknięcia. Synergiczne efekty kawitacji zlokalizowanej na granicy faz kauczuk/żywica oraz plastyczne ścinanie w żywicy są przypuszczalnie

odpowiedzialne za odkształcenie, które powoduje proces rozpraszania energii. Efektem tego rozprzelenia jest poprawa odporności na pękanie kompozytu modyfikowanego ciekłym kauczukiem.



Rys. 5.45. Mechanizmy pęknięcia i umocnienia w kompozycie BM

### 5.8.3. Mechanizmy pęknięcia i umocnienia

Pęknięcie w kompozytach bazowych ma charakter międzycząsteczkowy i rozchodzi się w osnowie oraz wzdłuż połączenia zbrojenie/osnowa od cząstki do cząstki. Głównymi mechanizmami pęknięcia są rozwidlanie pęknięć, uskoki i omijanie cząstek, zwłaszcza o większych rozmiarach, oraz mikropęknięcia towarzyszące pęknięciu głównemu. Rozpraszanie energii pęknięcia w przypadkach kompozytów niemodyfikowanych może odbywać się poprzez mostkowanie, uskoki, blokowanie propagacji pęknięcia na cząstkach oraz tworzenie mikropęknięć w rejonie wierzchołka pęknięcia, przy czym ich tworzenie związane jest zwykle z obecnością większych cząstek i powstawaniem uskoków ze zmianą kierunku pęknięcia.

W przypadku kompozytów modyfikowanych kauczukiem obserwowano podobne mechanizmy pęknięcia i umocnienia. Pęknięcia propagowały międzycząsteczkowo oraz wzdłuż połączenia zbrojenie/osnowa. Zmiana kierunku pęknięcia oraz rozwidlanie pęknięcia powodowane były przez obecność cząstek o większych rozmiarach, a w przypadku dużej wytrzymałości połączenia adhezyjnego zbrojenie-osnowa, propagacja pęknięcia zachodziła z ominięciem cząstki poprzez tworzenie uskoków. Na skutek występowania plastycznego ścinania w rejonie wierzchołka pęknięcia w osnowie obserwowano tworzenie mostkowania, rozpraszającego energię pęknięcia poprzez tworzenie układu równoległych pęknięć połączonych cienką warstwą materiału.

Modyfikacja kompozytów kauczukiem spowodowała pojawienie się nowego mechanizmu umocnienia, jakim jest tworzenie elastycznych pomostów. Pomosty te wykazują zachowanie elastyczne oraz lepkosprężyste lub nawet lepkoplastyczne. Duże odkształcenie tych obszarów z jednoczesnym plastycznym odkształceniem materiału świadczy zarówno o dużej wytrzymałości jak i dobrym pochłanianiu energii pęknięcia. Efekty te wskazują na możliwość znacznego umocnienia również w strefie kohezyjnej, powstającej w wierzchołku pęknięcia, co może prowadzić do uginania pęknięcia i tworzenia nowych pomostów aż do zatrzymania propagacji pęknięcia.

O ile w żywicach modyfikowanych kauczukiem obserwowano kawitację i zabielenia, to w przypadku kompozytów efekty te nie były widoczne. Jest to spowodowane inną morfologią kauczuku w kompozycie, gdzie utrudnione jest tworzenie kulistych obszarów zdolnych do kawitacji z powodu obecności dużej ilości zbrojenia (co najmniej 60% obj.). Z kolei zabielenia, jako efekt powstawania pustek kawitacyjnych w żywicy również nie były widoczne.

W modyfikowanym kompozycie kondensowalnym (BM) zmniejszona ilość osnowy (w stosunku do kompozytów typu *flow*) oraz zbrojenie o mniejszych wymiarach spowodowały ograniczenie obszarów występowania elastycznych pomostów. Wyjaśnienie tego zjawiska jest następujące: mniejsza lepkość spowodowana innym składem mieszaniny żywic umożliwiła częściową rozpuszczalność kauczuku. Częściowa rozpuszczalność zmniejszyła udział domen kauczuku, co w efekcie przełożyło się na zmniejszenie ilości elastycznych pomostów. Z kolei obecność kauczuku rozpuszczonego w osnowie może sprzyjać tworzeniu małych, gęsto rozmieszczonych pustek, powstających wskutek

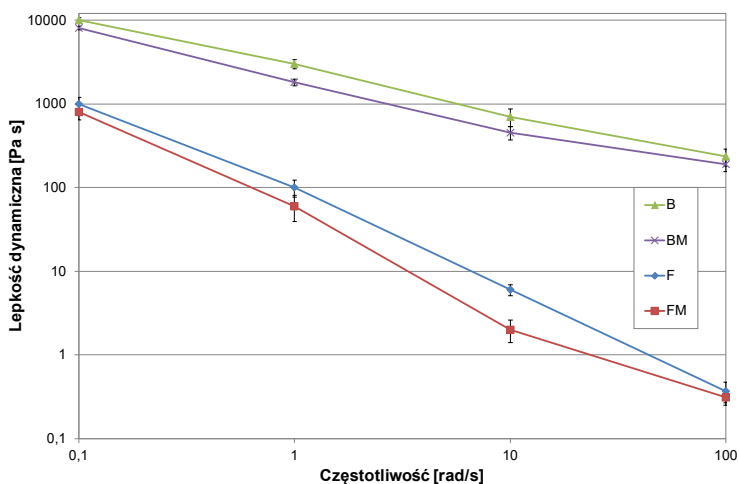
rozszerzającego odkształcenia domen i żywicy, co inicjuje plastyczne ścinanie i powoduje znaczne ugięcie wierzchołka pęknięcia, a które w rezultacie rozprasza energię pęknięcia. Synergiczne efekty kawitacji zlokalizowanej na granicy faz kauczuk/żywica oraz plastyczne ścinanie w żywicy są prawdopodobnie odpowiedzialne za odkształcenie, które powoduje proces rozpraszania energii. Efektem tego rozproszenia jest poprawa odporności na pęknięcie kompozytu modyfikowanego ciekłym kauczukiem.

Wzrost energii pęknięcia dzięki obecności kauczuku odzwierciedla również dużą różnicę modułów między sztywnym polimerem osnowy a domenami kauczuku. Naprężenie powstające w osnowie pod obciążeniem, na wysokości średnicy domeny kauczuku jest prawdopodobnie wyższe niż całkowite przyłożone naprężenie. Pola naprężeń wokół poszczególnych domen zaczynają się pokrywać, zwiększając w ten sposób lokalne naprężenia w osnowie, w wyniku tego naprężenia ścinające obecne wokół wierzchołka pęknięcia są znacznej wartości i powodują odkształcenie plastyczne osnowy. W ten sposób efekt umocnienia dzięki obecności kauczuku osiąga się przez wywołanie odkształcenia plastycznego w znacznie większej objętości osnowy.

## 5.9. Lepkość kompozytów

Badania reologiczne wykazały statystycznie istotne zmniejszenie lepkości badanych materiałów po modyfikacji ciekłym kauczukiem (Rys. 5.46). Zaobserwowane zmniejszenie lepkości było prawdopodobnie wynikiem wzrostu całkowitej zawartości monomeru. Zmniejszenie lepkości, szczególnie w przypadku materiału FM, nie spowodowało zmian jego właściwości aplikacyjnych, np. nadmiernego rozplywania. Natomiast w przypadku modyfikowanego kompozytu kondensowalnego BM obserwowano zauważalne zmniejszenie jego lepkości w efekcie wzrostu szybkości ścinania (np. mieszanie), które ułatwia manipulację. Odzwierciedla to wykres, na którym lepkość w wyższym zakresie częstotliwości została znacznie zmniejszona. W zakresie niższych częstotliwości zauważalna była różnica lepkości o rząd wielkości pomiędzy kompozytami typu *flow* a materiałami kondensowalnymi. Przy najwyższej częstotliwości testu różnica ta wzrosła do 2 rzędów wielkości.

Lepkość jest właściwością, która wpływa na stopień konwersji i kinetykę reakcji w polimeryzacji wolnorodnikowej ze względu na zmniejszenie ruchliwości łańcucha i niższą szybkość terminacji procesu przy wyższych lepkościach [363]. Uzyskane wyniki zmian lepkości w wyniku modyfikacji kauczukiem pozwolą zatem na interpretację wyników badań stopnia konwersji.



Rys. 5.46. Zestawienie wyników pomiaru lepkości dynamicznej

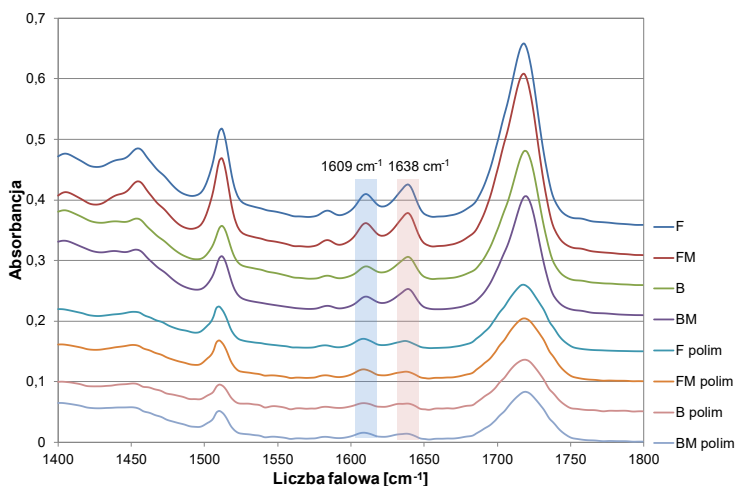
## 5.10. Stopień konwersji i gęstość sieciowania

Reprezentatywne widma FTIR zarejestrowane dla badanych kompozytów przed i po polimeryzacji przedstawiono na rysunku 5.47 z zaznaczeniem pasm  $1609\text{ cm}^{-1}$  i  $1638\text{ cm}^{-1}$ . W przypadku kompozytów zarówno kondensowalnych jak i typu *flow* przed polimeryzacją obserwowane jest pokrycie widm w rejonie analizowanych pasm  $1609\text{ cm}^{-1}$  i  $1638\text{ cm}^{-1}$ . Obserwuje się też dla nich wyraźnie wyższe pasmo  $1638\text{ cm}^{-1}$ . Po polimeryzacji absorbancja tego pasma wyraźnie zmalała we wszystkich typach materiałów. Świadczy to o zachodzeniu zjawiska konwersji alifatycznych wiązań podwójnych C=C we wszystkich typach kompozytowych żywic.

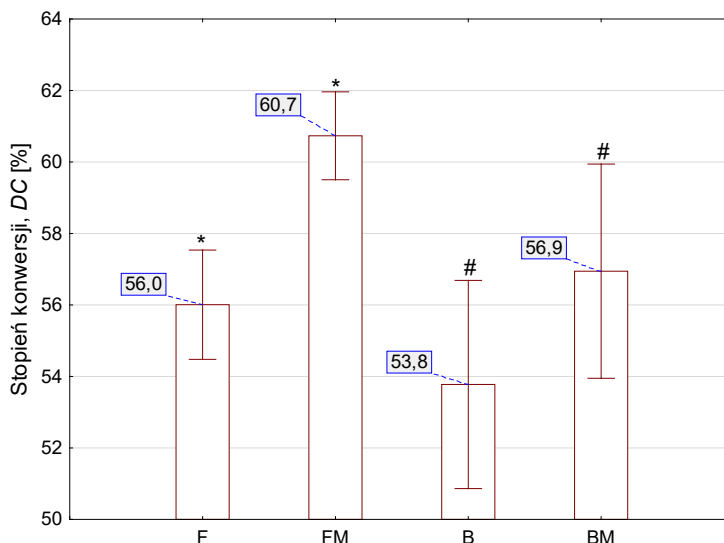
Analizy widm w odniesieniu do lokalnej linii bazowej pozwoliły na obliczenie stopnia konwersji ze wzoru (4.16). Wyniki tych obliczeń przedstawiono na rysunku 5.48.

Wartości *DC* mieszczą się w zakresie 53,8% do 60,7%, które są zbliżone do wartości uzyskanych dla podobnych materiałów przez Ozturk i wsp. [364]. Modyfikacja osnowy kompozytów ciekłym kauczukiem powoduje statystycznie istotny wzrost stopnia konwersji. W przypadku kompozytów typu *flow* wzrost ten wynosi 8,44%, natomiast dla kompozytów kondensowalnych 5,89%. Wzrost stopnia konwersji potwierdza wzrost wartości współczynnika odporności na pękanie  $K_{lc}$  (rozdział 5.7), gdzie uzyskano podobne procentowe przyrosty wartości (odpowiednio 9,01% i 8,06%).

Stopień konwersji obydwu kompozytów typu *flow* jest znacząco wyższy w porównaniu do stopnia konwersji dla kompozytów kondensowalnych. Kompozyty B i BM, zawierające 78% zbrojenia, charakteryzują się znacznie wyższą lepkością, stąd utrudniony ruch molekuł w procesie polimeryzacji i niższe wartości *DC*. Obecność ciekłego kauczuku powoduje spadek lepkości (rozdz. 5.9), co ułatwia ruch monomerów podczas polimeryzacji i powoduje wzrost odporności na pękanie w prawie takim samym stopniu.



Rys. 5.47. Widma FTIR uzyskane dla badanych materiałów przed i po polimeryzacji

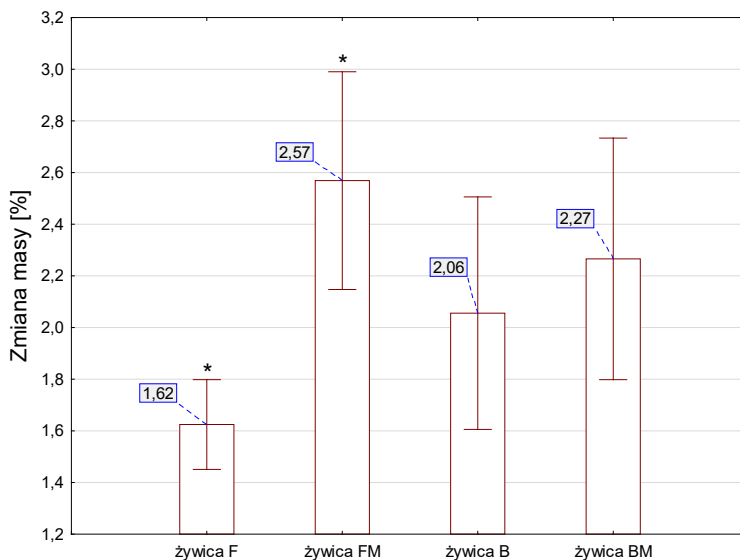


Rys. 5.48. Wyniki oznaczeń stopnia konwersji. Symbolami oznaczono różnice istotne statystycznie

Stopień konwersji kompozytów dentystycznych, wg. prac [365,366] jest związany z ich właściwościami mechanicznymi, takimi jak średnicowa wytrzymałość na rozciąganie (DTS) oraz wytrzymałość na zginanie. Niniejsze badania nie potwierdziły jednak tej zależności, natomiast potwierdzono wpływ lepkości na wartość stopnia konwersji.

Gęstość sieciowania jest, obok stopnia konwersji, kolejnym istotnym parametrem, umożliwiającym ocenę zmian zachodzących w osnowie podczas polimeryzacji oraz ich wpływu na właściwości fizykochemiczne kompozytu. Ze względu na proces degradacji hydrolytycznej kompozytów oceny gęstości sieciowania dokonano w oparciu o pomiary

zmiany masy żywic osnowy w wyniku inkubacji w wodzie z następną inkubacją w 75% etanolu. Procentowe zmiany masy próbek żywic F, FM, B i BM przedstawiono na rysunku 5.49.



Rys. 5.49. Procentowe zmiany masy próbek żywic jako odwrotna zależność gęstości sieciowania. Symbol (\*) wskazuje na różnice istotne statystycznie

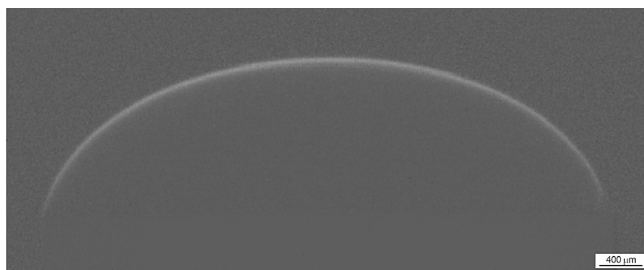
Gęstość sieciowania jest odwrotnie proporcjonalna do zmiany masy [290]. Modyfikacja kauczukiem spowodowała statystycznie istotny wzrost masy w przypadku żywicy FM, natomiast w przypadku żywicy BM obserwowano tendencję wzrostową bez statystycznej istotności. Oznacza to, że w przypadku żywicy FM gęstość sieciowania jest istotnie niższa niż w żywicy F.

Istnieją jednak wątpliwości co do interpretacji uzyskanego wzrostu konwersji przy zmniejszeniu gęstości sieciowania [34] po modyfikacji ciekłym kauczukiem. Na podstawie analizy literatury i przeprowadzonych badań stwierdzono, że kauczuk zmniejsza lepkość, co w rezultacie może zwiększać ruchliwość cząsteczek oligomeru, ułatwiać ich przegrupowanie, a następnie tworzenie makrocząsteczek. Kauczuk nie reaguje z żywicą po polimeryzacji światłem lub reaguje tylko częściowo, co potwierdzają obserwacje mikroskopowe, gdzie wykazano obecność fazy kauczuku w spolimeryzowanej żywicy. Dlatego wydaje się, że obserwowany wzrost stopnia konwersji spowodowany był zmniejszeniem ilości żywicy w kompozycji. Zagadnienie gęstości sieciowania może prowadzić do podobnych wniosków – zmniejszenie gęstości sieciowania może wynikać z samej obecności kauczuku, a nie zmian zachodzących w materiale w wyniku jego wprowadzenia. Potwierdzeniem tego jest znacznie mniejsza procentowa zmiana masy żywicy BM, która wykazuje pewną rozpuszczalność kauczuku.

Jak wynika z wielu prac [167,367], obecność nieprzereagowanych monomerów jest niewskazana, ponieważ możliwe jest pogorszenie mechanicznej stabilności odbudowy. Ponadto, monomery te mogą przedostawać się do otaczającego środowiska jamy ustnej, powodując reakcje alergiczne i stymulując rozwój bakterii wokół odbudowy. W rozdziale 5.5 dotyczącym cytotoksyczności wykazano, że modyfikacja ciekłym kauczukiem osnowy kompozytów stomatologicznych nie miała negatywnego wpływu na żywotność komórek, co wskazuje, że badane, zmodyfikowane kompozyty można bezpiecznie stosować w stomatologii.

### 5.11. Skurcz polimeryzacyjny

Skurcz polimeryzacyjny spowodował zmniejszenie objętości próbki, które ujawniono zostało poprzez nałożenie obrazów wykonanych przed i po polimeryzacji w oprogramowaniu Data Viewer (Bruker microCT) (Rys. 5.50).

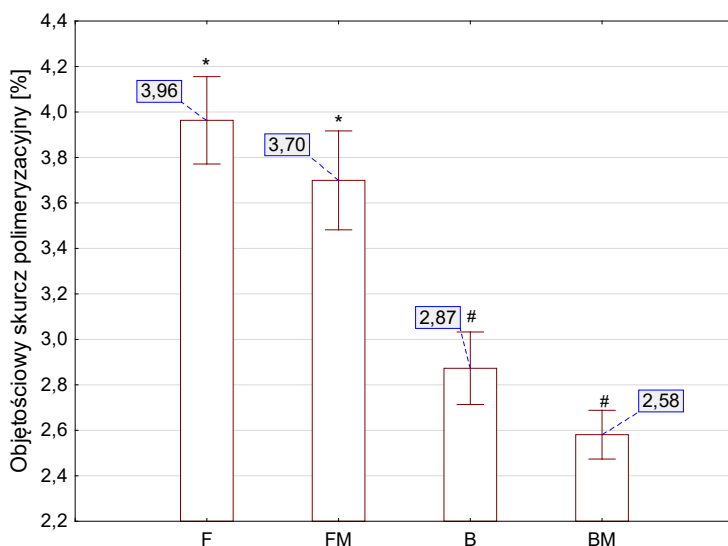


Rys. 5.50. Obraz skurczu po nałożeniu obrazów przed i po polimeryzacji tej samej próbki

Wyniki pomiarów i obliczeń objętościowego skurczu polimeryzacyjnego wraz z wartościami odchylenia standardowego zamieszczono na rysunku 5.51. Wyraźnie widoczna jest różnica skurczu wynikająca z różnej ilości zbrojenia. Materiały kondensowalne, o zawartości fazy zbrojącej 78% wag. wykazują znacznie niższy skurcz objętościowy (niemal dwukrotnie) w porównaniu do materiałów typu *flow*.

Modyfikacja osnowy kompozytów ciekłym kauczukiem istotnie zmniejszyła poziom skurczu objętościowego zarówno dla materiałów *flow* jak i kondensowalnych. Materiał F wykazywał skurcz o wartości 3,96%, natomiast modyfikacja ciekłym kauczukiem pozwoliła na zmniejszenie tej wartości o ponad 6%. Podobnie w przypadku materiału B, dla którego zmierzony skurcz polimeryzacyjny wynosił 2,87%, po modyfikacji jego wartość zmniejszyła się o ponad 10%.





Rys. 5.51. Wyniki pomiarów objętościowego skurczu polimeryzacyjnego. Symbolami oznaczono różnice istotne statystycznie: (\*) – FM względem F oraz (#) – BM względem B

Opracowana metodyka pozwoliła na skuteczne oznaczenie objętościowego skurczu polimeryzacyjnego. Wartości rozrzutu wyników uzyskano na poziomie 7,8–10,4% w stosunku do wartości średniej.

Uzyskane wartości objętościowego skurczu polimeryzacyjnego są zgodne z wartościami uzyskiwanymi dla większości komercyjnych kompozytów stomatologicznych typu *flow*, dla których skurcz objętościowy mieści się w zakresie 3–5% [368,369], natomiast dla kompozytów kondensowalnych wartość ta wynosi 2–3% [1,144–146]. Wśród czynników, które mają istotny wpływ na skurcz wymienia się zawartość i rodzaj nieorganicznego wypełniacza w kompozycie, masę cząsteczkową oraz stopień konwersji układu monomerowego [143]. Skurcz powstaje w osnowie kompozytu i zależy jest od liczby zachodzących w niej reakcji. Wartość skurczu wzrasta wraz ze stopniem konwersji i maleje wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej monomeru.

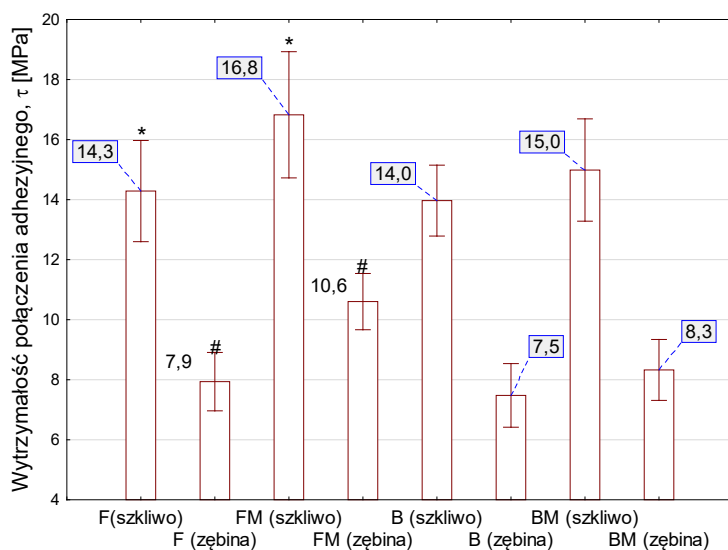
W literaturze brak jest doniesień na temat skurczu żywic dimetakrylanowych umacnianych ciekłym kauczukiem, Informacje dotyczące skurczu polimeryzacyjnego w żywicach epoksydowych niestety również należą do rzadkości. Pionteck i in. [290] zauważyli, że reaktywny kauczuk jest częściowo wbudowany w usieciowaną fazę epoksydową, co pozwoliło na redukcję skurczu. Możliwym wyjaśnieniem jest rosnąca zawartość grup karboksylowych, które mogą katalizować tworzenie eteru zmniejszającego gęstość sieci, a w efekcie redukującego skurcz. Z kolei Vijayan i wsp. [370] stwierdzili, że rola CTBN w zmniejszaniu skurczu polimeryzacyjnego oparta jest o efekt rozcieńczenia żywicy, ponieważ zachodzące reakcje z katalizatorem przekształcają CTBN do czwartorzędowej soli, która nie może zostać włączona do sieci polimeru. W przypadku

modyfikowanych kauczukiem żywic epoksydowych stwierdzono również dość nietypowy rozdział faz. Podobnie jak w przypadku mieszanin składników o dużej różnicy temperatury zeszklenia lub masy cząsteczkowej, bardziej lepki składnik nie nadąża za postępem deformacji spowodowanej rozdziałem faz i zaczyna zachowywać się jak ciało lepkosprężyste [290]. Efekty lepkosprężyste odgrywają kluczową rolę w rozdzielaniu faz [371], mają również wpływ na wartość skurczu [372].

Jakkolwiek doniesienia literaturowe o mechanizmie redukcji skurczu polimeryzacyjnego poprzez modyfikację żywicy kauczukiem są często rozbieżne, to jednak efekt końcowy w postaci zmniejszenia skurczu pozostaje niepodważalny.

## 5.12. Wytrzymałość połączenia adhezyjnego do szkliwa i zębiny

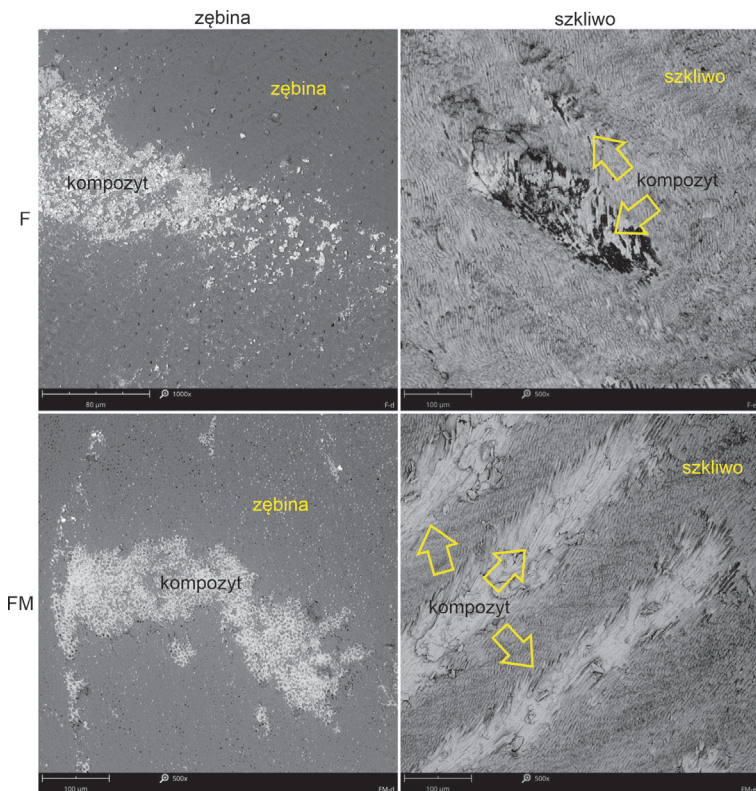
Wyniki badań wytrzymałości połączenia adhezyjnego przedstawiono na rysunku 5.52. Modyfikacja kompozytu typu *flow* ciekłym kauczukiem spowodowała istotny wzrost wartości wytrzymałości dla obu rodzajów tkanek zęba. Zaobserwowano 17% wzrost wartości wytrzymałości połączenia dla szkliwa, podczas gdy dla zębiny wytrzymałość wzrosła o ponad 33%. W przypadku kompozytów kondensowalnych zaobserwowano trend wzrostowy po modyfikacji, jednak bez istotności statystycznej. Uzyskane wartości wytrzymałości adhezyjnej są porównywalne z wynikami uzyskiwanymi w innych pracach [214,373].



Rys. 5.52. Zestawienie wyników pomiaru wytrzymałości połączenia adhezyjnego. Symbole wskazują na różnice istotne statystycznie

Obserwowany wzrost wytrzymałości adhezyjnej po modyfikacji osnowy kompozytów ciekłym kauczukiem wynikać może ze zmniejszonej lepkości oraz ze wzrostu stopnia konwersji. Inną możliwością jest to, że składowe energii powierzchniowej monomerów żywicy różnią się w taki sposób, że oddziałują one ze składowymi energiami powierzchniowej tkanek zęba pokrytych systemem wiążącym, zapewniając różną międzyfazową pracę adhezji. Wilder i in. [374], wskazywali na brak znaczącego wpływu lepkości, jednakże obecność kauczuku zmienia nie tylko lepkość, ale wpływa na inne fizykochemiczne właściwości osnowy, co w konsekwencji może wpływać na zwiększenie wytrzymałości połączenia adhezyjnego. W przypadku kompozytów F i FM wysoką wartość wytrzymałości można również tłumaczyć lepszą zdolnością do wnikania w nieregularności powierzchni podłoża, zgodnie z wynikami pracy Swift i wsp. [375], którzy w podobny sposób wyjaśnili właściwości kompozytów o niskiej lepkości.

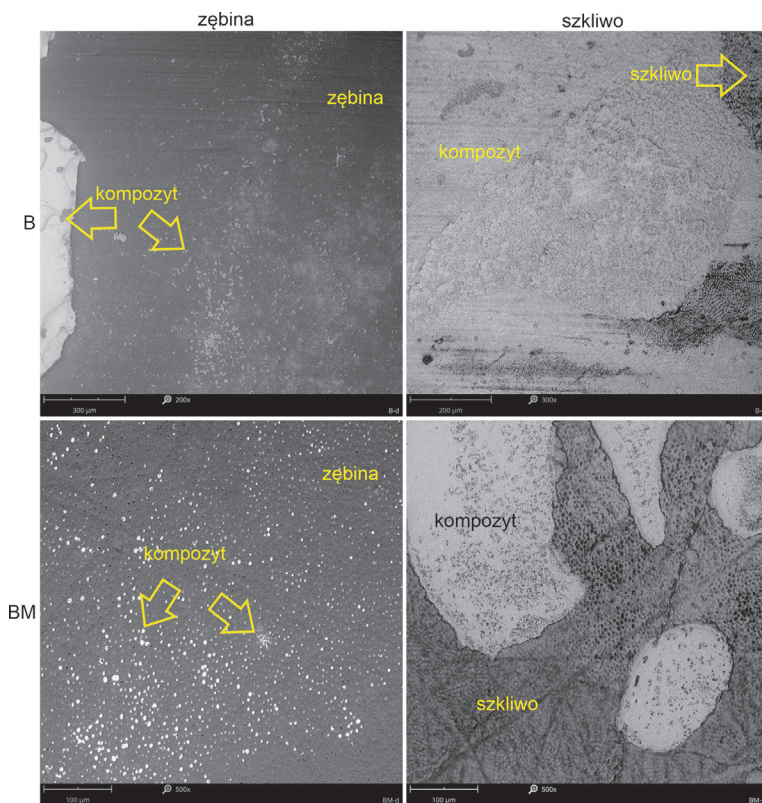
Przykładowe obrazy sposobu zniszczenia połączenia kompozyt/tkanki zęba zaprezentowano na rysunku 5.53 dla kompozytów typu *flow* oraz na rysunku 5.54 dla kompozytów kondensowalnych.



Rys. 5.53. Morfologia powierzchni zębiny i szkliwa po badaniu wytrzymałości adhezyjnej materiałów F i FM. Widoczne pozostałości systemu wiążącego i kompozytu na powierzchni

W większości przypadków zniszczenia połączenia obserwowano pęknięcie adhezyjne, głównie pomiędzy systemem wiążącym a tkanką zęba. Tylko w niewielkich obszarach obecne było pęknięcie kohezyjne ze zniszczeniem w kompozycie. Zniszczenie połączenia pomiędzy kompozytem B a szkliwem miało charakter kohezyjny, natomiast w przypadku kompozytu BM adhezyjno-kohezyjny.

Uzyskane wyniki pomiarów swobodnej energii powierzchniowej wskazują na zmniejszenie wartości SEP po modyfikacji osnowy kompozytów kauczukiem, co sprzyja polepszeniu wytrzymałości połączenia adhezyjnego. W rezultacie oczekiwać można korzyści wynikających z potencjalnie lepszej szczelności i trwałości wypełnienia.



Rys. 5.54. Morfologia powierzchni zębiny i szkliwa po badaniu wytrzymałości adhezyjnej materiałów B i BM. Widoczne pozostałości systemu wiążącego i kompozytu na powierzchni

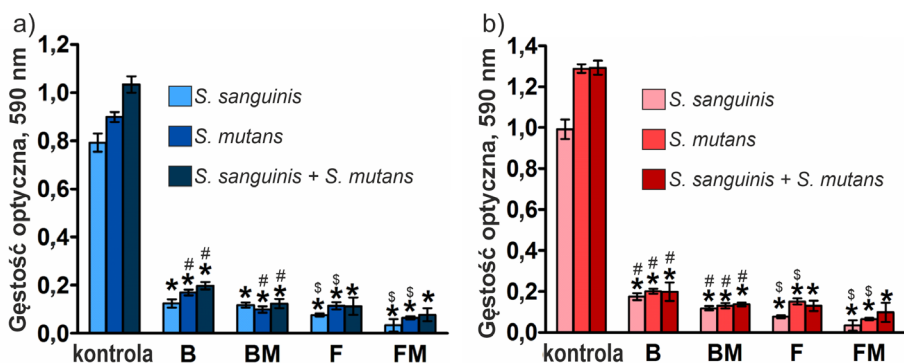
### 5.13. Tworzenie biofilmu bakteryjnego

Adhezja bakterii do tkanek zęba i materiałów kompozytowych do odbudowy i wypełnień może być odpowiedzialna za próchnicę, zapalenie dziąseł i choroby przyzębia. W jamie ustnej obecnych jest ponad 400 różnych gatunków bakterii [376], spośród

nich tylko ograniczona liczba może powodować próchnicę lub choroby przyzębia. Na adhezję bakteryjną ma wpływ wiele cech fizykochemicznych powierzchni, m.in. potencjał powierzchniowy (potencjał zeta) [377], hydrofobowość/hydrofilowość [378–380], swobodna energia powierzchniowa i chropowatość powierzchni. Tworzenie się biofilmu jest bardzo złożone i obejmuje nie tylko bakterie i powierzchnię zęba lub właściwości materiału, ale także ślinę i jej składniki białkowe. W ciągu kilku sekund do minut po ekspozycji na ślinę, zęby i wypełnienia stomatologiczne są pokryte cienkim, amorficznym, bogatym w białko filmem organicznym [381]. Po 2 godzinach następuje równowaga między adsorpcją i desorpcją składników śliny [382], a błonka stabilizuje się na grubości około 0,5–0,73  $\mu\text{m}$  [383].

### 5.13.1. Ilościowa charakterystyka biofilmu

Aby ocenić wpływ powierzchni kompozytów F, FM, B i BM na tworzenie biofilmu, próbki materiałów kompozytowych włożono do roztworu bakterii planktonowych (osobno *S. mutans* lub *S. sanguinis* dla testu tworzenia biofilmu jednogatunkowego oraz *S. mutans* z *S. sanguinis* dla oceny tworzenia biofilmu mieszanego) i inkubowano przez 48 godzin. Następnie zastosowano barwienie fioletem krystalicznym z dodatkową sonikacją w celu ilościowej analizy biofilmu.



Rys. 5.55. Ocena ilościowa bakterii przyczepionych do badanych materiałów w porównaniu z powierzchnią kontrolną (polistyren): a) tworzenie biofilmu na materiałach w bulionie BHI; b) tworzenie biofilmu na materiałach w bulionie BHI z 0,25% sacharozą. Symbol (\*) oznacza różnice istotne statystycznie w porównaniu do kontroli, (#) – różnice dla materiału BM w stosunku do B, (\$) – różnice dla materiału FM w stosunku do F

Na rysunku 5.55 widoczna jest silna redukcja tworzenia się biofilmu na wszystkich testowanych materiałach w porównaniu do kontroli pozytywnej wykonanej na polistyrenie. Kompozyty typu *flow* (F, FM) były bardziej odporne (ale wyniki nie były statystycznie istotne) na kolonizację bakteryjną (niezależnie od gatunku i rodzaju podłoża) niż kompozyty kondensowalne (B, BM), o wyższej zawartości zbrojenia. Co ważne, zmodyfikowany materiał FM miał powierzchnię najbardziej odporną na przyczepność biofilmu spośród

wszystkich badanych próbek. Mianowicie, powstało mniej niż 7% biofilmu jednogatunkowego lub mieszanego (zarówno w pożywce BHI, jak i wzbogaconej sacharozą) na próbce FM w porównaniu z kontrolą pozytywną. Zahamowanie tworzenia biofilmu było zgodne z trendem: FM – mniej niż 7%, F – mniej niż 12,79%, BM – mniej niż 15,01% i kompozyt B – mniej niż 18,9%, w porównaniu z kontrolą pozytywną (Tab. 5.3).

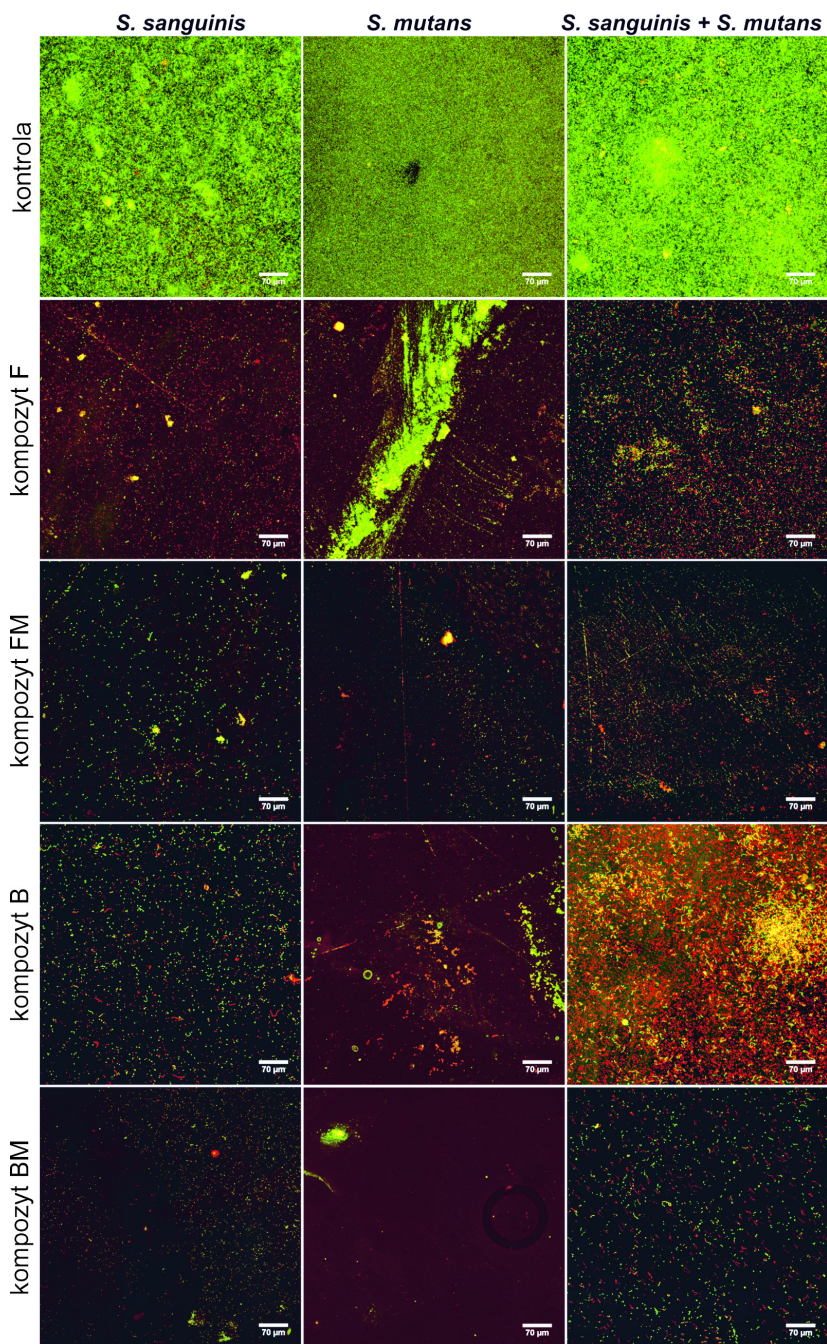
Jednocześnie oceniono wpływ obecności cukru spożywczego – sacharozy, będącego główną pożywką bakterii próchnicznych, na stopień adhezji bakterii do testowanych kompozytów. Wyniki przedstawione na rysunku 5.55 oraz w tabeli 5.3 pokazują, że dodanie 0,25% sacharozy do pożywki zwiększyło (w porównaniu do czystego bulionu BHI) wzrost biofilmu, ale głównie w przypadku kontroli hodowanych na polistyrenie (wzrost o 43,3% dla *S. mutans*, 25,2% dla *S. sanguinis* i 25,1% dla biofilmu mieszanego). Korzystnie nieznaczny wzrost tworzenia biofilmu w pożywce z sacharozą zaobserwowano na materiale B (wzrost o 1,94% dla *S. sanguinis* i o 0,43% dla biofilmu mieszanego). Co istotne, w przypadku obu zmodyfikowanych kompozytów (BM i FM) dodatek sacharozy nie sprzyjał tworzeniu się biofilmu.

Tab. 5.3. Współczynnik tworzenia biofilmu [%] w stosunku do kontroli pozytywnej w zależności od składu podłoża (BHI lub BHI + 0,25% sacharozy) i rodzaju badanych materiałów

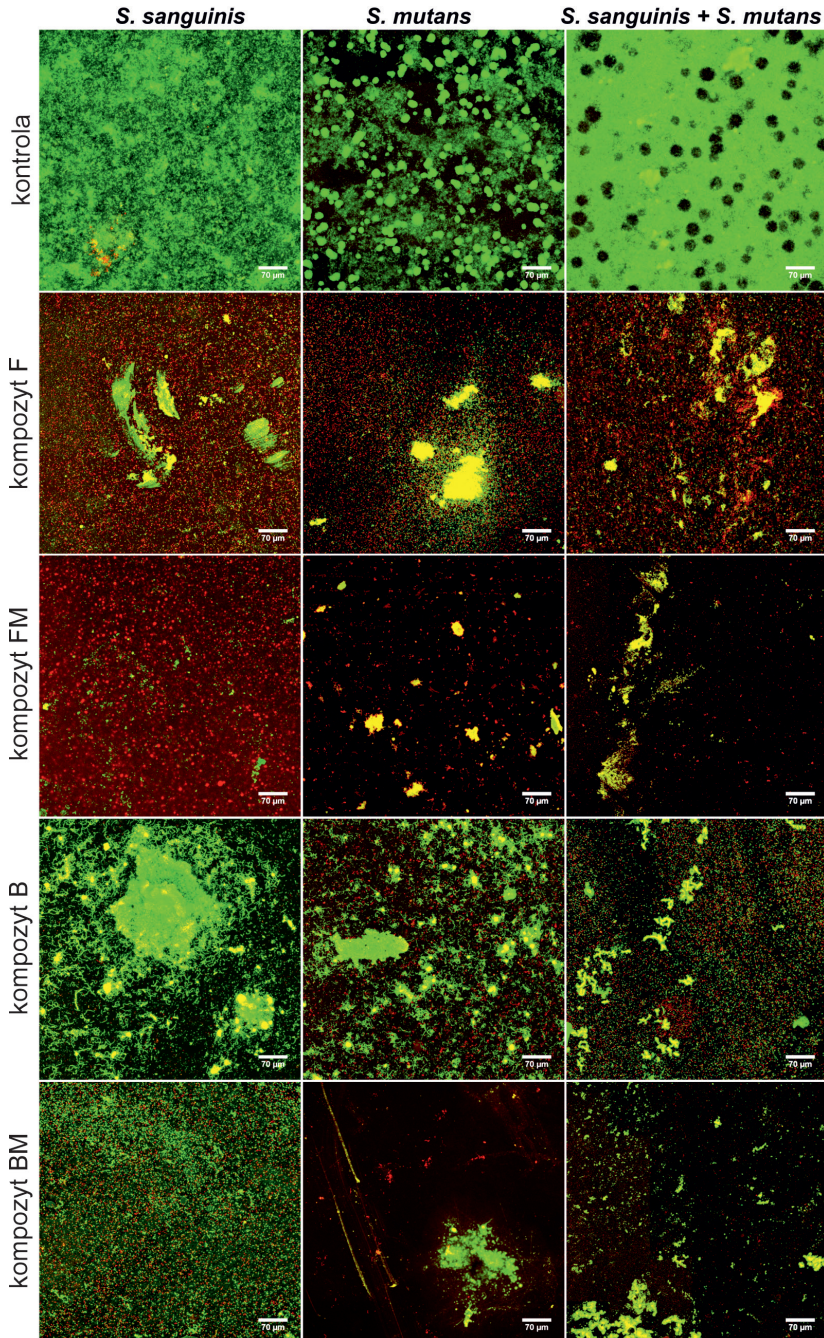
Materiał	Współczynnik tworzenia biofilmu <i>S. mutans</i> [%]		Współczynnik tworzenia biofilmu <i>S. sanguinis</i> [%]		Współczynnik tworzenia mieszanego biofilmu <i>S. mutans</i> i <i>S. sanguinis</i> [%]	
	BHI	BHI + sacharoza	BHI	BHI + sacharoza	BHI	BHI + sacharoza
kontrola	100,00	143,30	100,00	125,20	100,00	125,10
F	12,79	11,72	9,65	7,72	10,97	10,06
FM	7,00	5,04	6,37	3,44	6,77	6,98
B	18,90	15,59	15,70	17,64	14,88	15,31
BM	11,10	10,08	15,01	11,93	11,97	10,59

### 5.13.2. Jakościowa charakterystyka biofilmu

Wyniki badań ilościowych zostały w dalszej kolejności potwierdzone przez oznaczenie biofilmu za pomocą mikroskopii konfokalnej. Obrazy mikroskopowe przedstawione na rysunkach 5.56 i 5.57 prezentują jednogatunkowy i mieszany biofilm na powierzchni materiału kontrolnego i materiałów badanych, w którego skład wchodzi żywe oraz martwe kolonie (odpowiednio zielona i żółto-czerwona fluorescencja) i niezabarwione obszary kompozytu (brak fluorescencji – barwa czarna).



Rys. 5.56. Mikroskopia konfokalna biofilmu utworzonego przez *S. sanguinis*, *S. mutans* i gatunki mieszane: *S. sanguinis* i *S. mutans* na badanych kompozytach w pożywce BHI



Rys. 5.57. Mikroskopia konfokalna biofilmu utworzonego przez *S. sanguinis*, *S. mutans* i gatunki mieszane: *S. sanguinis* i *S. mutans* na badanych kompozytach w pożywce BHI + 0,25% sacharozą



Grupa kontrolna wykazała obecność żywych bakterii po 48 godzinach inkubacji w BHI i BHI z sacharozą. Tworzyły one zielone fluorescencyjne kolonie, wskazując, że bakterie były żywe w czasie oceny mikroskopowej. Natomiast na badanych kompozytach widoczne były martwe bakterie (czerwone kolonie) i nieliczne zielone kolonie (utworzone przez żywe bakterie). Obrazy uzyskane z mikroskopu konfokalnego pokazują słabsze przyleganie badanych bakterii do zmodyfikowanych kompozytów FM, BM, jak również do niemodyfikowanych materiałów F i B w porównaniu do kontroli (Rys. 5.56 i 5.57). Jednak najslabszą przyczepność bakterii zaobserwowano na kompozycie FM. Obrazowanie w mikroskopii konfokalnej potwierdziło testy ilościowe, w których obydwa biofilmy, jednogatunkowy i mieszany, wykazały ograniczony wzrost na powierzchniach FM, F, BM i B w porównaniu z powierzchniami kontrolnymi. Kompozyt FM miał najbardziej odporną powierzchnię na adhezję testowanych szczepów bakteryjnych.

Literatura wskazuje, że chropowatość powierzchni i swobodna energia powierzchniowa materiałów do wypełnień i odbudowy mają duży wpływ na przyczepność drobnoustrojów i tworzenie biofilmu [384]. Istotnych jest również wiele innych cech powierzchni materiałów wpływających na przyczepność bakterii do wypełnień, np. skład chemiczny materiału oraz jego specyficzna tekstura i topografia. Uzyskane wyniki badań w pełni potwierdzają te doniesienia. W wyniku modyfikacji kauczukiem uzyskano wzrost hydrofobowości kompozytów przy zmniejszeniu wartości ich swobodnej energii powierzchniowej. Najwyższa odporność kompozytu FM na adhezję bakterii może tu wynikać z największej obserwowanej zmiany kąta zwilżania dla tego materiału.

Wiele badań wykazało, że chropowatość powierzchni na poziomie 0,2  $\mu\text{m}$  jest minimalną wartością, która może sprzyjać przyleganiu drobnoustrojów [385]. Modyfikacja kompozytów kauczukiem wpłynęła na zmianę topografii powierzchni kompozytów, podwyższając  $Sa$  z wartości ok 60 nm do 89–95 nm. Wartości te wpływają na wzrost kąta zwilżania, jednakże są zbyt niskie aby bakterie mogły łatwo przyczepić się do takiej powierzchni, co zapewnia lepszą ochronę przeciwbakteryjną.

## 6. Podsumowanie i wnioski

Analiza piśmiennictwa wykazała rosnące zapotrzebowanie na materiały do odbudowy i wypełnień stomatologicznych, wykazujące lepsze właściwości fizykochemiczne i mechaniczne od obecnie stosowanych. Główne problemy podnoszone w ocenie sukcesu klinicznego stosowania współczesnych kompozytów dotyczą skurczu polimerizacyjnego, odpowiedzialnego za powstawanie nieszczelności brzeżnej, oraz wartości współczynnika odporności na pękanie, jednej z głównych przyczyn mechanicznego uszkodzenia wypełnień. Dostępna literatura wskazuje na różne strategie uzyskania podwyższonej trwałości takich materiałów – od optymalizacji składu żywic osnowy, poprzez optymalizację rodzaju, wielkości i ilości tradycyjnego zbrojenia aż do wykorzystania nanotechnologii czy whiskerów. Jednakże uzyskiwane efekty tych strategii dotyczą zwykle uzyskania korzystniejszych właściwości w wybranym tylko obszarze, rzadko łącząc np. polepszenie właściwości mechanicznych i jednocześnie obniżenie skurczu.

Szeroki zakres korzyści, wynikających z modyfikacji osnowy, łączących zarówno wzrost odporności na pękanie, jak i m.in. zmniejszony skurcz polimerizacyjny, mniejszą podatność na degradacyjne działanie wody oraz lepsze właściwości biochemiczne, uzyskać można dzięki zastosowaniu ciekłego kauczuku. Opisywane w literaturze próby takich modyfikacji kompozytów stomatologicznych dotyczyły jedynie fazy laboratoryjnej, wskazując na potencjalne korzyści stosowania ciekłego kauczuku. Prezentowane w piśmiennictwie opracowania dotyczyły głównie mieszanin żywic dimetakrylanowych modyfikowanych kauczukiem, bądź też kompozytów na ich bazie z modelowym zbrojeniem w postaci ceramiki jednego rodzaju. Pomimo obiecujących wyników koncepcja ta nie była dalej rozwijana.

Postęp w dziedzinie wytwarzania nowych materiałów polimerowych umożliwił pojawienie się na rynku syntetycznego ciekłego kauczuku polibutadienowego, wolnego od substancji rakotwórczych. Kauczuk ten posiada reaktywne grupy winylowe, zdolne do wbudowywania się w strukturę sieci żywicy osnowy, a jego szkielet zapewnia uzyskanie odporności na pękanie i elastyczności tworzywa. Producent ocenia, że obecność kauczuku w osnowie kompozytów będzie sprzyjać również zwiększeniu hydrofobowości. Ten nowy, bezakrylowy kauczuk dał podstawy do podjęcia prac nad opracowaniem ulepszonych kompozytów dla stomatologii. Bazę do modyfikacji stanowiły dwa rodzaje komercyjnych kompozytów powszechnie stosowanych do wykonywania wypełnień i odbudowy: *Flow-Art* (typu *flow*) oraz *Boston* (typu kondensowalnego) produkcji Laboratorium Farmakologii Stomatologicznej Arkona. Wybór dwóch różnych typów materiałów podyktowany był różnorodnością prac stomatologicznych i dążeniem do uzyskania zestawu materiałów o uniwersalnym zastosowaniu.

Ponieważ w literaturze istniały rozbieżności co do rozpuszczalności ciekłego kauczuku w mieszaninach żywic metakrylanowych, pierwszą częścią przeprowadzonych badań było określenie mieszalności tych składników. W badaniach wykorzysta-

no blendy żywic metakrylanowych stosowanych w kompozytach *Flow-Art* i *Boston*, różniące się procentowym udziałem poszczególnych żywic: BisGMA, UDMA, EBADMA i TEGDMA, a w efekcie również lepkością, która determinowała maksymalny udział objętościowy zbrojenia. Eksperymenty wykazały, że zastosowany ciekły kauczuk polibutadienowy Hypro 2000X168LC nie wykazuje rozpuszczalności w żywicy F tworząc odrębną fazę w postaci kulistych domen. W przypadku żywicy B obserwowano tylko nieliczne domeny kauczuku, co wskazuje na możliwe rozpuszczanie lub wytworzenie homogenicznej mieszaniny, z której dopiero w procesie polimeryzacji, głównie na skutek zmian lepkości, zaczyna wydzielać się druga faza. Zatem w obydwu przypadkach żywic po polimeryzacji uzyskuje się strukturę dwufazową z obecnością fazy elastycznej o maksymalnej wielkości domen ok. 50  $\mu\text{m}$  i o jednorodnej ich morfologii.

Analiza właściwości mechanicznych obydwu rodzajów żywic modyfikowanych kauczukiem w zakresie stężeń wagowych od 0% do 20% pozwoliła na opracowanie optymalnej ilości kauczuku, pozwalającej na uzyskanie wzrostu odporności na pękanie przy akceptowalnym obniżeniu wartości modułu sprężystości. Obserwowano maksymalny wzrost odporności na pękanie przy 5% wag. dla żywicy F, natomiast dla żywicy B ilość ta wynosiła 10%. Przy wymienionych wyżej ilościach kauczuku obserwowano obniżenie modułu sprężystości żywic odpowiednio o 27% i 46%. **Biorąc pod uwagę zarówno wartości współczynnika odporności na pękanie, jak również wartości modułu Younga stwierdzono, że najkorzystniejsza ilość ciekłego kauczuku, jako modyfikatora w obydwu przypadkach żywic, wynosi 5% wagowo.**

Obserwacje mikroskopowe przełomów spolimeryzowanych próbek żywic bez modyfikacji wykazały gładkie i szkliste powierzchnie, na których obecne były bruzdy i fale, spowodowane kruchym pękaniem, natomiast gładki obszar powierzchni pęknięcia, niezależnie od obecności linii deformacji ścinających, wskazuje, że nie nastąpiło żadne znaczące odkształcenie plastyczne. Modyfikacja żywic doprowadziła do pojawienia się na przełomach zdyspergowanej fazy kauczuku oraz zwiększenia chropowatości powierzchni, co świadczy o pojawieniu się odkształcenia plastycznego w momencie pękania. Obecne są również kawitacje oraz pozostałości kauczuku w pustkach kawitacyjnych. Zwiększenie stężenia kauczuku w żywicy powodowało powstawanie dużej ilości domen o zróżnicowanej wielkości, które inicjowały powstawanie mikro-pęknięć ułożonych zgodnie z kierunkiem pęknięcia głównego.

Wytworzenie kompozytów, zarówno podstawowych jak i modyfikowanych, przeprowadzono zgodnie ze współautorskim opisem patentowym P.427219 [275], wprowadzając do mieszaniny żywic pierwszą porcję zbrojenia, a następnie po dokładnym wymieszaniu tych składników dodawano ciekły kauczuk i ponownie mieszano w celu dokładnego jego zdyspergowania w objętości materiału. Po ujednorodnieniu tak powstałej mieszaniny dodawano drugą porcję zbrojenia i mieszano przy obniżonym ciśnieniu w celu usunięcia pęcherzy powietrza. Tak przygotowane kompozyty zostały poddane serii badań, których celem było porównanie właściwości fizykoche-

micznych oraz biologicznych. Na ich podstawie dokonano oceny możliwości zastosowania kompozytów modyfikowanych ciekłym kauczukiem w praktyce klinicznej.

Opracowany program badań miał również dać odpowiedź na cel postawiony w pracy, dotyczący mechanizmów umocnienia kompozytów stomatologicznych modyfikowanych ciekłym kauczukiem.

Mikroskopia skaningowa struktur wytworzonych kompozytów wykazała równomierne rozmieszczenie cząstek zbrojenia bez obecności skupisk czy aglomeratów. Zbrojenie stanowiły cząstki o nieregularnych kształtach, a obydwa typy materiałów, pomimo drobnych różnic wielkości cząstek, zaliczają się do materiałów mikrohybrydowych. Mikroskopia SEM nie dała odpowiedzi na temat morfologii domen kauczuku w kompozytach, dlatego też wykonano badania wykorzystując mikroskopię optyczną. Obserwacje te wykazały obecność kulistych domen kauczuku w modyfikowanych kompozytach. W domenach tych obserwowane były również cząstki ceramiczne (prawdopodobnie krzemionka pirogeniczna) jako efekt ich kompatybilności z kauczukiem polibutadienowym Hypro 2000X168LC VTB. Analiza wykonana mikroskopią sił atomowych wykazała zwiększenie nierówności powierzchni, co spowodowane jest prawdopodobnie uprzywilejowanym lokowaniem cząstek krzemionki w domenach kauczuku. Polimeryzacja spowodowała utworzenie „otoczek” domen jako efekt zmiany właściwości optycznych, jak również odkształceń lepkosprężystych kauczuku w efekcie skurczu polimeryzacyjnego żywicy. Efekty te pozwalają na częściową kurczliwość, która zachodzi bez powstawania naprężeń na styku faz osnowa-zbrojenie i prowadzą do zmniejszenia pozostałego naprężenia skurczowego. Łatwe odkształcenie domen kauczuku, zachodzące prawdopodobnie jako lepkosprężyste, sprzyja mniejszej zmianie objętości w trakcie polimeryzacji, czego efektem jest mniejszy skurcz. **Obserwacje te potwierdzają hipotezę o redukcji naprężeń skurczowych i w efekcie mniejszym skurczu polimeryzacyjnym kompozytów modyfikowanych kauczukiem.**

Pomiary kąta zwilżania oraz swobodnej energii powierzchniowej pozwoliły na ocenę badanych materiałów pod kątem ich zdolności adhezyjnej, w tym możliwości tworzenia biofilmu, jak również przewidywania co do utworzenia połączenia adhezyjnego o wysokiej wytrzymałości i trwałości z tkankami zęba. Przeprowadzone badania klasyfikują powierzchnię tych materiałów jako hydrofobową, czyli charakteryzującą się wysokimi kątami zwilżania oraz stosunkowo niskimi wartościami swobodnej energii powierzchniowej. Analiza AFM wykazała również zmiany chropowatości w nanoobszarach, spowodowane obecnością drobnych cząstek krzemionki w domenach kauczuku. Zdolność adhezyjna kompozytów zależna jest od zwilżającej substancji. W przypadku substancji polarnych modyfikacja utrudnia zwilżanie, co może znacząco ograniczyć np. tworzenie filmu bakteryjnego, powstającego w środowisku wodnym. Z kolei stosowany system wiążący wykazuje lepszą adhezję do modyfikowanego kauczukiem materiału wypełnienia w porównaniu do kompozytu bez modyfikacji. W badaniach uzyskano potwierdzenie obydwu tych efektów. Modyfikacja kauczukiem kompozytów *flow* umożliwiła uzyskanie statystycznie istotnego wzrostu wartości

wytrzymałości połączenia adhezyjnego wypełnienia do tkanek zębów. Ocena mikroskopowa wykazała pęknięcie adhezyjne, głównie pomiędzy systemem wiążącym a tkanką zęba. Tylko w niewielkich obszarach obecne było pęknięcie kohezyjne ze zniszczeniem w kompozycie. W przypadku kompozytów kondensowalnych modyfikacja nie przyniosła statystycznie istotnych zmian.

Z kolei zwiększona hydrofobowość powierzchni modyfikowanych kompozytów sprzyja ograniczeniu tworzenia biofilmu. Kompozyty typu *flow* (F, FM) były bardziej odporne (ale wyniki nie były statystycznie istotne) na kolonizację bakteryjną (niezależnie od gatunku i rodzaju podłoża) niż kompozyty kondensowalne (B, BM), o wyższej zawartości zbrojenia. Co ważne, zmodyfikowany materiał FM miał powierzchnię najbardziej odporną na przyczepność biofilmu spośród wszystkich badanych próbek. Obrazy uzyskane z mikroskopu konfokalnego pokazują słabsze przyleganie badanych bakterii do zmodyfikowanych kompozytów FM, BM, jak również do niemodyfikowanych materiałów F i B w porównaniu do kontroli. Jednak najslabszą przyczepność bakterii zaobserwowano na kompozycie FM. Obrazowanie w mikroskopii konfokalnej potwierdziło testy ilościowe, w których biofilmy jednogatunkowy i mieszany wykazały ograniczony wzrost na powierzchniach FM, F, BM i B w porównaniu z powierzchniami kontrolnymi. Kompozyt FM miał najbardziej odporną powierzchnię na adhezję testowanych szczepów bakteryjnych.

Jedno z najważniejszych pytań postawionych w pracy dotyczyło potencjalnego zagrożenia dla zdrowia pacjentów poprzez zmianę cytotoksyczności po modyfikacji, pomimo braku obecności wolnego akrylonitrylu w kompozycji ciekłego kauczuku. Testy przeprowadzone zgodnie z normą ISO określiły **modyfikowane kompozyty jako nietoksyczne** (żywołność komórek ponad 70%), przy czym kompozyt FM wykazywał właściwości znacznie bardziej sprzyjające żywołności fibroblastów niż kompozyt F. Pomimo pozytywnych wyników testów cytotoksyczności pamiętać jednak należy, że właściwości biologiczne kompozytów mogą zależeć również od innych czynników wpływających na uwalnianie związków.

Rozpoznano również zagadnienia związane z sorpcją i desorpcją wody, określając jednocześnie współczynniki dyfuzji w obydwu procesach. Modyfikacja kauczukiem spowodowała ograniczenie sorpcji wody dla obydwu typów materiałów kompozytowych (*flow* i kondensowalnych) oraz zwiększenie szybkości jej odprowadzania w trakcie suszenia, jednakże zmiany te nie były istotne statystycznie z powodu stosunkowo niskiej zawartości kauczuku. Współczynniki dyfuzji wyznaczone w tych warunkach są odpowiednio niższe dla materiałów modyfikowanych. Rozpuszczalność w wodzie badanych materiałów była 3-krotnie, a sorpcja wody 2-krotnie niższa od dopuszczalnej określonej w normie ISO 4049.

Kolejnym ważnym etapem badań było określenie właściwości mechanicznych kompozytów po modyfikacji w porównaniu z właściwościami kompozytów podstawowych. Ocena odporności na pęknięcie pokazała, że **obecność kauczuku powoduje statystycznie istotny wzrost odporności na pęknięcie** o ok. 9% dla obydwu typów

kompozytów. W porównaniu do wartości współczynnika  $K_{Ic}$  dla żywic, jego wartość obniżyła się ok. 2-krotnie z powodu obecności zbrojenia ceramicznego, natomiast zwiększenie udziału zbrojenia z 60% do 78% pozwoliło w efekcie na zwiększenie odporności na pękanie o 13%. Umocnienie modyfikowanych kompozytów powiązać można zarówno ze wzrostem wartości stopnia konwersji, gdzie uzyskano podobne wartości procentowe wzrostu, jak również z pojawieniem się nowego mechanizmu umocnienia, polegającego na tworzeniu lepkosprężystych pomostów łączących brzegi pęknięcia.

O ile po modyfikacji kauczukiem obserwowano wzrost odporności na pękanie, to zarówno wytrzymałość na zginanie jak i moduł Younga wykazywały tendencję spadkową, a redukcja wartości modułu Younga była przy tym istotna statystycznie. Efektem obniżenia wartości modułu  $E$  było zwiększenie elastyczności kompozytów i większe wartości odkształcenia przy zniszczeniu. Kauczuk, jako miękka faza osnowy podwyższa energię pęknięcia obniżając przy tym sztywność materiału. Na uzasadnienie tych zmian wskazuje również zmniejszenie stopnia sieciowania, spowodowane obecnością kauczuku. Wartość stopnia konwersji związana jest z łatwiejszym utworzeniem łańcucha głównego polimeru i połączeniem większej ilości monomerów z powodu niższej lepkości i większej mobilności cząstek oligomerów, natomiast sieciowanie ograniczone jest obecnością kauczuku, który tylko częściowo reaguje z mieszaniną żywic.

Jedną z ważniejszych cech mechanicznych jest średnicowa wytrzymałość na rozciąganie, w przypadku której sposób obciążenia próbki poprzez nacisk punktowy odzwierciedla w pewien sposób obciążenie zęba z wypełnieniem w trakcie procesu żucia pokarmu. Uzyskane wyniki wskazują na brak istotnych zmian w wyniku modyfikacji kompozytów ciekłym kauczukiem, jednakże wskazują one na wysoką wytrzymałość wszystkich materiałów. Ponieważ metodyka oparta jest o kruche zachowanie materiałów na podstawie teorii Hertza, przy założeniu, że próbka odkształca się elastycznie do momentu zniszczenia, nieliniowe odkształcenie może świadczyć o wystąpieniu odkształcenia plastycznego. Przypadek ten obserwowano dla kompozytu FM.

Dodatek ciekłego kauczuku spowodował istotne obniżenie mikrotwardości w obydwu grupach kompozytów, również prawdopodobnie na skutek zmniejszenia gęstości sieciowania. Ponadto, 4 tygodniowa inkubacja w wodzie destylowanej spowodowała dodatkowe obniżenie tej wartości. Co istotne, kompozyty modyfikowane kauczukiem były mniej wrażliwe na oddziaływanie środowiska wodnego wykazując znacznie mniejsze zmiany w mikrotwardości po inkubacji.

Najważniejszą częścią pracy było rozpoznanie mechanizmów pęknięcia kompozytów oraz identyfikację mechanizmów umocnienia w rezultacie modyfikacji kompozytów ciekłym kauczukiem. We wszystkich przypadkach kompozytów pękanie miało charakter międzycząsteczkowy, z propagacją w osnowie oraz wzdłuż połączenia zbrojenie/osnowa, co było zgodne z doniesieniami literaturowymi dla podobnych kompozytów. W kompozytach typu *flow* obecne były uskoki ze zmianą kierunku pęknięcia, w tym

również omijanie cząstek, jak również rozwidlanie pęknięć, szczególnie w obszarach występowania większych cząstek zbrojenia. Występowały ponadto mikropęknięcia powstające w rejonie pęknięcia głównego. Rozpraszanie energii pęknięcia w przypadku kompozytu F odbywało się poprzez mechanizmy takie jak: tworzenie mostów, uskoki, blokowanie propagacji pęknięcia na cząstkach, część energii pęknięcia rozpraszana jest również poprzez tworzenie mikropęknięć. Najkorzystniejsze wydaje się być tworzenie mostów, powstających na skutek uginania pęknięć, jako rezultatu plastycznego ścinania w rejonie wierzchołka pęknięcia, oraz następnego ponownego inicjowanie pęknięcia przed wierzchołkiem pęknięcia głównego z pozostawieniem nie naruszonego obszaru (mostu) między nowym pęknięciem a pęknięciem głównym. Obszar ten łączy brzegi pęknięcia ograniczając przemieszczenia poprzeczne i dalszą propagację pęknięcia, a wykazując pewne cechy plastyczności zwiększa energię niezbędną do dalszego pęknięcia.

Podobne mechanizmy pęknięcia i umocnienia rozpoznano w przypadku zmodyfikowanego kompozytu FM. Wykazywał on jednak diametralną różnicę w stosunku do kompozytu F, jeśli chodzi o mechanizm umocnienia. **W kompozycie FM obserwowano powstawanie lepkosprężystych pomostów, będących obszarem bogatym w kauczuk, łączących obydwie brzegi pęknięcia.** Występowały ponadto miejsca o charakterystycznym obrazie warstwy elastycznej przypominającej odkształcenie materiałów lepkosprężystych lub lepkoplastycznych. **Na tej podstawie można wnioskować o dużej wiązkości utworzonego pomostu, którego odkształcenie (sprężyste i plastyczne) pochłania energię pęknięcia.** Można stwierdzić również, że mimo polimeryzacji, faza kauczuku pozostała strukturą o lepkości niższej niż pozostała część osnowy, umożliwiającą plastyczne płynięcie pod wpływem naprężeń obecnych w rejonie pęknięcia i rozwój pęknięcia kohezyjnego. Pomosty tworzyły stosunkowo szerokie obszary, obejmujące swoim zasięgiem ponad 50  $\mu\text{m}$  długości pęknięcia, co dobrze koresponduje z wielkością domen kauczuku. Obserwowano również wiele elastycznych pomostów równomiernie rozmieszczonych wzdłuż osi pęknięcia. **Co istotne, elementy te wykazują silną adhezję do brzegów pęknięcia oraz do cząstek zbrojenia.**

Głównym mechanizmem pęknięcia w przypadku obydwu kompozytów kondensowalnych (B i BM) było również pęknięcie międzycząsteczkowe. Ze względu na większy udział objętościowy zbrojenia oraz drobniejsze cząstki w porównaniu do kompozytów F i FM, obserwowano mniejszą ilość uskoków i cząstek omijanych przez propagujące pęknięcie. Efektem większej ilości zbrojenia było również ograniczenie odkształcenia plastycznego osnowy, w związku z tym nieliczne były przypadki mostkowania z tworzeniem ukośnych pęknięć do głównego kierunku rozwoju pęknięcia. Wyższa kruchość osnowy kompozytu B powodowała zwykle rozwój pojedynczego, głównego pęknięcia, natomiast mikropęknięcia są bardzo nieliczne i związane głównie ze zmianą kierunku pęknięcia. **Jako główne mechanizmy umocnienia w kompozycie B rozpoznano zmianę kierunku (ugięcie) pęknięcia, oraz w nieznacznym stopniu mostko-**

wanie, często działają one wspólnie, a uginanie pęknięcia zwykle prowadzi do mostkowania pęknięć.

Modyfikowany kauczukiem kompozyt BM wykazywał te same mechanizmy pęknięcia, które zaobserwowano w przypadku kompozytu B z nielicznymi przypadkami obecności tworzenia lepkosprężystych pomostów. Zmniejszona ilość osnowy w stosunku do kompozytów typu *flow* oraz zbrojenie o mniejszych wymiarach spowodowały zmniejszenie ilości tak spektakularnego mechanizmu umocnienia. Pomosty były obserwowane w kompozycie BM, głównie w miejscach, gdzie pęknięcie miało niewielką szerokość i tworzyły one pojedyncze wąskie połączenia krawędzi pęknięcia. **Istotny wzrost wartości współczynnika odporności na pęknięcie świadczy o roli kauczuku jako dodatku umacniającego, który poprzez utworzenie lepkosprężystych obszarów w strukturze kompozytu BM, znacząco zwiększa energię pęknięcia.**

Stopień konwersji badanych kompozytów zwiększył się o 8,44% i 5,89% odpowiednio dla kompozytów FM i BM, przy czym zmiany te były statystycznie istotne. Obecność ciekłego kauczuku powoduje spadek lepkości, co ułatwia ruch monomerów podczas polimeryzacji i powoduje wzrost odporności na pęknięcie w prawie takim samym stopniu. Według danych literaturowych stopień konwersji kompozytów stomatologicznych ma wpływ na ich właściwości mechaniczne, takie jak średnicowa wytrzymałość na rozciąganie oraz wytrzymałość na zginanie. Niniejsze badania nie potwierdziły jednak tych poglądów.

**Skurcz polimeryzacyjny wyznaczono w niniejszej pracy w oparciu o własną metodykę opartą o analizę obrazu oraz mikrotomografię komputerową,** zapewniającą wysoką dokładność pomiarów, brak odbłyśków światła oraz precyzyjne rozpoznawanie krawędzi. Modyfikacja osnowy kompozytów ciekłym kauczukiem istotnie zmniejszyła poziom skurczu objętościowego zarówno dla materiałów *flow* jak i kondensowalnych. Materiał F wykazywał skurcz o wartości 3,96%, natomiast modyfikacja ciekłym kauczukiem pozwoliła na zmniejszenie tej wartości o ponad 6%. Podobnie w przypadku materiału B, dla którego zmierzony skurcz polimeryzacyjny wynosił 2,87%, po modyfikacji jego wartość zmniejszyła się o ponad 10%.

**Podsumowując, przeprowadzone badania wskazują na istotny pozytywny wpływ modyfikacji kompozytów stomatologicznych ciekłym kauczukiem na właściwości fizykochemiczne i biologiczne oraz mechanikę ich pęknięcia i umocnienia.**

Na podstawie przeprowadzonych badań własnych, analizy uzyskanych wyników badań z uwzględnieniem stanu wiedzy sformułowano następujące wnioski:

1. Zaproponowany sposób umocnienia kompozytów stomatologicznych poprzez modyfikację żywicy osnowy ciekłym kauczukiem (wolnym od akrylonitrylu) pozwala na podwyższenie ich odporności na pęknięcie, zmniejszenie skurczu polimeryzacyjnego i ograniczenie cytotoksyczności. Ponadto, modyfikowane kompozyty spełniają wymagania ilościowe i jakościowe stawiane materiałom stomatologicznym do odbudowy i wypełnień, dzięki czemu mogą być zastosowane w praktyce klinicznej.



2. Mieszalność kauczuku Hypro 2000X168LC z blendą żywic metakrylanowych jest ograniczona jej kompozycją i lepkością, niemniej niezależnie od mieszalności, polimeryzacja powoduje wydzielenie kauczuku jako osobnej fazy w postaci sferycznych domen. Morfologia tych domen przy stężeniu kauczuku 5% wag. jest jednorodna, a ich wielkość nie przekracza 50  $\mu\text{m}$  średnicy.
3. Obecność kauczuku w modyfikowanych kompozytach zmienia morfologię powierzchni podwyższając jej hydrofobowość oraz zmniejszając wartość swobodnej energii powierzchniowej. Uzyskane właściwości sprzyjają ograniczeniu tworzenia biofilmu bakteryjnego na powierzchni wypełnień, natomiast adhezja do systemu wiążącego pozwala na uzyskanie wyższej wytrzymałości połączenia wypełnienia z tkankami zęba. Obserwowano również tendencję do ograniczania sorpcji wody w wyniku modyfikacji kauczukiem.
4. Wszystkie badane materiały nie wykazują cytotoksyczności. Modyfikacja kauczukiem dodatkowo poprawia przeżywalność fibroblastów BJ w przypadku kompozytu typu *flow*.
5. W wyniku modyfikacji kauczukiem zaobserwowano statystycznie istotny wzrost odporności na pęknięcie o ok. 8–9% w stosunku do kompozytów podstawowych. Wzrost ten przypisuje się podwyższeniu stopnia konwersji oraz powstawaniu nowego mechanizmu umocnienia w kompozytach.
6. Modyfikacja kauczukiem obniża istotnie wartość modułu Younga oraz nieznacznie wytrzymałość na zginanie. Średnicowa wytrzymałość na rozciąganie nie wykazuje zależności od modyfikacji, jednakże kauczuk ma wpływ na cechy uplastycznienia kompozytu FM.
7. Mikrotwardość kompozytów po modyfikacji kauczukiem została obniżona z powodu mniejszej gęstości sieciowania. Jednakże z powodu ograniczonej sorpcji wody obniżenie twardości w wyniku inkubacji w wodzie było mniejsze w porównaniu do kompozytów podstawowych.
8. Głównymi mechanizmami pęknięcia we wszystkich badanych kompozytach było pęknięcie międzycząsteczkowe z rozwidlaniem pęknięć, tworzeniem uskoków i mostów oraz powstawaniem mikropęknięć.
9. Do głównych mechanizmów umocnienia w kompozytach bez modyfikacji należą tworzenie mostów i zmiana kierunku propagacji pęknięcia, ponadto blokowanie wierzchołka pęknięcia na cząstkach o większych rozmiarach.
10. Modyfikacja kompozytów ciekłym kauczukiem umożliwia powstanie nowego mechanizmu umocnienia jakim jest tworzenie lepkosprężystych pomostów, wykazujących silną adhezję do brzegów pęknięcia, a ich odkształcenie plastyczne pochłania energię pęknięcia. Ilość powstających pomostów zmniejsza się ze wzrostem udziału objętościowego fazy zbrojącej.

11. W wyniku modyfikacji kompozytów ciekłym kauczukiem uzyskano redukcję skurczu polimeryzacyjnego o 6% w przypadku kompozytu FM oraz ponad 10% w przypadku kompozytu BM, jako efekt plastycznego płynięcia fazy kauczuku obecnej w osnowie, występujący w procesie polimeryzacji.

Wyniki prac eksperymentalnych stanowią istotne uzupełnienie stanu wiedzy z zakresu modyfikacji kompozytów dla stomatologii za pomocą ciekłego kauczuku. Dokonane analizy pozwoliły na charakterystykę fizykochemiczną oraz biologiczną modyfikowanych kompozytów. Przeprowadzone obserwacje pozwoliły na stworzenie opisu mechanizmów pęknięcia oraz nowych mechanizmów umocnienia kompozytów, zachodzących w wyniku zastosowania ciekłego kauczuku.

**W świetle przedstawionych wniosków należy stwierdzić, że postawione w pracy cele zostały osiągnięte a teza udowodniona.**

Wiele aspektów wynikających z przeprowadzonych badań modyfikowanych kauczukiem stomatologicznych materiałów kompozytowych wskazuje na potrzebę ich kontynuacji w kierunku poznawczym i użytkowym. Uzyskane wyniki badań wskazują również na celowość skierowania opracowanych materiałów do prac wdrożeniowych i zastosowań klinicznych.



## 7. Literatura

- [1] Bociong K., Krasowski M., Domarecka M., Sokołowski J., Wpływ metody fotopolimeryzacji kompozytów stomatologicznych na bazie żywic dimetakrylanowych na naprężenia skurczowe oraz wybrane właściwości utwardzonego materiału. *Polimery/Polymers* 2016, 61, 499–508.
- [2] Pawłowska E., Loba K., Błasiak J., Szczepańska J., Właściwości i ryzyko stosowania metakrylanu bisfenolu a i dimetakrylanu uretanu – podstawowych monomerów kompozytów stomatologicznych. *Dent. Med. Probl.* 2009, 46, 477–485.
- [3] Craig R. G., Welker D., Rothaut J., Krumbholz K. G., Stefan K.-P., Dermann K., Rehberg H.-J., Franz G., Lehmann K. M., Borchert M., Dental Materials, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany 2006.
- [4] Schmidseder J., Stomatologia estetyczna. Wydawnictwo Czelej 2011.
- [5] Hickel R., Roulet J.-F., Bayne S., Heintze S. D., Mjör I. A., Peters M., Rousson V., Randall R., Schmalz G., Tyas M., Vanherle G., Recommendations for conducting controlled clinical studies of dental restorative materials. Science Committee Project 2/98–FDI World Dental Federation study design (Part I) and criteria for evaluation (Part II) of direct and indirect restorations includi. *J. Adhes. Dent.* 2007, 9 Suppl 1, 121–47.
- [6] Garoushi S., Lassila L. V. J., Vallittu P. K., Influence of nanometer scale particulate fillers on some properties of microfilled composite resin. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2011, 22, 1645–1651.
- [7] Willems G., Lambrechts P., Braem M., Celis J. P., Vanherle G., A classification of dental composites according to their morphological and mechanical characteristics. *Dent. Mater.* 1992, 8, 310–319.
- [8] Ferracane J. L., Current trends in dental composites. *Crit. Rev. Oral Biol. Med.* 1995, 6, 302–318.
- [9] Irie M., Suzuki K., Watts D. C., Marginal gap formation of light-activated restorative materials: Effects of immediate setting shrinkage and bond strength. *Dent. Mater.* 2002, 18, 203–210.
- [10] Braga R. R., Hilton T. J., Ferracane J. L., Contraction stress of flowable composite materials and their efficacy as stress-relieving layers. *J. Am. Dent. Assoc.* 2003, 134, 721–728.
- [11] S P, Ranjan M., A Review on Marginal Deterioration of Composite Restoration. *IOSR J. Dent. Med. Sci.* 2014, 13, 06–09.
- [12] Ferracane J. L., Buonocore memorial lecture: Placing dental composites – A stressful experience. *Oper. Dent.* 2008, 33, 247–257.
- [13] Fennis W. M. M., Kuijs R. H., Kreulen C. M., Roeters F. J. M., Creugers N. H. J., Burgersdijk R. C. W., A survey of cusp fractures in a population of general dental practices. *Int. J. Prosthodont.* 2002, 15, 559–63.

- [14] Ferracane J. L., Mitchem J. C., Relationship between composite contraction stress and leakage in Class V cavities. *Am. J. Dent.* 2003, 16, 239–243.
- [15] Kidd E. A. M., Microleakage : a review. *J. Dent.* 1976, 4, 199–206.
- [16] Going R. E., Microleakage around dental restorations: a summarizing review. *J. Am. Dent. Assoc.* 1972, 84, 1349–1357.
- [17] Ferracane J. L., Models of Caries Formation around Dental Composite Restorations. *J. Dent. Res.* 2017, 96, 364–371.
- [18] Kuper N. K., Van De Sande F. H., Opdam N. J. M., Bronkhorst E. M., De Soet J. J., Cenci M. S., Huysmans M. C. D. J. N. M., Restoration materials and secondary caries using an in vitro biofilm model. *J. Dent. Res.* 2015, 94, 62–68.
- [19] Mjör I. A., Toffenetti F., Secondary caries: a literature review with case reports. *Quintessence Int.* 2000, 31, 165–79.
- [20] Borgmeijer P. J., Kreulen C. M., van Amerongen W. E., Akerboom H. B., Gruythuyzen R. J., The prevalence of postoperative sensitivity in teeth restored with Class II composite resin restorations. *ASDC J. Dent. Child.* 1991, 58, 378–383.
- [21] Celerino I., Post-operative sensitivity in direct resin composite restorations : Clinical practice guidelines. *Int. J. Res. Discov.* 2012, 1–12.
- [22] Levin L., Amit A., Ashkenazi M., Post-operative pain and use of analgesic agents following various dental procedures. *Am. J. Dent.* 2006, 19, 245–247.
- [23] Naoum S. J., Ellakwa A., Morgan L., White K., Martin F. E., Lee I. B., Polymerization profile analysis of resin composite dental restorative materials in real time. *J. Dent.* 2012, 40, 64–70.
- [24] Chen H. Y., Manhart J., Hickel R., Kunzelmann K. H., Polymerization contraction stress in light-cured packable composite resins. *Dent. Mater.* 2001, 17, 253–259.
- [25] Loguercio A. D., Reis A., Schroeder M., Balducci I., Versluis A., Ballester R. Y., Polymerization shrinkage: Effects of boundary conditions and filling technique of resin composite restorations. *J. Dent.* 2004, 32, 459–470.
- [26] Van Dijken J. W. V., Durability of resin composite restorations in high C-factor cavities: A 12-year follow-up. *J. Dent.* 2010, 38, 469–474.
- [27] Ilie N., Hickel R., Resin composite restorative materials. *Aust. Dent. J.* 2011, 56, 59–66.
- [28] Kim K., Ong J., Okuno O., The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites. *J. Prosthet. Dent.* 1992, 87, 642–649.
- [29] Xu H. H. K., Quinn J. B., Smith D. T., Giuseppetti A. A., Eichmiller F. C., Effects of different whiskers on the reinforcement of dental resin composites. *Dent. Mater.* 2003, 19, 359–367.
- [30] Elbishari H., Satterthwaite J., Silikas N., Effect of filler size and temperature on packing stress and viscosity of resin-composites. *Int. J. Mol. Sci.* 2011, 12, 5330–5338.
- [31] Xu H. H. K., Dental composite resins containing silica-fused ceramic single-crystalline whiskers with various filler levels. *J. Dent. Res.* 1999, 78, 1304–1311.

- [32] Pałka K., Janiczuk P., Kleczewska J., Polymerization shrinkage of resin mixtures used in dental composites. *Eng. Biomater.* 2020, XXIII, 16–21.
- [33] Lee V. A., Cardenas H. L., Rawls H. R., Rubber-toughening of dimethacrylate dental composite resin. *J. Biomed. Mater. Res. – Part B Appl. Biomater.* 2010, 94, 447–454.
- [34] Kerby R. E., Tiba A., Knobloch L. A., Schricker S. R., Tiba O., Fracture toughness of modified dental resin systems. *J. Oral Rehabil.* 2003, 30, 780–784.
- [35] Matsukawa S., Hayakawa T., Nemoto K., Development of high-toughness resin for dental applications. *Dent. Mater.* 1994, 10, 343–346.
- [36] Rodford R. A., Further development and evaluation of high impact strength denture base materials. *J. Dent.* 1990, 18, 151–157.
- [37] Sterrett T., Wong R., Kidd P., Fracture toughness of urethane-modified methacrylate resins. *Polym. Eng. Sci.* 1987, 27, 669–672.
- [38] Deb S., Braden M., Bonfield W., Water absorption characteristics of modified hydroxyapatite bone cements. *Biomaterials* 1995, 16, 1095–1100.
- [39] Naghash H. J., Mallakpour S., Kayhan N., Synthesis and characterization of silicone modified acrylic resin and its uses in the emulsion paints. *Iran. Polym. J. (English Ed.)* 2005, 14, 211–222.
- [40] Sadek F. T., Castellan C. S., Braga R. R., Mai S., Tjäderhane L., Pashley D. H., Tay F. R., One-year stability of resin-dentin bonds created with a hydrophobic ethanol-wet bonding technique. *Dent. Mater.* 2010, 26, 380–386.
- [41] Moussa D. G., Fok A., Aparicio C., Hydrophobic and antimicrobial dentin: A peptide-based 2-tier protective system for dental resin composite restorations. *Acta Biomater.* 2019, 88, 251–265.
- [42] Ketterl W., Potoczek S. (Eds.), *Stomatologia zachowawcza 1*. Urban & Partner, Wrocław 1994.
- [43] OptimDent, Estetyczne wypełnienia zębów, <https://optimdent.pl/wypelniena-zebów/> Dostęp: 01/2020.
- [44] Braden M., Biophysics of the tooth. *Front. Oral Physiol.* 1976, 2, 1–37.
- [45] Gradl R., Zanette I., Ruiz-Yaniz M., Dierolf M., Rack A., Zaslansky P., Pfeiffer F., Mass density measurement of mineralized tissue with grating-based X-Ray phase tomography. *PLoS One* 2016, 11, DOI: 10.1371/journal.pone.0167797.
- [46] Gwinnett A. J., Structure and composition of enamel. *Oper. Dent.* 1992, Suppl 5, 10–17.
- [47] Greig V., *Craig's restorative dental materials*, 13<sup>th</sup> edition. Elsevier, Filadelfia 2012.
- [48] Cuy J. L., Mann A. B., Livi K. J., Teaford M. F., Weihs T. P., Nanoindentation mapping of the mechanical properties of human molar tooth enamel. *Arch. Oral Biol.* 2002, 47, 281–291.
- [49] Xu H. H. K., Smith D. T., Jahanmir S., Romberg E., Kelly J. R., Thompson V. P., Rekow E. D., Indentation damage and mechanical properties of human enamel and dentin. *J. Dent. Res.* 1998, 77, 472–480.

- [50] Mjör I. A., Human coronal dentine: Structure and reactions. *Oral Surgery, Oral Med. Oral Pathol.* 1972, 33, 810–823.
- [51] Herman P., Uracz W., Brukwicka I., Jastrjemska S., Dietozależne choroby narządu żucia u dzieci. *J. Clin. Healthc.* 2016, 4, 30–32.
- [52] Krol D. M., Dental caries, oral health, and pediatricians. *Curr. Probl. Pediatr. Adolesc. Health Care* 2003, 33, 253–270.
- [53] Selwitz R. H., Ismail A. I., Pitts N. B., Dental caries. *Lancet* 2007, 369, 51–59.
- [54] Piątkowska D., Cynkier J., Paul-Stalmaszczyk M., Stomatologia zachowawcza. Współczesne metody opracowania i wypełniania ubytków próchnicowych. Bestom DENTOnet.pl Sp. z o.o., Łódź 2010.
- [55] Hryniewicz M., Tropak K., Ubytki niepróchnicowego pochodzenia – abfrakcja, abrazja, atrycja, erozja. Przegląd piśmiennictwa. *Nowa Stomatol.* 2014, 1, 46–52.
- [56] Pihut M., Etiologia patologicznego starcia zębów. *Porad. Stomatol.* 2003, 5.
- [57] Palczewska-Komsa M., Kalisińska E., Szmidt M., Stogiera A., Fluoroza u człowieka i zwierząt. *Med. Środowiskowa – Environ. Med.* 2015, 4, 57–61.
- [58] Henderson D., Greene Vardiman Black (1836–1915), the grand old man of dentistry. *Med. Hist.* 1961, 5, 132–143.
- [59] Nagarajan K., Anjaneyulu K., Awareness of G.V. Black, Mount's and ICDAS scoring systems of dental caries amongst dental practitioners in Chennai: A survey. *Drug Invent. Today* 2019, 12, 1–5.
- [60] Mount G. J., Rory Hume W., A new cavity classification. *Aust. Dent. J.* 1998, 43, 153–159.
- [61] Mount G. J., Tyas M. J., Duke E. S., Lasfargues J. J., Kaleka R., Hume W. R., A proposal for a new classification of lesions of exposed tooth surfaces. *Int. Dent. J.* 2006, 56, 82–91.
- [62] Martin J. R., G.V. Black Classification of Restorations, <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:GV-BLACK.JPG> Dostęp: 01/2020.
- [63] Arkona, Flow-Art – informacja produktowa, <https://arkonadent.com/flow-art/> Dostęp: 03/2020.
- [64] Arkona, Boston – informacja produktowa, <https://arkonadent.com/boston/> Dostęp: 03/2020.
- [65] Hempstead C., Worthington W. E., Encyclopedia of 20th-century technology. Routledge 2005.
- [66] Lindberg A., Resin composites: Sandwich restorations and curing techniques, Umeå University, Sweden, 2005.
- [67] Knock F. E., Glenn J. F., Dental material and method, US Patent 2558139, 1951.
- [68] Buonocore M. G., Matsui A., Gwinnett A. J., Penetration of resin dental materials into enamel surfaces with reference to bonding. *Arch. Oral Biol.* 1968, 13, 61–IN20.

- [69] Newburg R., Pameijer C. H., Composite resins bonded to porcelain with silane solution. *J. Am. Dent. Assoc.* 1978, 96, 288–291.
- [70] Paffenbarger G. C., Rupp N. W., Composite restorative materials in dental practice: a review. *Int. Dent. J.* 1974, 24, 1–17.
- [71] Berg E., Gjerdet N. R., The effects of pressure and curing temperature on porosity of two chemically activated acrylics. *Dent. Mater.* 1985, 1, 205–208.
- [72] Van Meerbeek B., Vanherle G., Lesaffre E., Braem M., Lambrechts P., Trends in the selection of dental filling materials. *J. Dent.* 1991, 19, 207–213.
- [73] Culbertson B. M., Kerby R. E., Dental Applications, in: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA 2010.
- [74] Raptis C. N., Fan P. L., Powers J. M., Properties of microfilled and visible light-cured composite resins. *J. Am. Dent. Assoc.* 1979, 99, 631–633.
- [75] Fusayama T., Nakamura M., Kurosaki N., Iwaku M., Non-Pressure Adhesion of a New Adhesive Restorative Resin. *J. Dent. Res.* 1979, 58, 1364–1370.
- [76] Malekipour M. R., Razavi S. M., Khazaei S., Kazemi S., Behnamanesh M., Shirani F., Histologic Evaluation of Human Pulp Response to Total Etch and Self Etch Adhesive Systems. *Iran. Red Crescent Med. J.* 2013, 15, 428–431.
- [77] Kanca J., An alternative hypothesis to the cause of pulpal inflammation in teeth treated with phosphoric acid on the dentin. *Quintessence Int.* 1990, 21, 83–836.
- [78] Craig R. G., Selected Properties of Dental Composites. *J. Dent. Res.* 1979, 58, 1544–1550.
- [79] Causton B. E., Braden M., Brown D., Combe E. C., Fletcher A. M., Lloyd C. H., McCabe J. F., Prosser H. J., Waters N. E., Watts D. C., Williams K., Wilson A. D., Wilson H. J., Dental materials: 1981 literature review – Part 1. *J. Dent.* 1984, 12, 1–28.
- [80] Norman R. D., Wilson N. H. F., Participants of multicenter clinical evaluation, Three-year findings of a multiclinical trial for a posterior composite. *J. Prosthet. Dent.* 1988, 59, 577–583.
- [81] Anusavice K. J., Chiayi S., Rawls R. H. (Eds.), *Phillips' Science of Dental Materials* 12<sup>th</sup> Edition. Elsevier 2003.
- [82] Kundie F., Azhari C. H., Muchtar A., Ahmad Z. A., Effects of filler size on the mechanical properties of polymer-filled dental composites: A review of recent developments. *J. Phys. Sci.* 2018, 29, 141–165.
- [83] Priyadarsini S., Mukherjee S., Mishra M., Nanoparticles used in dentistry: A review. *J. Oral Biol. Craniofacial Res.* 2018, 8, 58–67.
- [84] Alzraikat H., Burrow M. F., Maghaireh G. A., Taha N. A., Nanofilled resin composite properties and clinical performance: A review. *Oper. Dent.* 2018, 43, E173–E190.
- [85] Matinlinna J. P., Lung C. Y. K., Tsoi J. K. H., Silane adhesion mechanism in dental applications and surface treatments: A review. *Dent. Mater.* 2018, 34, 13–28.
- [86] Garoushi S., Gargoum A., Vallittu P. K., Lassila L., Short fiber-reinforced composite restorations: A review of the current literature. *J. Investig. Clin. Dent.* 2018, 9, e12330.



- [87] Meereis C. T. W., Münchow E. A., de Oliveira da Rosa W. L., da Silva A. F., Piva E., Polymerization shrinkage stress of resin-based dental materials: A systematic review and meta-analyses of composition strategies. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2018, 82, 268–281.
- [88] Makvandi P., Jamaledin R., Jabbari M., Nikfarjam N., Borzacchiello A., Antibacterial quaternary ammonium compounds in dental materials: A systematic review. *Dent. Mater.* 2018, 34, 851–867.
- [89] Milia E., Cumbo E., Cardoso R. J. A., Gallina G., Current dental adhesives systems. A narrative review. *Curr. Pharm. Des.* 2012, 18, 5542–5552.
- [90] Ito S., Hashimoto M., Wadgaonkar B., Svizero N., Carvalho R. M., Yiu C., Rueggeberg F. A., Foulger S., Saito T., Nishitani Y., Yoshiyama M., Tay F. R., Pashley D. H., Effects of resin hydrophilicity on water sorption and changes in modulus of elasticity. *Biomaterials* 2005, 26, 6449–6459.
- [91] Bouillaguet S., Gysi P., Wataha J. C., Ciucchi B., Cattani M., Godin C., Meyer J. M., Bond strength of composite to dentin using conventional, one-step, and self-etching adhesive systems. *J. Dent.* 2001, 29, 55–61.
- [92] D'Alpino P. H. P., da Rocha Svizero N., Carrilho M., Self-Adhering Composites, in: Miletic, V. (Ed.), *Dental Composite Materials for Direct Restorations*. Springer International Publishing 2018, pp. 129–151.
- [93] Peterson J., Rizk M., Hoch M., Wiegand A., Bonding performance of self-adhesive flowable composites to enamel, dentin and a nano-hybrid composite. *Odontology* 2018, 106, 171–180.
- [94] Poitevin A., De Munck J., Van Ende A., Suyama Y., Mine A., Peumans M., Van Meerbeek B., Bonding Effectiveness of Self-Adhesive Composites to Dentin and Enamel, in: *Dental Materials*. 2013, pp. 221–230.
- [95] Chuang S., Huang P., Chen T. Y., Shrinkage behaviors of dental composite restorations – The experimental – numerical hybrid. *Dent. Mater.* 2016, 32, e362–e373.
- [96] Ferracane J. L., Resin composite – State of the art. *Dent. Mater.* 2011, 27, 29–38.
- [97] Taira M., Nomura Y., Wakasa K., Yamaki M., Matsui A., Studies on fracture toughness of dental ceramics. *J. Oral Rehabil.* 1990, 17, 551–563.
- [98] Ferracane J. L., Giannobile W. V., Novel Biomaterials and Technologies for the Dental, Oral, and Craniofacial Structures. *J. Dent. Res.* 2014, 93, 1185–1331.
- [99] Komath M., Varma H. K., John A., Krishnan V., Simon D., Ramanathan M., Bhuvaneshwar G. S., Designing Bioactive Scaffolds for Dental Tissue Engineering, in: *Regenerative Medicine: Laboratory to Clinic*. Springer Singapore 2017, pp. 423–447.
- [100] Brautman L. J., Krock R. H., Composite materials. Academic Press, New York 1975.
- [101] Klapdohr S., Moszner N., New Inorganic Components for Dental Filling Composites, in: *Monatshefte für Chemie*. 2005, pp. 21–45.

- [102] Borges A. L. S., Costa A. K. F., Saavedra G. S. F. A., Komori P. C. P., Borges A. B., Rode S. M., Color stability of composites: effect of immersion media. *Acta Odontol. Latinoam.* 2011, 24, 193–199.
- [103] Braszczyńska-Malik K., Pędzich Z., Pietrzak K., Rosłaniec Z., Sterzyński T., Szweycer M., Problemy terminologii w kompozytach i wyrobach kompozytowych. *Kompoz.* 2005, 5, 19–24.
- [104] Lutz F., Phillips R. W., A classification and evaluation of composite resin systems. *J. Prosthet. Dent.* 1983, 50, 480–488.
- [105] Khurshid Z., Zafar M., Qasim S., Shahab S., Naseem M., AbuReqaiba A., Advances in nanotechnology for restorative dentistry. *Materials (Basel).* 2015, 8, 717–731.
- [106] Teny D., Leinfelder K., Materiały kompozytowe na bazie żywicy-technika uproszczona. Cz. II. *Twój Przegl. Stomatol.* 2010, 1–2, 52.
- [107] Dederko A., Materiały wypełniające stosowane przy leczeniu zębów, <https://colibrident.pl/materiały-wypelniajace-stosowane-przy-leczeniu-zebow/> Dostęp: 10/2019.
- [108] Peutzfeldt A., Resin composites in dentistry: The monomer systems. *Eur. J. Oral Sci.* 1997, 105, 97–116.
- [109] Ligon-Auer S. C., Schwentenwein M., Gorsche C., Stampfl J., Liska R., Toughening of photo-curable polymer networks: A review. *Polym. Chem.* 2016, 7, 257–286.
- [110] McMurry J., Fundamentals of organic chemistry. Wadsworth Publishing Co Inc, Belmont, USA 2003.
- [111] Ruyter I. E., Svendsen S. A., Remaining methacrylate groups in composite restorative materials. *Acta Odontol. Scand.* 1978, 36, 75–82.
- [112] Asmussen E., Restorative resins: hardness and strength vs. quantity of remaining double bonds. *Eur. J. Oral Sci.* 1982, 90, 484–489.
- [113] Smith M. B., March J., March's Advanced Organic Chemistry. 2006.
- [114] Antonucci J. M., Toth E. E., Extent of Polymerization of Dental Resins by Differential Scanning Calorimetry. *J. Dent. Res.* 1983, 62, 121–125.
- [115] Munksgaard E. C., Freund M., Enzymatic hydrolysis of (di)methacrylates and their polymers. *Eur. J. Oral Sci.* 1990, 98, 261–267.
- [116] Olea N., Pulgar R., Pérez P., Olea-Serrano F., Rivas A., Novillo-Fertrell A., Pedraza V., Soto A. M., Sonnenschein C., Estrogenicity of resin-based composites and sealants used in dentistry. *Environ. Health Perspect.* 1996, 104, 298–305.
- [117] Lefebvre C. A., Schuster G. S., Biocompatibility of visible light-cured resin systems in prosthodontics. *J. Prosthet. Dent.* 1994, 71, 178–185.
- [118] Cox C. F., Keall C. L., Keall H. J., Ostro E., Bergenholtz G., Biocompatibility of surface-sealed dental materials against exposed pulps. *J. Prosthet. Dent.* 1987, 57, 1–8.
- [119] Ferracane J. L., Condon J. R., Rate of elution of leachable components from composite. *Dent. Mater.* 1990, 6, 282–287.

- [120] Bowen R. L., Rapson J. E., Dickson G., Hardening Shrinkage and Hygroscopic Expansion of Composite Resins. *J. Dent. Res.* 1982, 61, 654–658.
- [121] Soderholm K. J. M., Roberts M. J., Influence of Water Exposure on the Tensile Strength of Composites. *J. Dent. Res.* 1990, 69, 1812–1816.
- [122] Schmitt W., Purrmann R., Jochum P., Zahler W., Novel diacrylic and dimethacrylic acid esters, US Patent 3810938A, 1972.
- [123] Leinfelder K. F., Wilder A. D., Teixeira L. C., Wear rates of posterior composite resins. *J. Am. Dent. Assoc.* 1986, 112, 829–833.
- [124] Douglas W. H., Craig R. G., Resistance to Extrinsic Stains by Hydrophobic Composite Resin Systems. *J. Dent. Res.* 1982, 61, 41–43.
- [125] Asmussen E., Peutzfeld A., Mechanical properties of heat treated restorative resins for use in the inlay/onlay technique. *Eur. J. Oral Sci.* 1990, 98, 564–567.
- [126] Peutzfeldt A., Asmussen E., Influence of Aldehydes on Selected Mechanical Properties of Resin Composites. *J. Dent. Res.* 1992, 71, 1522–1524.
- [127] Habu T., Sawamura N., Miyazaki K., Horibe T., Synthesis and Physical Properties of Polyfunctional Methacrylates (Part 4). Synthesis and Physical Properties of Aromatic Dimethacrylate Copolymers. *Dent. Mater. J.* 1984, 3, 272-279,333.
- [128] Moszner N., Salz U., Composites for Dental Restoratives, in: Shalaby, W. S., Salz, U. (Eds.), *Polymers for Dental and Orthopedic Applications*. CRC Press 2006, pp. 13–68.
- [129] Moszner N., Salz U., New developments of polymeric dental composites. *Prog. Polym. Sci.* 2001, 26, 535–576.
- [130] Curtis A. R., Shortall A. C., Marquis P. M., Palin W. M., Water uptake and strength characteristics of a nanofilled resin-based composite. *J. Dent.* 2008, 36, 186–193.
- [131] Krause W. R., Park S. -H, Straup R. A., Mechanical properties of BIS-GMA resin short glass fiber composites. *J. Biomed. Mater. Res.* 1989, 23, 1195–1211.
- [132] Xu H. H. K., Smith D. T., Schumacher G. E., Eichmiller F. C., Antonucci J. M., Indentation modulus and hardness of whisker-reinforced heat-cured dental resin composites. *Dent. Mater.* 2000, 16, 248–254.
- [133] Furman B., Ralph Rawls H., Wellinghoff S., Dixon H., Lankford J., Nicoletta D., Metal-oxide nanoparticles for the reinforcement of dental restorative resins. *Crit. Rev. Biomed. Eng.* 2000, 28, 439–443.
- [134] Chan D. C. N., Titus H. W., Chung K. H., Dixon H., Wellinghoff S. T., Rawls H. R., Radiopacity of tantalum oxide nanoparticle filled resins. *Dent. Mater.* 1999, 15, 219–222.
- [135] Stansbury J. W., Curing dental resins and composites by photopolymerization. *J. Esthet. Restor. Dent.* 2000, 12, 300–308.
- [136] Beyth N., Farah S., Domb A. J., Weiss E. I., Antibacterial dental resin composites. *React. Funct. Polym.* 2014, 75, 81–88.

- [137] Chun K. J., Lee J. Y., Comparative study of mechanical properties of dental restorative materials and dental hard tissues in compressive loads. *J. Dent. Biomech.* 2014, 5, 1–6.
- [138] Schmalz G., Arenholt-Bindslev D., Biocompatibility of dental materials. Springer Berlin Heidelberg 2009.
- [139] Rogalewicz R., Voelkel A., Związki uwalniane z dentystycznych wypełnień na bazie żywic oraz ich wpływ na organizm ludzki. *Dent. Forum* 2006, XXXIV, 49–55.
- [140] Schulze K. A., Marshall S. J., Gansky S. A., Marshall G. W., Color stability and hardness in dental composites after accelerated aging. *Dent. Mater.* 2003, 19, 612–619.
- [141] Schwass D. R., Lyons K. M., Purton D. G., How long will it last? The expected longevity of prosthodontic and restorative treatment. *N. Z. Dent. J.* 2013, 109, 98–105.
- [142] Da Costa T. R. F., Serrano A. M., Atman A. P. F., Loguercio A. D., Reis A., Durability of composite repair using different surface treatments. *J. Dent.* 2012, 40, 513–521.
- [143] Kleverlaan C. J., Feilzer A. J., Polymerization shrinkage and contraction stress of dental resin composites. *Dent. Mater.* 2005, 21, 1150–1157.
- [144] Łagan S., Problemy wytrzymałościowe rekonstrukcji koron zębów bocznych w współczesnej stomatologii zachowawczej, Politechnika Krakowska, 2006.
- [145] Pałka K., Zaszczyńska A., Kleczewska J., Polymerization shrinkage of dental composites. *Eng. Biomater.* 2017, 20, 62.
- [146] Pałka K., Zaszczyńska A., Kleczewska J., Polymerization shrinkage of new flow-type dental composite using micro-CT. *Eng. Biomater.* 2016, 174, 74.
- [147] Al-Sunbul H., Silikas N., Watts D. C., Polymerization shrinkage-stress kinetics of resin-composites. *Dent. Mater.* 2014, 30, Supplement 1, e57.
- [148] Soh M. S., Yap A. U. J., Influence of curing modes on crosslink density in polymer structures. *J. Dent.* 2004, 32, 321–326.
- [149] Patel M. P., Braden M., Davy K. W. M., Polymerization shrinkage of methacrylate esters. *Biomaterials* 1987, 8, 53–56.
- [150] Oliveira K. M. C., Lancellotti A. C. R. A., Ccahuana-Vásquez R. A., Consani S., Influence of filling techniques on shrinkage stress in dental composite restorations. *J. Dent. Sci.* 2013, 8, 53–60.
- [151] Pereira R. A., De Araujo P. A., Castañeda-Espinosa J. C., Mondelli R. F. L., Comparative analysis of the shrinkage stress of composite resins. *J. Appl. Oral Sci.* 2008, 16, 30–34.
- [152] Bailey W. J., Cationic Polymerization with Expansion in Volume. *J. Macromol. Sci. Part A – Chem.* 1975, 9, 849–865.
- [153] Byerley T. J., Eick J. D., Chen G. P., Chappelow C. C., Millich F., Synthesis and polymerization of new expanding dental monomers. *Dent. Mater.* 1992, 8, 345–350.
- [154] Lu H., Stansbury J. W., Dickens S. H., Eichmiller F. C., Bowman C. N., Probing the origins and control of shrinkage stress in dental resin composites. II. Novel method of simultaneous measurement of polymerization shrinkage stress and conversion. *J. Biomed. Mater. Res. – Part B Appl. Biomater.* 2004, 71, 206–213.

- [155] Sideridou I., Tserki V., Papanastasiou G., Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials* 2002, 23, 1819–1829.
- [156] Carmichael A. J., Gibson J. J., Walls A. W. G., Allergic contact dermatitis to bisphenol-A-glycidyl dimethacrylate (BIS-GMA) dental resin associated with sensitivity to epoxy resin. *Br. Dent. J.* 1997, 183, 297–298.
- [157] Lovell L. G., Stansbury J. W., Syrpes D. C., Bowman C. N., Effects of composition and reactivity on the reaction kinetics of dimethacrylate/dimethacrylate copolymerizations. *Macromolecules* 1999, 32, 3913–3921.
- [158] Braga R. R., Ballester R. Y., Ferracane J. L., Factors involved in the development of polymerization shrinkage stress in resin-composites: A systematic review. *Dent. Mater.* 2005, 21, 962–970.
- [159] Schneider L. F. J., Cavalcante L. M., Silikas N., Shrinkage stresses generated during resin-composite applications: A review. *J. Dent. Biomech.* 2010, 1, 1–14.
- [160] Dewaele M., Truffier-Boutry D., Devaux J., Leloup G., Volume contraction in photocured dental resins: The shrinkage-conversion relationship revisited. *Dent. Mater.* 2006, 22, 359–365.
- [161] Palin W. M., Hadis M. A., Leprince J. G., Leloup G., Boland L., Fleming G. J. P., Krastl G., Watts D. C., Reduced polymerization stress of MAPO-containing resin composites with increased curing speed, degree of conversion and mechanical properties. *Dent. Mater.* 2014, 30, 507–516.
- [162] Uctasli S., Tezvergil A., Lassila L. V. J., Vallittu P. K., The degree of conversion of fiber-reinforced composites polymerized using different light-curing sources. *Dent. Mater.* 2005, 21, 469–475.
- [163] Durner J., Obermaier J., Draenert M., Ilie N., Correlation of the degree of conversion with the amount of elutable substances in nano-hybrid dental composites. *Dent. Mater.* 2012, 28, 1146–1153.
- [164] Erickson R. L., Barkmeier W. W., Halvorson R. H., Curing characteristics of a composite – Part 1: Cure depth relationship to conversion, hardness and radiant exposure. *Dent. Mater.* 2014, 30, e125–e133.
- [165] Rejman D. J., Eliades T., Bradley T. G., Eliades G., Polymerization efficiency of glass-ionomer and resin adhesives under molar bands. *Angle Orthod.* 2008, 78, 549–552.
- [166] Alshali R. Z., Salim N. A., Satterthwaite J. D., Silikas N., ScienceDirect Post-irradiation hardness development, chemical softening, and thermal stability of bulk-fill and conventional resin-composites. *J. Dent.* 2014, 43, 209–218.
- [167] Ferracane J. L., Greener E. H., Fourier Transform Infrared Analysis of Degree of Polymerization in Unfilled Resins – Methods Comparison. *J. Dent. Res.* 1984, 63, 1093–1095.
- [168] Jacobsen P. H., Whiting R., Richardson P. C., Viscosity of setting anterior restorative materials. *Br. Dent. J.* 1977, 143, 393–396.

- [169] Ferracane J. L., Moser J. B., Greener E. H., Rheology of Composite Restoratives. *J. Dent. Res.* 1981, 60, 1678–1685.
- [170] Al-Ahdal K., Silikas N., Watts D. C., Rheological properties of resin composites according to variations in composition and temperature. *Dent. Mater.* 2014, 30, 517–524.
- [171] Lee I. B., Son H. H., Um C. M., Rheologic properties of flowable, conventional hybrid, and condensable composite resins. *Dent. Mater.* 2003, 19, 298–307.
- [172] Genovese D. B., Shear rheology of hard-sphere, dispersed, and aggregated suspensions, and filler-matrix composites. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2012, 171–172, 1–16.
- [173] Daronch M., Rueggeberg F. A., De Goes M. F., Giudici R., Polymerization kinetics of pre-heated composite. *J. Dent. Res.* 2006, 85, 38–43.
- [174] Weinmann W., Thalacker C., Guggenberger R., Siloranes in dental composites. *Dent. Mater.* 2005, 21, 68–74.
- [175] ISO 4049:2019 – Stomatologia. Materiały polimerowe do odbudowy. 2019.
- [176] Sabbagh J., Ryelandt L., Bachérius L., Biebuyck J. J., Vreven J., Lambrechts P., Leloup G., Characterization of the inorganic fraction of resin composites. *J. Oral Rehabil.* 2004, 31, 1090–1101.
- [177] Asmussen E., Peutzfeldt A., Influence of UEDMA, BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dent. Mater.* 1998, 14, 51–56.
- [178] Sideridou I., Tserki V., Papanastasiou G., Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials* 2003, 24, 655–665.
- [179] Braem M., Lambrechts P., Vanherle G., Van Doren V., Braem M., The Impact of Composite Structure on Its Elastic Response. *J. Dent. Res.* 1986, 65, 648–653.
- [180] Kim K. H., Ong J. L., Okuno O., The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites. *J. Prosthet. Dent.* 2002, 87, 642–649.
- [181] Adabo G. L., Dos Santos Cruz C. A., Fonseca R. G., Vaz L. G., The volumetric fraction of inorganic particles and the flexural strength of composites for posterior teeth. *J. Dent.* 2003, 31, 353–359.
- [182] Sarrett D. C., Clinical challenges and the relevance of materials testing for posterior composite restorations. *Dent. Mater.* 2005, 21, 9–20.
- [183] Brunthaler A., König F., Lucas T., Sperr W., Schedle A., Longevity of direct resin composite restorations in posterior teeth. *Clin. Oral Investig.* 2003, 7, 63–70.
- [184] Kovarik R. E., Fairhurst C. W., Effect of Griffith precracks on measurement of composite fracture toughness. *Dent. Mater.* 1993, 9, 222–228.
- [185] Ferracane J. L., Antonio R. C., Matsumoto H., Variables Affecting the Fracture Toughness of Dental Composites. *J. Dent. Res.* 1987, 66, 1140–1145.

- [186] Quinn J. B., Quinn G. D., Material properties and fractography of an indirect dental resin composite. *Dent. Mater.* 2010, 26, 589–599.
- [187] Ferracane J. L., Is the wear of dental composites still a clinical concern? Is there still a need for in vitro wear simulating devices? *Dent. Mater.* 2006, 22, 689–692.
- [188] American Dental Associations, Specification n. 27 for Resin-based filling materials. 1993.
- [189] Penn R. W., Craig R. G., Tesk J. A., Diametral tensile strength and dental composites. *Dent. Mater.* 1987, 3, 46–48.
- [190] Chung K. -H, Greener E. H., Correlation between degree of conversion, filler concentration and mechanical properties of posterior composite resins. *J. Oral Rehabil.* 1990, 17, 487–494.
- [191] Neves A. D., Discacciati J. A. C., Oréface R. L., Jansen W. C., Correlation between degree of conversion, microhardness and inorganic content in composites. *Pesqui. Odontol. Bras.* 2002, 16, 349–354.
- [192] Hosseinalipour M., Javadpour J., Rezaie H., Dadras T., Hayati A. N., Investigation of mechanical properties of experimental Bis-GMA/TEGDMA dental composite resins containing various mass fractions of silica nanoparticles. *J. Prosthodont.* 2010, 19, 112–117.
- [193] De Santis R., Gloria A., Sano H., Amendola E., Prisco D., Mangani F., Rengo S., Ambrosio L., Nicolais L., Effect of light curing and dark reaction phases on the thermomechanical properties of a Bis-GMA based dental restorative material. *J. Appl. Biomater. Biomech.* 2009, 7, 132–140.
- [194] Uhl A., Michaelis C., Mills R. W., Jandt K. D., The influence of storage and indenter load on the Knoop hardness of dental composites polymerized with LED and halogen technologies. *Dent. Mater.* 2004, 20, 21–28.
- [195] Okada K., Tosaki S., Hirota K., Hume W. R., Surface hardness change of restorative filling materials stored in saliva. *Dent. Mater.* 2001, 17, 34–39.
- [196] De Moraes R. R., Marimon J. L. M., Jochims Schneider L. F., Sinhoreti M. A. C., Correr-Sobrinho L., Bueno M., Effects of 6 months of aging in water on hardness and surface roughness of two microhybrid dental composites. *J. Prosthodont.* 2008, 17, 323–326.
- [197] Moraes R. R., Sinhoreti M. A. C., Correr-Sobrinho L., Ogliari F. A., Piva E., Petzhold C. L., Preparation and evaluation of dental resin luting agents with increasing content of bisphenol-A ethoxylated dimethacrylate. *J. Biomater. Appl.* 2010, 24, 453–473.
- [198] Yap A. U. J., Chew C. L., Ong L. F. K. L., Teoh S. H., Environmental damage and occlusal contact area wear of composite restoratives. *J. Oral Rehabil.* 2002, 29, 87–97.
- [199] Honório H. M., Rios D., Francisconi L. F., Magalhães A. C., MacHado M. A. A. M., Buzalaf M. A. R., Effect of prolonged erosive pH cycling on different restorative materials. *J. Oral Rehabil.* 2008, 35, 947–953.

- [200] Yiu C. K. Y., King N. M., Carrilho M. R. O., Sauro S., Rueggeberg F. A., Prati C., Carvalho R. M., Pashley D. H., Tay F. R., Effect of resin hydrophilicity and temperature on water sorption of dental adhesive resins. *Biomaterials* 2006, 27, 1695–1703.
- [201] Ferracane J. L., Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. *Dent. Mater.* 2006, 22, 211–222.
- [202] Ferracane J. L., Berge H. X., Condon J. R., In vitro aging of dental composites in water – Effect of degree of conversion, filler volume, and filler/matrix coupling. *J. Biomed. Mater. Res.* 1998, 42, 465–472.
- [203] de Godoy Fróes-Salgado N. R., Gajewski V., Ornaghi B. P., Pfeifer C. S. C., Meier M. M., Xavier T. A., Braga R. R., Influence of the base and diluent monomer on network characteristics and mechanical properties of neat resin and composite materials. *Odontology* 2015, 103, 160–168.
- [204] Øysæd H., Ruyter I. E., Water Sorption and Filler Characteristics of Composites for Use in Posterior Teeth. *J. Dent. Res.* 1986, 65, 1315–1318.
- [205] Martin N., Jedynakiewicz N., Measurement of water sorption in dental composites. *Biomaterials* 1998, 19, 77–83.
- [206] Rees J. S., Jacobsen P. H., The polymerization shrinkage of composite resins. *Dent. Mater.* 1989, 5, 41–44.
- [207] Retief D. H., Do adhesives prevent microleakage? *Int. Dent. J.* 1994, 44, 19–26.
- [208] Pałka K., Gruszecka M., Niewczas A. M., Rozwój szczeliny brzeżnej jako efekt zmęczenia cieplnego wypełnień stomatologicznych. *Eng. Biomater.* 2011, 14, 23–27.
- [209] Qvist V., The Effect of Mastication on Marginal Adaptation of Composite Restorations in vivo. *J. Dent. Res.* 1983, 62, 904–906.
- [210] Pałka K., Bieniasz J., Dębski H., Niewczas A., Finite element analysis of thermo-mechanical loaded teeth. *Comput. Mater. Sci.* 2012, 64, 289–294.
- [211] Pałka K., Niewczas A., Badania mikroprzecieku wybranych kompozytów stomatologicznych po procesie zmęczenia cieplnego. *Eng. Biomater.* 2011, 14, 35–38.
- [212] Mathew M., Parameswaran Nair E. K., Krishnan V K., Bonding agent is a decisive factor in determining the marginal leakage of dental composites subjected to thermal cycling: An in vitro study. *J. Oral Rehabil.* 2001, 28, 68–77.
- [213] Shortall A., Asmussen E., Influence of dentin-bonding agents and a glass-ionomer base on the cervical marginal seal of Class II composite restorations. *Eur. J. Oral Sci.* 1988, 96, 590–594.
- [214] Asmussen E., Munksgaard E. C., Bonding of restorative resins to dentine promoted by aqueous mixtures of aldehydes and active monomers. *Int. Dent. J.* 1985, 35, 160–165.
- [215] Wataha J. C., Rueggeberg F. A., Lapp C. A., Lewis J. B., Lockwood P. E., Ergle J. W., Mettenburg D. J., In vitro cytotoxicity of resin-containing restorative materials after aging in artificial saliva. *Clin. Oral Investig.* 1999, 3, 144–149.



- [216] Spahl W., Budzikiewicz H., Geurtsen W., Determination of leachable components from four commercial dental composites by gas and liquid chromatography/mass spectrometry. *J. Dent.* 1998, 26, 137–145.
- [217] Pelka M., Distler W., Petschelt A., Elution parameters and HPLC-detection of single components from resin composite. *Clin. Oral Investig.* 1999, 3, 194–200.
- [218] Hanks C. T., Strawn S. E., Watahai J. C., Craig R. G., Cytotoxic Effects of Resin Components on Cultured Mammalian Fibroblasts. *J. Dent. Res.* 1991, 70, 1450–1455.
- [219] Noda M., Wataha J. C., Lockwood P. E., Volkmann K. R., Kaga M., Sano H., Low-dose, long-term exposures of dental material components alter human monocyte metabolism. *J. Biomed. Mater. Res.* 2002, 62, 237–243.
- [220] Noda M., Wataha J. C., Kaga M., Lockwood P. E., Volkmann K. R., Sano H., Components of dentinal adhesives modulate heat shock protein 72 expression in heat-stressed THP-1 human monocytes at sublethal concentrations. *J. Dent. Res.* 2002, 81, 265–269.
- [221] Schweikl H., Schmalz G., Spruss T., The induction of micronuclei in vitro by unpolymerized resin monomers. *J. Dent. Res.* 2001, 80, 1615–1620.
- [222] Schweikl H., Schmalz G., Triethylene glycol dimethacrylate induces large deletions in the hprt gene of V79 cells. *Mutat. Res. – Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.* 1999, 438, 71–78.
- [223] Franz A., König F., Anglmayer M., Rausch-Fan X., Gille G., Rausch W. D., Lucas T., Sperr W., Schedle A., Cytotoxic effects of packable and nonpackable dental composites. *Dent. Mater.* 2003, 19, 382–392.
- [224] Finer Y., Santerre J. P., The influence of resin chemistry on a dental composite's biodegradation. *J. Biomed. Mater. Res. – Part A* 2004, 69, 233–246.
- [225] Da Rosa Rodolpho P. A., Donassollo T. A., Cenci M. S., Loguércio A. D., Moraes R. R., Bronkhorst E. M., Opdam N. J. M., Demarco F. F., 22-Year clinical evaluation of the performance of two posterior composites with different filler characteristics. *Dent. Mater.* 2011, 27, 955–963.
- [226] Bowman C. N., Carioscia J., Lu H., Stansbury J. W., Reactive oligomeric thiol and ene materials as dental restorative mixtures, Patent WO2005086911A2, 2005.
- [227] Stansbury J. W., Bowman C. N., Trujillo M., Dimer acid-derived dimethacrylates and use in dental restorative compositions, Patent WO2005107626A1, 2004.
- [228] Bowman C. N., Lu H., Stansbury J. W., Novel photopolymers and use in dental restorative materials, Patent WO2005041807A1, 2004.
- [229] Bowman C. N., Cramer N. B., New resin systems for dental restorative materials, Patent WO2010114760A1, 2009.
- [230] Bowman C. N., Cramer N. B., Novel resin systems for dental restorative materials and methods using same, Patent US20130123381A1, 2013.
- [231] Bowman C. N., Kloxin C., Park H. Y., Leung D., Stress relief for crosslinked polymers, Patent US20120202917A1, 2012.

- [232] Abuelyaman A. S., Oxman J. D., Wang Y., Bowman C. N., Park H. Y., Kloxin C. J., Disulfide monomers comprising ethylenically unsaturated groups suitable for dental compositions, Patent US8455565B2, 2013.
- [233] Bowman C., Leung D., Reducing polymerization-induced shrinkage stress by reversible addition-fragmentation chain transfer, Patent US20130096219A1, 2017.
- [234] Joly G. D., Abuelyaman A. S., Craig B. D., Falsafi A., Oxman J. D., Krepski L. R., Moser W. H., Yurt S., Dental compositions comprising addition-fragmentation agents, Patent US9907733B2, 2012.
- [235] Moser W. H., Joly G. D., Fornof A. R., Abuelyaman A. S., Falsafi A., Krepski L. R., High refractive index addition-fragmentation agents, Patent WO2014151363A1, 2014.
- [236] Bagheri R., Marouf B. T., Pearson R. A., Rubber-toughened epoxies: A critical review. *Polym. Rev.* 2009, 49, 201–225.
- [237] Amos J. L., McCurdy J. L., Ray O., Method of making linear interpolymers of monownyl aromatic compounds and a natural or synthetic rubber, US Patent 2694692, 1954.
- [238] Papetti S., ABS polymer and process for its preparation, US Patent 4064116, 1971.
- [239] Pearson R. A., Yee A. F., Influence of particle size and particle size distribution on toughening mechanisms in rubber-modified epoxies. *J. Mater. Sci.* 1991, 26, 3828–3844.
- [240] Riew C. K., Siebert A. R., Smith R. W., Fernando M., Kinloch A. J., Toughened epoxy resins: Preformed particles as toughener. *Polym. Mater. Sci. Eng.* 1993, 70, 5–6.
- [241] Lovell P. A., McDonald J., Saunders D. E. J., Young R. J., Studies of rubber-toughened poly(methyl methacrylate): 1. Preparation and thermal properties of blends of poly(methyl methacrylate) with multiple-layer toughening particles. *Polymer (Guildf)*. 1993, 34, 61–69.
- [242] Russell B., Chartoff R., The influence of cure conditions on the morphology and phase distribution in a rubber-modified epoxy resin using scanning electron microscopy and atomic force microscopy. *Polymer (Guildf)*. 2005, 46, 785–798.
- [243] Sue H. -J., Garcia-Meitin E. I., Orchard N. A., Toughening of epoxies via craze-like damage. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 1993, 31, 595–608.
- [244] Sultan J. N., Liable R. C., McGarry F. J., Microstructure of two-phase polymers. *Polym. Symp* 1971, 16, 127–136.
- [245] Garg A. C., Mai Y. W., Failure mechanisms in toughened epoxy resins-A review. *Compos. Sci. Technol.* 1988, 31, 179–223.
- [246] Yahyaie H., Ebrahimi M., Tahami H. V., Mafi E. R., Toughening mechanisms of rubber modified thin film epoxy resins. *Prog. Org. Coatings* 2013, 76, 286–292.
- [247] Yamanaka K., Inoue T., Phase separation mechanism of rubber-modified epoxy. *J. Mater. Sci.* 1990, 25, 241–245.
- [248] Chen J. P., Lee Y. Der, A real-time study of the phase-separation process during polymerization of rubber-modified epoxy. *Polymer (Guildf)*. 1995, 36, 55–65.

- [249] Thomas R., Yumei D., Yuelong H., Le Y., Moldenaers P., Weimin Y., Czigany T., Thomas S., Miscibility, morphology, thermal, and mechanical properties of a DGEBA based epoxy resin toughened with a liquid rubber. *Polymer (Guildf)*. 2008, 49, 278–294.
- [250] Sultan J. N., McGarry F. J., Effect of rubber particle size on deformation mechanisms in glassy epoxy. *Polym. Eng. Sci.* 1973, 13, 29–34.
- [251] Bagheri R., Pearson R. A., Role of particle cavitation in rubber-toughened epoxies: 1. Microvoid toughening. *Polymer (Guildf)*. 1996, 37, 4529–4538.
- [252] Kunz S. C., Sayre J. A., Assink R. A., Morphology and toughness characterization of epoxy resins modified with amine and carboxyl terminated rubbers. *Polymer (Guildf)*. 1982, 23, 1897–1906.
- [253] Kong J., Ning R., Tang Y., Study on modification of epoxy resins with acrylate liquid rubber containing pendant epoxy groups. *J. Mater. Sci.* 2006, 41, 1639–1641.
- [254] Okamoto Y., Thermal aging study of carboxyl-terminated polybutadiene and poly(butadiene-acrylonitrile)-reactive liquid polymers. *Polym. Eng. Sci.* 1983, 23, 222–225.
- [255] Robinette E. J., Ziaee S., Palmese G. R., Toughening of vinyl ester resin using butadiene-acrylonitrile rubber modifiers. *Polymer (Guildf)*. 2004, 45, 6143–6154.
- [256] Auad M. L., Frontini P. M., Borrajo J., Aranguren M. I., Liquid rubber modified vinyl ester resins: Fracture and mechanical behavior. *Polymer (Guildf)*. 2001, 42, 3723–3730.
- [257] Dongming L., Dennis G. P., Chester W. E., Hsien-Chang W., Rubber toughened thermoplastic resin nano composites, Patent US006060549A, 2000.
- [258] Dusek K., Lednický F., Lunak S., Mach M., Duskova D., Toughening of Epoxy Resins With Reactive Polybutadienes., in: Riew, C. K., Gillham, J. K. (Eds.), *Advances in Chemistry Series. Advances in Chemistry* 1984, pp. 27–35.
- [259] Kemp T. J., Wilford A., Howarth O. W., Lee T. C. P., Structural and materials properties of a polysulphide-modified epoxide resin. *Polymer (Guildf)*. 1992, 33, 1860–1871.
- [260] Iijima T., Yoshioka N., Tomoi M., Effect of cross-link density on modification of epoxy resins with reactive acrylic elastomers. *Eur. Polym. J.* 1992, 28, 573–581.
- [261] Wang H. -H, Chen J. -C, Toughening of epoxy resin by reacting with functional terminated-polyurethanes. *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, 57, 671–677.
- [262] Krishnan P., The need to revise standards on dental restorative. *Curr. Sci.* 2006, 91, 418–420.
- [263] Krishnan P., Comment on “standards on restoratives.” *Indian J Dent Res* 2009, 20, 516.
- [264] Krishnan P., Water Sorption and Solvent Sorption Behavior of Epoxy/Rubber Polymer Blends, in: Parameswaranpillai, J., Hameed, N., Pionteck, J., Woo, E. M. (Eds.), *Handbook of Epoxy Blends*. Springer International Publishing 2017, pp. 315–337.
- [265] Rodford R. A., Braden M., Further observations on high impact strength denture-base materials. *Biomaterials* 1992, 13, 726–728.

- [266] Rodford R., The development of high impact strength denture-base materials. *J. Dent.* 1986, 14, 214–217.
- [267] Teshima H., Matsukawa S., A study on the improvement of denture base resin. Epoxy dimethacrylate-polybutadiene dimethacrylate-MMA monomers as the liquid of denture base resin. *Shika Zair. Kikai* 1990, 9, 509.
- [268] Cornell J. A., Impact resistant, alkali-washed mixed butadiene-styrene and methyl methacrylate molding composition, Patent US3427274, 1969.
- [269] Atsuta M., Nakabayashi N., Masuhara E., Hard methacrylic polymers. II. Copolymers of methyl methacrylate and 2,2-di (4-methacryloxyphenyl) propane. *J. Biomed. Mater. Res.* 1971, 5, 183–195.
- [270] Mante F. K., Wadenya R. O., Bienstock D. A., Mendelsohn J., LaFleur E. E., Effect of liquid rubber additions on physical properties of Bis-GMA based dental resins. *Dent. Mater.* 2010, 26, 164–168.
- [271] Müllhaupt R., Flexibility or Toughness? – The Design of Thermoset Toughening Agents. *Chim. Int. J. Chem.* 1990, 44, 43–52.
- [272] Fleur E. E., Thermoset compositions, tougheners, and composites thereof, Patent US20050032987A1, 2005.
- [273] Kauppi M. R., Combe E. C., Polymerization of orthodontic adhesives using modern high-intensity visible curing lights. *Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop.* 2003, 124, 316–322.
- [274] Marouf B. T., Bagheri R., Applications of Epoxy/Rubber Blends, in: Parameswaranpillai, J., Hameed, N., Pionteck, J., Woo, E. M. (Eds.), *Handbook of Epoxy Blends*. Springer International Publishing 2017, pp. 399–426.
- [275] Pałka K., Kalbarczyk G., Kleczewska J., Światłoutwardzalny kompozyt stomatologiczny modyfikowany ciekłym kauczukiem oraz sposób jego wytwarzania, Zgłoszenie patentowe P.427219, 2018.
- [276] Petersen R. C., Discontinuous fiber-reinforced composites above critical length. *J. Dent. Res.* 2005, 84, 365–370.
- [277] Kunz-Douglass S., Beaumont P. W. R., Ashby M. F., A model for the toughness of epoxy-rubber particulate composites. *J. Mater. Sci.* 1980, 15, 1109–1123.
- [278] Pearson R. A., Yee A. F., Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies – Part 2 Microscopy studies. *J. Mater. Sci.* 1986, 21, 2475–2488.
- [279] Guild F. J., Young R. J., A predictive model for particulate-filled composite materials – Part 1 Hard particles. *J. Mater. Sci.* 1989, 24, 298–306.
- [280] Yee A. F., Li D., Li X., The importance of constraint relief caused by rubber cavitation in the toughening of epoxy. *J. Mater. Sci.* 1993, 28, 6392–6398.
- [281] Sue H. -J., Study of rubber-modified brittle epoxy systems. Part II: Toughening mechanisms under mode-I fracture. *Polym. Eng. Sci.* 1991, 31, 275–288.
- [282] Kim J. K., Datta S., Rubber-Thermoset Blends: Micro and Nanostructured, in: Visakh, P. M., Thomas, S., Chandra, A. K., Mathew, A. P. (Eds.), *Advances in elastomers I*. Springer Berlin Heidelberg 2013, pp. 229–262.

- [283] Lazzeri A., Bucknall C. B., Dilatational bands in rubber-toughened polymers. *J. Mater. Sci.* 1993, 28, 6799–6808.
- [284] Huang Y., Kinloch A. J., Modelling of the toughening mechanisms in rubber-modified epoxy polymers – Part II A quantitative description of the microstructure-fracture property relationships. *J. Mater. Sci.* 1992, 27, 2763–2769.
- [285] Huang Y., Kinloch A. J., The role of plastic void growth in the fracture of rubber-toughened epoxy polymers. *J. Mater. Sci. Lett.* 1992, 11, 484–487.
- [286] Kargarzadeh H., Ahmad I., Abdullah I., Mechanical Properties of Epoxy/Rubber Blends, in: Parameswaranpillai, J., Hameed, N., Pionteck, J., Woo, E. M. (Eds.), *Handbook of Epoxy Blends*. Springer International Publishing 2017, pp. 279–314.
- [287] Вольнский А. Л., Эффект Ребиндера в полимерах. *Природа* 2006, 11.
- [288] Hull D., Influence of stress intensity and crack speed on fracture surface topography: Mirror to mist to macroscopic bifurcation. *J. Mater. Sci.* 1996, 31, 4483–4492.
- [289] CVC Thermoset Specialties, Hypro® 2000X168LC VTB. Technical Bulletin. 2019.
- [290] Pionteck J., Müller Y., Häußler L., Reactive epoxy-CTBN rubber blends: Reflection of changed curing mechanism in cure shrinkage and phase separation behaviour. *Macromol. Symp.* 2011, 306–307, 126–140.
- [291] Bucknall C. B., Yoshii T., Relationship Between Structure and Mechanical Properties in Rubber-Toughened Epoxy Resins. *Br Polym J* 1978, 10, 53–59.
- [292] Zotti A., Zuppolini S., Zarrelli M., Borriello A., Fracture Toughening Mechanisms in Epoxy Adhesives, in: Rudawska, A. (Ed.), *Adhesives – Applications and Properties*. InTech 2016.
- [293] Azam M. T., Khan A. S., Muzzafar D., Faryal R., Siddiqi S. A., Ahmad R., Chauhdry A. A., Rehman I. U., Structural, surface, in vitro bacterial adhesion and biofilm formation analysis of three dental restorative composites. *Materials (Basel)*. 2015, 8, 3221–3237.
- [294] Mizrahi E., Enamel demineralization following orthodontic treatment. *Am. J. Orthod.* 1982, 82, 62–67.
- [295] Mitchell L., Decalcification during orthodontic treatment with fixed appliances an overview. *Br. J. Orthod.* 1992, 19, 199–205.
- [296] Magno A. F. F., Enoki C., Ito I. Y., Matsumoto M. A. N., Faria G., Nelson-Filho P., In-vivo evaluation of the contamination of Super Slick elastomeric rings by *Streptococcus mutans* in orthodontic patients. *Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop.* 2008, 133, S104–S109.
- [297] Huser M. C., Baehni P. C., Lang R., Effects of orthodontic bands on microbiologic and clinical parameters. *Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop.* 1990, 97, 213–218.
- [298] Przekora A., Benko A., Nocun M., Wyrwa J., Błazewicz M., Ginalska G., Titanium coated with functionalized carbon nanotubes – A promising novel material for biomedical application as an implantable orthopaedic electronic device. *Mater. Sci. Eng. C* 2014, 45, 287–296.

- [299] Kolmas J., Pajor K., Pajchel L., Przekora A., Ginalska G., Oledzka E., Sobczak M., Fabrication and physicochemical characterization of porous composite microgranules with selenium oxyanions and risedronate sodium for potential applications in bone tumors. *Int. J. Nanomedicine* 2017, 12, 5633–5642.
- [300] Rudawska A., Jacniacka E., Analysis for determining surface free energy uncertainty by the Owen-Wendt method. *Int. J. Adhes. Adhes.* 2009, 29, 451–457.
- [301] Żenkiewicz M., Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych. PWN-WNT 2002.
- [302] Shen C. H., Springer G. S., Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials. *J. Compos. Mater.* 1976, 10, 2–20.
- [303] Duncan B. C., Broughton W. R., Absorption and In Polymeric Materials Measurement Good Practice Guide No. 102 Absorption and Diffusion of Moisture In Polymeric Materials. *Meas. Good Pract. Guid.* 2007.
- [304] ASTM E 399-20, Standard Test Method for Linear-Elastic Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials. 2020.
- [305] Ilie N., Hickel R., Valceanu A. S., Huth K. C., Fracture toughness of dental restorative materials. *Clin. Oral Investig.* 2012, 16, 489–498.
- [306] Fujishima A., Ferracane J. L., Comparison of four modes of fracture toughness testing for dental composites. *Dent. Mater.* 1996, 12, 38–43.
- [307] Bona Á. Della, Benetti P., Borba M., Cecchetti D., Flexural and diametral tensile strength of composite resins. *Braz. Oral Res.* 2008, 22, 84–89.
- [308] Arrais C. A. G., Rueggeberg F. A., Waller J. L., de Goes M. F., Giannini M., Effect of curing mode on the polymerization characteristics of dual-cured resin cement systems. *J. Dent.* 2008, 36, 418–426.
- [309] Ruyter I. E., Györösi P. -P, An infrared spectroscopic study of sealants. *Eur. J. Oral Sci.* 1976, 84, 396–400.
- [310] American Dental Association, Bonding Agents: Laboratory Testing Methods. *ADA Prof. Prod. Rev.* 2007, 2, 1–7.
- [311] Tu Y., Ling X., Chen Y., Wang Y., Zhou N., Chen H., Effect of S. Mutans and S. Sanguinis on Growth and Adhesion of P. Gingivalis and Their Ability to Adhere to Different Dental Materials. *Med. Sci. Monit.* 2017, 23, 4539–5445.
- [312] Merritt J. H., Kadouri D. E., O’Toole G. A., Growing and Analyzing Static Biofilms, in: *Current Protocols in Microbiology*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA 2005, pp. 1B.1.1-1B.1.17.
- [313] O’Toole G. A., Pratt L. A., Watnick P. I., Newman D. K., Weaver V. B., Kolter R., Genetic approaches to study of biofilms. *Methods Enzymol.* 1999, 310, 91–109.
- [314] Ellakwa A., Cho N., Lee I. B., The effect of resin matrix composition on the polymerization shrinkage and rheological properties of experimental dental composites. *Dent. Mater.* 2007, 23, 1229–1235.

- [315] Kinloch A. J., Hunston D. L., Effect of volume fraction of dispersed rubbery phase on the toughness of rubber-toughened epoxy polymers. *J. Mater. Sci. Lett.* 1986, 5, 909–911.
- [316] Thomas R., Abraham J., Thomas P S., Thomas S., Influence of carboxyl-terminated (butadiene-co-acrylonitrile) loading on the mechanical and thermal properties of cured epoxy blends. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 2004, 42, 2531–2544.
- [317] Yee A. F., Pearson R. A., Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies. Part 1: Mechanical Studies. *J. Mater. Sci.* 1986, 21, 2462–2474.
- [318] Bascom W. D., Hunston D. L., Fracture of Elastomer-Modified Epoxy Polymers, in: Riew, C. K. (Ed.), *Rubber toughened plastics. Advances in chemistry series*, vol. 222 1989, pp. 135–172.
- [319] Ozturk A., Kaynak C., Tincer T., Effects of liquid rubber modification on the behaviour of epoxy resin. *Eur. Polym. J.* 2001, 37, 2353–2363.
- [320] Lee W. H., Hodd K. A., Wright W. W., Phase-Separation and Transition Phenomena in Toughened Epoxies, in: Riew, C. K. (Ed.), *Rubber toughened plastics. Advances in chemistry series*, vol. 222 1989, pp. 263–287.
- [321] Takahashi T., Nakajima N., Saito N., Morphology and Mechanical Properties of Rubber-Modified Epoxy Systems, in: Riew, C. K. (Ed.), *Rubber toughened plastics. Advances in chemistry series*, vol. 222 1989, pp. 243–261.
- [322] Bociong K., Szczesio A., Krasowski M., Sokolowski J., The influence of filler amount on selected properties of new experimental resin dental composite. *Open Chem.* 2018, 16, 905–911.
- [323] Sumita M., Sakata K., Asai S., Miyasaka K., Nakagawa H., Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black. *Polym. Bull.* 1991, 25, 265–271.
- [324] Rüttermann S., Trellenkamp T., Bergmann N., Raab W. H. M., Ritter H., Janda R., A new approach to influence contact angle and surface free energy of resin-based dental restorative materials. *Acta Biomater.* 2011, 7, 1160–1165.
- [325] Cornelio R. B., Wikant A., Mjosund H., Kopperud H. M., Haasum J., Gedde U. W., Örtengren U. T., The influence of bis-EMA vs bis GMA on the degree of conversion and water susceptibility of experimental composite materials. *Acta Odontol. Scand.* 2014, 72, 440–447.
- [326] Xu S. A., Miscibility and Phase Separation of Epoxy/Rubber Blends, in: Parameswaranpillai, J., Hameed, N., Pionteck, J., Woo, E. M. (Eds.), *Handbook of Epoxy Blends*. Springer International Publishing AG 2017, pp. 68–100.
- [327] Namen F. M., Ferrandini E., Galan J., Surface energy and wettability of polymers light-cured by two different systems. *J. Appl. Oral Sci.* 2011, 19, 517–520.
- [328] Asmussen E., Peutzfeldt A., Resin composites: Strength of the bond to dentin versus surface energy parameters. *Dent. Mater.* 2005, 21, 1039–1043.

- [329] Beyth N., Bahir R., Matalon S., Domb A. J., Weiss E. I., Streptococcus mutans biofilm changes surface-topography of resin composites. *Dent. Mater.* 2008, 24, 732–736.
- [330] Ono M., Nikaido T., Ikeda M., Imai S., Hanada N., Tagami J., Matin K., Surface properties of resin composite materials relative to biofilm formation. *Dent. Mater. J.* 2007, 26, 613–622.
- [331] Gyo M., Nikaido T., Okada K., Yamauchi J., Tagami J., Matin K., Surface response of fluorine polymer-incorporated resin composites to cariogenic biofilm adherence. *Appl. Environ. Microbiol.* 2008, 74, 1428–1435.
- [332] Bouillaguet S., Biological risks of resin - based materials to the dentin-pulp complex. *Crit. Rev. Oral Biol. Med.* 2004, 15, 47–60.
- [333] Camps J., Tardieu C., Déjou J., Franquin J. C., Ladaïque P., Rieu R., In vitro cytotoxicity of dental adhesive systems under simulated pulpal pressure. *Dent. Mater.* 1997, 13, 34–42.
- [334] Braden M., Causton E. E., Clarke R. L., Diffusion of Water in Composite Filling Materials. *J. Dent. Res.* 1976, 55, 730–732.
- [335] Örtengren U., Wellendorf H., Karlsson S., Ruyter I. E., Water sorption and solubility of dental composites and identification of monomers released in an aqueous environment. *J. Oral Rehabil.* 2001, 28, 1106–1115.
- [336] Fróes-Salgado N. R., Silva L. M., Kawano Y., Francci C., Reis A., Loguercio A. D., Composite pre-heating: Effects on marginal adaptation, degree of conversion and mechanical properties. *Dent. Mater.* 2010, 26, 908–914.
- [337] Wagner W. C., Aksu M. N., Neme A. L., Linger J. B., Pink F. E., Walker S., Effect of Pre-heating Resin Composite on Restoration Microleakage. *Oper. Dent.* 2008, 33, 72–78.
- [338] Söderholm K. J., Zigan M., Ragan M., Fischlschweiger W., Bergman M., Hydrolytic Degradation of Dental Composites. *J. Dent. Res.* 1984, 63, 1248–1254.
- [339] Parthasarathy R., Misra A., Park J., Ye Q., Spencer P., Diffusion coefficients of water and leachables in methacrylate-based crosslinked polymers using absorption experiments. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2012, 23, 1157–1172.
- [340] Lange F. F., The interaction of a crack front with a second-phase dispersion. *Philos. Mag.* 1970, 22, 983–992.
- [341] Spanoudakis J., Young R. J., Crack propagation in a glass particle-filled epoxy resin – Part I Effect of particle volume fraction and size. *J. Mater. Sci.* 1984, 19, 473–486.
- [342] Kim K. H., Park J. H., Imai Y., Kishi T., Microfracture Mechanisms of Dental Resin Composites Containing Spherically-shaped Filler Particles. *J. Dent. Res.* 1994, 73, 499–504.
- [343] Mostafa S., Effects of Filler Content on Mechanical and Optical Properties of Dental Composite Resin, in: Cuppoletti, J. (Ed.), *Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses*. InTech Open, Rijeka 2011.



- [344] Scribante A., Bollardi M., Chiesa M., Poggio C., Colombo M., Flexural Properties and Elastic Modulus of Different Esthetic Restorative Materials: Evaluation after Exposure to Acidic Drink. *Biomed Res. Int.* 2019, 2019, DOI: 10.1155/2019/5109481.
- [345] Kinney J. H., Marshall S. J., Marshall G. W., The mechanical properties of human dentin: a critical review and re-evaluation of the dental literature. *Crit Rev Oral Biol Med* 2003, 14, 13–29.
- [346] Rees J. S., Jacobsen P. H., The elastic moduli of enamel and dentine. *Clin. Mater.* 1993, 14, 35–39.
- [347] Bryant R. W., Mahler D. B., Modulus of elasticity in bending of composites and amalgams. *J. Prosthet. Dent.* 1986, 56, 243–248.
- [348] Johnson W. W., Dhuru V. B., Brantley W. A., Composite microfiller content and its effect on fracture toughness and diametral tensile strength. *Dent. Mater.* 1993, 9, 95–98.
- [349] Vougiouklakis G., Smith D., Some mechanical properties of composite restorative materials. *J. Can. Dent. Assoc. (Tor)*. 1980, 8, 504.
- [350] Wilson G., Davies E., Fraunhofer T., Micro-hardness characteristics of anterior restorative materials. *Br. Dent. J.* 1980, 148, 37–46.
- [351] Mc Cabe J. F., Anderson's applied dental materials. Oxford: Blackwell Scientific 1985.
- [352] Pałka K., Bieniaś J., Niewczas A. M., Muzyka M., Microhardness of restorative composites after exposure in physiological solution. *Kompozyty* 2009, 9, 49–52.
- [353] Pałka K., Bieniaś J., Niewczas A. M., Mikrotwardość materiałów kompozytowych do wypełnień w zębach stałych. *Eng. Biomater.* 2008, 11, 36–38.
- [354] Martos J., Osinaga P.W.R., Oliveira E.de C. L. A. S. de., Hydrolytic Degradation of Composite Resins: Effects on the Microhardness. *Mater. Res.* 2003, 6, 599–604.
- [355] Mayworm C. D., Camargo S. S., Bastian F. L., Influence of artificial saliva on abrasive wear and microhardness of dental composites filled with nanoparticles. *J. Dent.* 2008, 36, 703–710.
- [356] Kanchanasavita W., Anstice H. M., Pearson G. J., Long-term surface micro-hardness of resin-modified glass ionomers. *J. Dent.* 1998, 26, 707–712.
- [357] De Souza J. A., Goutianos S., Skovgaard M., Sørensen B. F., Fracture resistance curves and toughening mechanisms in polymer based dental composites. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2011, 4, 558–571.
- [358] Hutchinson J. W., Crack tip shielding by micro-cracking in brittle solids. *Acta Metall.* 1987, 35, 1605–1619.
- [359] Meguid S. A., Mechanics and mechanisms of toughening of advanced ceramics. *J. Mater. Process. Technol.* 1996, 56, 978–989.
- [360] Yang J., Shao C., Meng L., Strain Rate-Dependent Viscoelasticity and Fracture Mechanics of Cellulose Nanofibril Composite Hydrogels. *Langmuir* 2019, 35, 10542–10550.

- [361] Shah M. B., Ferracane J. L., Kruzic J. J., R-curve behavior and toughening mechanisms of resin-based dental composites: Effects of hydration and post-cure heat treatment. *Dent. Mater.* 2009, 25, 760–770.
- [362] Foulk J. W., Cannon R. M., Johnson G. C., Klein P. A., Ritchie R. O., A micromechanical basis for partitioning the evolution of grain bridging in brittle materials. *J. Mech. Phys. Solids* 2007, 55, 719–743.
- [363] Odian G., Principles of Polymerization. Wiley 2004.
- [364] Ozturk B., Cobanoglu N., Cetin A. R., Gunduz B., Conversion degrees of resin composites using different light sources. *Eur. J. Dent.* 2013, 7, 102–109.
- [365] Ferracane J. L., Greener E. H., The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. *J. Biomed. Mater. Res.* 1986, 20, 121–131.
- [366] Ferracane J. L., Resin-based composite performance: Are there some things we can't predict? *Dent. Mater.* 2013, 29, 51–58.
- [367] Geurtsen W., Substances released from dental resin composites and glass ionomer cements. *Eur. J. Oral Sci.* 1998, 106, 687–695.
- [368] Tiba A., Charlton D. G., Vandewalle K. S., Ragain J. C., Comparison of two video-imaging instruments for measuring volumetric shrinkage of dental resin composites. *J. Dent.* 2005, 33, 757–763.
- [369] Civelek A., Ersoy M., L'Hotelier E., Soymano M., Say E. C., Polymerization shrinkage and microleakage in Class II cavities of various resin composites. *Oper. Dent.* 2003, 28, 635–641.
- [370] Vijayan P. P., Pionteck J., Thomas S., Volume shrinkage and cure kinetics in carboxyl-terminated poly(butadiene-co-acrylonitrile) (CTBN) modified epoxy/clay nanocomposites. *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.* 2015, 52, 353–359.
- [371] Tanaka H., Viscoelastic phase separation. *J. Phys. Condens. Matter* 2000, 12, R207–R264.
- [372] Jose J., Joseph K., Pionteck J., Thomas S., PVT behavior of thermoplastic poly(styrene-co-acrylonitrile)-modified epoxy systems: Relating polymerization-induced viscoelastic phase separation with the cure shrinkage performance. *J. Phys. Chem. B* 2008, 112, 14793–14803.
- [373] Ilie N., Schöner C., Bücher K., Hickel R., An in-vitro assessment of the shear bond strength of bulk-fill resin composites to permanent and deciduous teeth. *J. Dent.* 2014, 42, 850–855.
- [374] Wilder A. D., May K. N., Swift E. J., Sullivan D. J., Effects of viscosity and surface moisture on bond strengths of resin-modified glass ionomers. *Am. J. Dent.* 1996, 9, 215–218.
- [375] Swift E. J., LeValley B. D., Boyer D. B., Evaluation of new methods for composite repair. *Dent. Mater.* 1992, 8, 362–365.

- [376] Moore W. E. C., Holdeman L. V., Cato E. P., Smibert R. M., Burmeister J. A., Palcanis K. G., Ranney R. R., Comparative bacteriology of juvenile periodontitis. *Infect. Immun.* 1985, 48, 507–519.
- [377] Satou J., Fukunaga A., Morikawa A., Matsumae I., Saton N., Shintani H., Streptococcal adherence to uncoated and saliva-coated restoratives. *J. Oral Rehabil.* 1991, 18, 421–429.
- [378] Van Brakel R., Cune M., Van Winkelhoff A., De Putter C., Verhoeven J., Van Der Reijden W., Early bacterial colonization and soft tissue health around zirconia and titanium abutments: an in vivo study in man. *Clin Oral Implant. Res* 2011, 22, 571–577.
- [379] Al-Ahmad A., Wiedmann-Al-Ahmad M., Faust J., Bächle M., Follo M., Wolkewitz M., Hannig C., Hellwig E., Carvalho C., Kohal R., Biofilm formation and composition on different implant materials in vivo. *J. Biomed. Mater. Res. – Part B Appl. Biomater.* 2010, 95, 101–109.
- [380] Rupp F., Scheideler L., Rehbein D., Axmann D., Geis-Gerstorfer J., Roughness induced dynamic changes of wettability of acid etched titanium implant modifications. *Biomaterials* 2004, 25, 1429–1438.
- [381] Liljemark W. F., Bloomquist C., Human oral microbial ecology and dental caries and periodontal diseases. *Crit. Rev. Oral Biol. Med.* 1996, 7, 180–198.
- [382] Kubokit Y., Teraoka K., Okada S., X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of the Adsorption of Salivary Constituents on Enamel. *J. Dent. Res.* 1987, 66, 1016–1019.
- [383] Amaechi B. T., Higham S. M., Edgar W. M., Milosevic A., Thickness of acquired salivary pellicle as a determinant of the sites of dental erosion. *J. Dent. Res.* 1999, 78, 1821–1828.
- [384] Quirynen M., Bollen C. M. L., The influence of surface roughness and surface-free energy on supra- and subgingival plaque formation in man: A review of the literature. *J. Clin. Periodontol.* 1995, 22, 1–14.
- [385] Bollen C. M. L., Papaioanno W., Van Eldere J., Schepers E., Quirynen M., Van Steenberghe D., The influence of abutment surface roughness on plaque accumulation and peri-implant mucositis. *Clin. Oral Implants Res.* 1996, 7, 201–211.

## Wpływ modyfikacji ciekłym kauczukiem na właściwości światłoutwardzalnych kompozytów stomatologicznych

### Streszczenie

Analiza piśmiennictwa wykazała rosnące zapotrzebowanie na materiały do odbudowy i wypełnień stomatologicznych, wykazujące lepsze właściwości fizykochemiczne i mechaniczne od obecnie stosowanych. Główne problemy podnoszone w ocenie sukcesu klinicznego stosowania współczesnych kompozytów dotyczą skurczu polimerizacyjnego, odpowiedzialnego za powstawanie nieszczelności brzeżnej, oraz wartości współczynnika odporności na pękanie, jednej z głównych przyczyn mechanicznego uszkodzenia wypełnień. Dostępna literatura wskazuje na różne strategie uzyskania podwyższonej trwałości takich materiałów – od optymalizacji składu żywic osnowy, poprzez optymalizację rodzaju, wielkości i ilości tradycyjnego zbrojenia aż do wykorzystania nanotechnologii czy whiskerów. Jednakże uzyskiwane efekty tych strategii dotyczą zwykle uzyskania korzystniejszych właściwości w wybranym tylko obszarze, rzadko łącząc np. polepszenie właściwości mechanicznych i jednocześnie obniżenie skurczu.

Szeroki zakres korzyści, wynikających z modyfikacji osnowy, łączących zarówno wzrost odporności na pękanie, jak i m.in. zmniejszony skurcz polimerizacyjny, mniejszą podatność na degradacyjne działanie wody oraz lepsze właściwości biochemiczne, uzyskać można dzięki zastosowaniu ciekłego kauczuku. Opisywane w literaturze próby takich modyfikacji kompozytów stomatologicznych dotyczyły jedynie fazy laboratoryjnej, wskazując na potencjalne korzyści stosowania ciekłego kauczuku. Prezentowane w piśmiennictwie opracowania dotyczyły głównie mieszanin żywic dimetakrylanowych modyfikowanych kauczukiem, bądź też kompozytów na ich bazie z modelowym zbrojeniem w postaci ceramiki jednego rodzaju. Pomimo obiecujących wyników koncepcja ta nie była dalej rozwijana.

Na podstawie przeprowadzonej oceny stanu wiedzy, zrealizowanych badań własnych oraz przeprowadzonych analiz i rozważań sformułowano następujące cele pracy: opracowanie nowego kompozytu do odbudowy i wypełnień stomatologicznych, zarówno w postaci płynnej, jak i kondensowalnej (w postaci gęstej pasty), o ulepszonych właściwościach fizykochemicznych oraz zmniejszonym skurczu polimerizacyjnym, poprzez zastosowanie modyfikacji osnowy polimerowej ciekłym kauczukiem. Drugim celem badawczym było scharakteryzowanie właściwości fizykochemicznych i biologicznych kompozytów wytworzonych w wyniku modyfikacji osnowy w porównaniu do właściwości kompozytów bez modyfikacji. Cel naukowy pracy wiąże się z identyfikacją i określeniem mechanizmu umocnienia kompozytów w wyniku modyfikacji osnowy polimerowej ciekłym kauczukiem. W pracy postawiono również tezę, że modyfikacja ciekłym kauczukiem (nie zawierającym wolnego akrylonitrylu) osnowy kompozytów stomatologicznych podwyższa ich właściwości fizykochemiczne, zmniejsza skurcz polimerizacyjny oraz ogranicza cytotoksyczność.

Przedmiotem badań były dwie grupy kompozytów stomatologicznych: typu *flow* oraz kompozyty kondensowalne. Jako materiały kontrolne wykorzystano komercyjne kompozyty stomatologiczne *Flow-Art* (typu *flow*) i *Boston* (kondensowalny) produkowane przez Laboratorium Farmakologii Stomatologicznej Arkona w Niemczech. Materiał badawczy stanowiły analogiczne kompozyty (typu *flow* i kondensowalny), w których dokonano modyfikacji żywicy osnowy ciekłym kauczukiem polibutadienowym Hypro 2000X168LC. Kauczuk ten nie zawiera wolnego kwasu akrylonitrylowego, co pozwoliło wyeliminować potencjalne działanie rakotwórcze.

Badania wykazały, że modyfikacja ciekłym kauczukiem podwyższa odporność na pękanie kompozytów stomatologicznych obydwu rodzajów (*flow* i kondensowalny). Obserwowano jednocześnie istotne obniżenie wartości modułu sprężystości. Podwyższenie odporności na pękanie wiązało się z pojawieniem się nowego mechanizmu umocnienia w postaci lepkosprężystych pomostów łączących krawędzie pęknięcia i pochłaniających energię pęknięcia poprzez odkształcenie. Ponadto, częściowa rozpuszczalność kauczuku w osnowie kompozytu kondensowalnego zmniejszyła udział domen kauczuku, jednakże może to sprzyjać tworzeniu małych, gęsto rozmieszczonych pustek, powstających wskutek odkształcenia domen i żywicy, co inicjuje plastyczne ścinanie i powoduje znaczne ugięcie wierzchołka pęknięcia, a które w rezultacie rozprasza energię pęknięcia.

Obecność kauczuku istotnie zmniejszyła skurcz polimeryzacyjny modyfikowanych kompozytów. Obserwowano również zwiększenie hydrofobowości i zmniejszenie wartości swobodnej energii powierzchniowej kompozytów po modyfikacji. Te cechy fizykochemiczne powierzchni miały przełożenie na ograniczenie tworzenia biofilmu bakteryjnego na modyfikowanych kompozytach. Jednocześnie badania cytotoksyczności ujawniły zmniejszone negatywne oddziaływanie kompozytów po modyfikacji na komórki eukariotyczne. Obniżona lepkość modyfikowanych kompozytów oraz korzystniejsze wartości SEP umożliwiły uzyskanie lepszego połączenia z systemem wiążącym i polepszenie adhezji wypełnienia do tkanek zęba.

Wyniki prac eksperymentalnych stanowią istotne uzupełnienie stanu wiedzy z zakresu modyfikacji kompozytów dla stomatologii za pomocą ciekłego kauczuku i może stanowić podstawę do dalszych prac w zakresie poprawy jakości i trwałości kompozytowych materiałów do odbudowy i wypełnień.

Słowa kluczowe: światłoutwardzalne kompozyty stomatologiczne; modyfikacja ciekłym kauczukiem; odporność na pękanie; skurcz polimeryzacyjny; stopień konwersji; lepkość; cytotoksyczność; tworzenie biofilmu

## **The influence of modification with liquid rubber on the properties of light-cured dental composites**

### **Abstract**

Literature analysis showed a growing demand for dental restoration materials, showing better physicochemical and mechanical properties than currently used. The main problems raised in assessing the clinical success in using modern composites are polymerization shrinkage, responsible for the formation of marginal leakage, and the fracture toughness, one of the main causes of mechanical damage of restorations. Available literature indicates various strategies for obtaining increased durability of such materials – from optimization of the composition of matrix resins, through optimization of the type, size and amount of traditional reinforcement to the use of nanotechnology or whiskers. However, the resultant effects of these strategies are usually related to the obtaining more favorable properties in only the selected area, rarely combining e.g. improvement of mechanical properties with simultaneous shrinkage reduction.

A wide range of benefits resulting from matrix modification, combining an increase in fracture toughness with inter alia reduction in polymerization shrinkage, less susceptibility to water degradation or better biochemical properties, can be obtained by using liquid rubber. The attempts at such modifications of dental composites described in the literature concerned only the laboratory phase, indicating the potential benefits of using liquid rubber. The studies available so far concerned mainly mixtures of rubber modified dimethacrylate resins or composites based on them with model reinforcement in the form of one type of ceramics. Despite promising results, this concept was not further developed.

Based on the assessment of the current knowledge, completed own research and conducted analyzes and considerations, the following objectives were formulated: development of a new composite for dental restorations through the use of a modification of the polymer matrix with liquid rubber, both in flow and condensable form, with improved physicochemical properties and reduced polymerization shrinkage. The second research objective was to characterize the physicochemical and biological properties of the composites produced as a result of matrix modification compared to the properties of unmodified composites. The scientific purpose of the work is associated with the identification and definition of the mechanism for toughening of the composites as a result of modification of the polymer matrix with liquid rubber. The following thesis was formulated: modification of the matrix with liquid rubber increases physicochemical properties, reduces polymerization shrinkage and cytotoxicity of novel composites.

Two groups of the dental composites were subjected to the research: flow type and condensable composites. The commercial dental composites Flow-Art (flow type) and Boston (condensable) produced by the Arkona Dental Pharmacology Laboratory were used as control materials. The research material consisted of analogous composites (flow and condensable) in which the matrix resin was modified with liquid Hypro 2000X168LC polybutadiene rubber. This rubber does not contain free acrylonitrile acid, eliminating potential carcinogenic effects.

Studies have shown that modification with liquid rubber increases the fracture toughness of both types of dental composites (flow and condensable). Furthermore, a significant decrease in the modulus of elasticity was observed. Increased toughness was associated with the new toughening mechanism in the form of viscoelastic bridges connecting the edges of the crack and absorbing fracture energy through deformation. In addition, the partial solubility of rubber in the condensable composite matrix has reduced the proportion of the rubber domains, however, this may promote the formation of small, densely spaced voids resulting from the expanding deformation of the domains and resin, which initiates plastic shear and causes significant deflection of the crack tip, which in turn dissipates fracture energy.

The presence of liquid rubber significantly reduced the polymerization shrinkage of modified composites. Increased hydrophobicity and reduced surface free energy value of composites after modification were also observed. These physicochemical features of the surface were reflected in the reduction of bacterial biofilm formation on modified composites. At the same time, cytotoxicity studies revealed a reduced negative impact of the composites after modification on eukaryotic cells. The reduced viscosity of the modified composites and the more favorable surface free energy values have enabled a better connection with the bonding system and improved adhesion to the tooth tissues.

This monograph improves the current state of knowledge regarding modification of composites for dentistry with the liquid rubber and may serve as the basis for further work in the field of improving the quality and durability of composite materials for dental restorations.

**Keywords:** light-curing dental composites; rubber toughening; fracture toughness; polymerization shrinkage; conversion degree; viscosity; cytotoxicity; biofilm formation