

Modyfikacja światłoutwardzalnego kompozytu stomatologicznego wybranymi poliedrycznymi oligomerycznymi silseskwioksanami

Kinga Bociong^{1, *)}, Michał Krasowski¹⁾, Agata Szczesio¹⁾, Rafał Anyszka²⁾, Katarzyna Kalicka²⁾, Jerzy Sokołowski³⁾

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2018.7.5](https://doi.org/10.14314/polimery.2018.7.5)

Streszczenie: Komercyjny światłoutwardzalny kompozyt stomatologiczny GrandioSO Flow poddano modyfikacji za pomocą wybranych poliedrycznych oligomerycznych silseskwioksanów zawierających grupy metakrylowe (M-POSS) lub akrylowe (A-POSS). Fotopolimeryzację z wykorzystaniem diodowej lampy o mocy rzeczywistej 1400 mW/cm² prowadzono przez 60 s w sposób ciągły z jednej strony próbki. Naprężenia generowane w wypełnieniu obliczono na podstawie wzorów teorii sprężystości. Oceniano również efektywność polimeryzacji i właściwości mechaniczne spolimeryzowanych kompozytów, m.in. średnicową wytrzymałość na rozciąganie, wytrzymałość na trójpunktowe zginanie oraz mikrotwardość metodą Vickersa. Stwierdzono, że najmniejsze naprężenia skurczowe, wynoszące ~ 9 MPa, generuje kompozyt zmodyfikowany dodatkiem do osnowy 2 % mas. M-POSS lub 5 % mas. A-POSS. Modyfikacja prowadzi także do niewielkiego zmniejszenia twardości oraz wytrzymałości na trójpunktowe zginanie, z zachowaniem właściwej dla materiału niemodyfikowanego wartości *DTS* (*DTS* – *diametral tensile strength*) w wypadku materiału zawierającego 2 % mas. M-POSS. Dodatek do żywicznej osnowy 5 % mas. A-POSS wpływa na pogorszenie wszystkich właściwości wytrzymałościowych, wciąż jednak pozostają one na poziomie zadowalającym i porównywalnym do właściwości dostępnych na rynku materiałów typu flow. **Słowa kluczowe:** kompozyty stomatologiczne, poliedryczne oligomeryczne silseskwioksany, modyfikacja.

Modification of light-curable dental composite with selected polyhedral oligomeric silsesquioxanes

Abstract: The commercial light-curable dental composite GrandioSO Flow was subjected to modification with selected polyhedral oligomeric silsesquioxanes containing methacrylic (M-POSS) or acrylic (A-POSS) groups. Photopolymerization was carried out using LED lamp with a real power of 1400 mW/cm² continuously for 60 s on one side of the sample. The stress generated by the filling was calculated on the basis of the elasticity theory. The polymerization efficiency and mechanical properties of polymerized composites were also evaluated, including diametral tensile strength (*DTS*), three-point bending strength and Vickers microhardness. It was found, that the lowest shrinkage stress of ~ 9 MPa was generated by the composite modified with 2 wt % M-POSS or 5 wt % A-POSS. The modification also leads to a slight decrease in hardness and three point flexural strength, while maintaining a comparable *DTS* value of a material containing 2 wt % M-POSS. In the case of modification with 5 wt % A-POSS, a decrease in all strength parameters is observed, but they still remain at a satisfactory level and are comparable to the properties of flow materials available commercially.

Keywords: dental composites, polyhedral oligomeric silsesquioxane, modification.

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

²⁾ Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Instytut Technologii Polimerów i Barwników, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-124 Łódź.

³⁾ Uniwersytet Medyczny w Łodzi, Zakład Stomatologii Ogólnej, ul. Pomorska 251, 92-213 Łódź.

*) Autor do korespondencji:

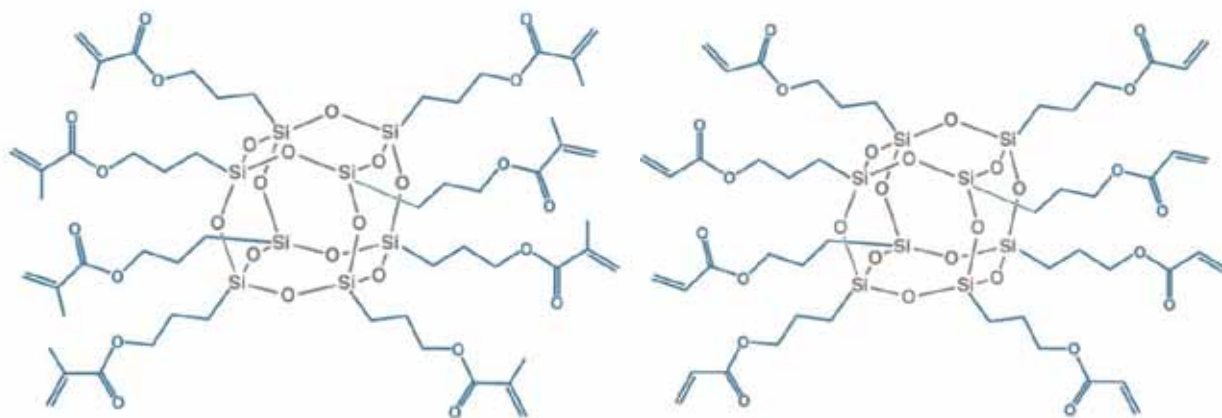
e-mail: kinga.bociong@umed.lodz.pl

Kompozyty stomatologiczne stanowią obecnie ponad 70 % materiałów wszystkich rekonstrukcji twardych tkanek zębów. Powszechność stosowania kompozytów stomatologicznych na bazie światłoutwardzalnych żywic dimetakrylanowych wynika przede wszystkim z łatwości aplikacji i formowania, szybko przebiegającego procesu utwardzania, bardzo dobrych właściwości użytkowych oraz estetyki rekonstrukcji [1]. Nie są to jednak materiały, które w sposób trwały klinicznie odtwarzają utracone

tkanki zęba. Średnią kliniczną trwałość wypełnień określa się na 7 lat [2]. Stosunkowo krótki czas eksploatacji jest spowodowany wadami materiału, do których zalicza się skurcz polimeryzacyjny materiału oraz będące jego następstwem naprężenia skurczowe, prowadzące do osłabienia połączenia w obszarze adaptacji brzeżnej ubytku. Naprężenia skurczowe komercyjnych materiałów kompozytowych wynoszą 6–17 MPa. Graniczna wartość naprężeń skurczowych generowanych podczas polimeryzacji, prowadzących do uszkodzenia połączenia z zębina to 17–20 MPa [3]. Badania mające na celu zmniejszenie naprężeń skurczowych skupiają się m.in. na modyfikacji składu kompozytów w wyniku wprowadzenia nowych komonomerów lub napelnaczy i inhibitorów polimeryzacji. Komercyjnie dostępne są tzw. kompozyty o małym skurczu polimeryzacyjnym z osnową siloranową. Głównym ich składnikiem są monomery cykliczne, których sieciowanie przebiega z otwarciem pierścienia. Skutkiem tego jest ograniczenie skurczu polimeryzacyjnego do wartości mniejszej niż 1 % i zmniejszenie wartości naprężeń skurczowych [4–7]. Wadą tego materiału jest generowanie podczas fotopolimeryzacji temperatury wyższej niż w wypadku kompozytów standardowych [7]. Zjawisko to może powodować dyskomfort pacjenta lub prowadzić do nieodwracalnych zmian w miążdże [8, 9]. Obiektami zainteresowania badaczy są również monomery policykliczne, które w czasie polimeryzacji zwiększają swoją objętość [10]. Ekspansja takich monomerów: spiroortowęglanów, spiroestrów, bicyklicznych ortoestrów (SOCs) jest następstwem otwarcia pierścienia [11, 12]. Zastąpienie klasycznych żywic dimetakrylanowych spiroortowęglanami pozwala na otrzymanie materiałów wykazujących mniejszy skurcz polimeryzacyjny, a ponadto lepszą adhezję do wytrawionego szkliwa [13, 14]. Niestety związki SOCs są mniej reaktywne niż metakrylany, wrażliwe na działanie wody, kwasowych składników kompozytu, charakteryzują się również małą stabilnością w warunkach promieniowania UV [10]. Zastosowanie w charakterze osnowy metakrylanów dendrytycznych wpływa na wyraźne zmniejszenie

objętościowego skurczu polimeryzacyjnego, ale pogarsza właściwości mechaniczne wytworzonych kompozytów [13]. Badaniami objęto też układy tiolenowe, których polimeryzacja przebiega na drodze stopniowej addycji, ale dodatkowo jest wspomagana szybką, wysoce efektywną reakcją polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem łańcucha [15, 16]. Obserwowany mechanizm stopniowego wzrostu łańcucha umożliwia w ograniczonym stopniu sterowanie procesem polimeryzacji w wyniku opóźnienia momentu osiągnięcia punktu żelowania. Ze względu na naprężenia występujące podczas polimeryzacji jest to szczególnie istotne, ponieważ im później dany kompozyt osiąga punkt żelowania, tym mniejsze naprężenia powstają w materiale po jego całkowitym utwardzeniu. Kompozyty tiolenowe charakteryzują się mniejszym modułem sprężystości oraz gorszą wytrzymałością niż kompozyt oparty na tradycyjnej osnowie, tj. 2,2'-bis[4-(2-hydroksy-3-metakryloiloksypropoksy)fenylo]propan/dimetakrylan glikolu trietylenowego (bis-GMA/TEGDMA), jednocześnie cechuje je zmniejszony skurcz polimeryzacyjny oraz większa odporność na starzenie w warunkach jamy ustnej [16]. Bacchi A. i współpracownicy zmodyfikowali metakrylanową osnowę polimerową za pomocą oligomerów uretanowych z grupami tiolowymi [17–19]. Zaobserwowali wzrost stopnia konwersji, wytrzymałości na zginanie, modułów elastyczności oraz wytrzymałości, a jednocześnie zmniejszenie naprężeń skurczowych.

Wykorzystanie wytworzonych pochodnych poli-edrycznych oligomerycznych silseskwioxanów (ang. *polyhedral oligomeric silsesquioxanes*, POSSTM), zawierających terminalne wiązania podwójne, również umożliwiło zmniejszenie naprężeń skurczowych kompozytów stomatologicznych. Związki POSS to hybrydowe materiały do zastosowań specjalnych, wykazujące specyficzne właściwości fizykochemiczne obejmujące zalety materiałów nieorganicznych, m.in.: sztywność oraz stabilność kształtu, a także cechy materiałów organicznych, np. elastyczność i łatwość przetwarzania [20]. Są to związki krzemooorganiczne o wzorze ogólnym $(\text{RSiO}_{1,5})_x$, gdzie R oznacza organofunkcyjne podstawniki przyłączone do



Rys. 1. Struktura zastosowanych do modyfikacji kompozytu stomatologicznego cząsteczek POSS zawierających podstawniki metakrylowe lub akrylowe

Fig. 1. Chemical structure of POSS containing methacryl and acryl groups used for the modification of dental composite

peryferyjnych (znajdujących się poza centrum) atomów krzemu [21]. Związki POSS tworzą symetryczne cząstki o wymiarach do 100 nm, a ich szkielet stanowi zwartą strukturę klatkową, otoczoną przez symetrycznie rozłożone grupy funkcyjne. Ze względu na swoją budowę oraz funkcjonalność chemiczną silseskwioxany mogą być stosowane z innymi napełniaczami mineralnymi, np. ditlenkiem krzemu lub tytanu (SiO_2 , TiO_2), oraz modyfikowane w sposób zbliżony do sposobu modyfikacji siloranów [20, 22]. Zsyntetyzowanie związków POSS z podstawnikami metakrylowymi (rys. 1) umożliwiło ich wykorzystanie w spoiwie światłoutwardzalnych kompozytów stomatologicznych.

Pierwsze badania osnowy polimerowej z dodatkiem związków POSS w aplikacjach stomatologicznych wykazały, że charakteryzują się one mniejszym skurczem polimeryzacyjnym i lepszymi właściwościami mechanicznymi niż standardowe spoiwo [23, 24]. Kompozyty z dodatkiem związków POSS wykazują większą odporność mechaniczną i mniejsze zmiany objętości w czasie sieciowania niż materiały na bazie standardowej osnowy [25]. Kontynuacją pionierskich badań [23] dotyczących zastosowania związków POSS były prace Fonga H. [24] wskazujące, że zastąpienie, nawet w niewielkim stopniu, monomeru bis-GMA cząsteczkami POSS (< 10 % mas.) poprawia właściwości mechaniczne kompozytu. Autorzy publikacji [26] dodawali 2 % mas. związków POSS do nanokompozytów stomatologicznych, co spowodowało zwiększenie twardości oraz wytrzymałości na trójpunktowe zginanie o 15 %, a na ściskanie o 12 %. Wprowadzenie do czystej żywicy (bis-GMA/TEGDMA/kamforochinon oraz amina III-rzędowa) związków POSS z grupami metakrylowymi (M-POSS) lub izopropylowymi wpłynęło na znaczne zmniejszenie jej skurczu polimeryzacyjnego [26]. Andrzejewska i współpr. analizowali wpływ dodatku M-POSS na właściwości napełnionego krzemionką materiału hybrydowego zawierającego 1,6-bis(metakryloiloksy-2-etoksykarbonyloamino)-2,2,4-trimetyloheksan (UDMA/TEGDMA/ SiO_2). Otrzymany materiał charakteryzował się mniejszym modułem sprężystości przy zginaniu i mniejszą wytrzymałością na zginanie, ale większą twardością i mniejszą chłonnością wody niż wyjściowy polimer poli(UDMA+TEGDMA) [27]. Większość opisanych w literaturze badań koncentruje się na analizie właściwości czystej, nienapełnionej żywicy wzbogaconej dodatkiem związków POSS z grupami zawierającymi terminalne wiązania podwójne. Brak natomiast informacji dotyczących modyfikacji komercyjnych materiałów stomatologicznych za pomocą związków POSS.

Celem naszych badań była modyfikacja komercyjnego materiału żywicznego GrandioSO Flow z wykorzystaniem polidrycznych oligomerycznych silseskwioxanów z grupami zdolnymi do polimeryzacji. Oceniono wpływ dodatku na naprężenia skurczowe generowane podczas naświetlania kompozytu, właściwości mechaniczne oraz efektywność polimeryzacji wytworzonego materiału.

Obiektem badań był materiał komercyjny, charakteryzujący się dużymi wartościami naprężeń skurczowych (~ 17 MPa) oraz dobrymi właściwościami mechanicznymi. Głównym założeniem było zmniejszenie jego naprężeń skurczowych, nawet kosztem pogorszenia (jednak do akceptowalnego poziomu) właściwości mechanicznych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

W badaniach wykorzystano uniwersalny materiał nanohybrydowy do wypełnień GrandioSO Flow firmy Voco, w którym napełniacz (ok. 81 % mas.) stanowią cząstki modyfikowanej powierzchniowo krzemionki i szkła, a fazę organiczną mieszanina żywic dimetakrylanowych: 2,2-bis-[4,4-(2'-hydroksy-3'-metakryloiloksypropoksy)fenylo]propan (bis-GMA) oraz metakrylan 2-hydroksyetylu (HEMA). Wykorzystane do modyfikacji kompozytu stomatologicznego związki POSS (firmy Hybrid Plastics Inc., USA) z grupami metakrylowymi (oktametakryloksypropylooktasilseskwioxan, M-POSS) o masie molowej ~ 1434 g/mol, lepkości $\eta^{25} = 1800 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ i czystości > 90 % oraz POSS z grupami akrylowymi (oktaakryloksypropylooktasilseskwioxan, A-POSS) o masie molowej ~ 1323 g/mol, lepkości $\eta^{25} = 2200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ i czystości > 90 %.

Modyfikacja

Modyfikacja kompozytu stomatologicznego polegała na zmieszaniu go z wybranym związkiem POSS w ilości 2–10 % mas. w stopniu zapewniającym jak największą homogeniczność układu. W celu zabezpieczenia materiału przed przedwczesnym usieciowaniem mieszanie prowadzono w zaciemnionym pomieszczeniu w standardowych warunkach temperatury i wilgotności. Kompozyty, przed modyfikacją i po niej, naświetlano diodową lampą polimeryzacyjną 3M ESPE Elipar S10, o rzeczywistej mocy 1400 mW/cm², w silikonowych formach umieszczonych między podstawowymi szkiełkami laboratoryjnymi (w celu zabezpieczenia powierzchni przed inhibicją tlenową) w warunkach bezpośredniego kontaktu światłowodów z powierzchnią próbki. Próbkę materiału o grubości 1 mm naświetlano przez 20 s z jednej strony.

Metody badań

– Test średnicowej wytrzymałości na rozciąganie przy ściskaniu (*DTS – diametral tensile strength*). Wartość obliczano wg wzoru:

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

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

Do badania średnicowej wytrzymałości na rozciąganie przy ściskaniu oraz twardości przygotowano próbki w kształcie walców o średnicy 5 mm i wysokości 3 mm (naświetlanie prowadzono przez 60 s z jednej strony). Wytrzymałość próbek mierzono za pomocą uniwersalnego urządzenia do badań wytrzymałościowych ZWICK Röell Z20. Prędkość przesuwu belki poprzecznej wynosiła 2 mm/min.

– Pomiarzy mikrotwardości metodą Vickersa wykonano za pomocą twardościomierza ZWICK ZHV-2 Zwick-Röell przy obciążeniu 1000 G. Czas penetracji wgłębnika wynosił 10 s.

– W badaniach wytrzymałości na trójpunktowe zginanie wykorzystano próbki o wymiarach $25 \times 2 \times 2$ mm. Badania wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 4049:2003 [28], za pomocą uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej wyposażonej w uchwyt do trójpunktowego zginania – dwie podpory oraz centralnie ułożony stempel o zaokrąglonym końcu. Prędkość przesuwu trawersy w trakcie pomiaru wynosiła 1 mm/min.

– Widma w podczerwieni materiału przed polimeryzacją i po niej rejestrowano spektrofotometrem Bio-Rad 175 C, współpracującym z przystawką do pomiarów metodą całkowitego wewnętrznego odbicia (IRS). Próbki skanowano 32-krotnie w trzech różnych miejscach powierzchni, w zakresie liczby falowej 500–4000 cm^{-1} . Na podstawie linii bazowej i zmierzonych wysokości poszczególnych sygnałów w określonych pasmach transmitancji obliczono względną intensywność pasm pochłaniania odpowiadających poszczególnym grupom funkcyjnym w kompozycie nienaświetlonym i po jego naświetleniu [29].

– Naprężenia skurczowe oszacowano metodą elastooptyczną z zastosowaniem polaryskopu kołowego FL200/Gunt, szczegółowo opisaną w pracach wcześniejszych [30–32]. W badaniach wykorzystano płytki optycznie czułe – dwójłomne o grubości 4 mm, otrzymane z żywicy epoksydowej Epidian 53/Organika, w których nawiercono imitujące ubytki otwory o średnicy 3 mm. Ubytki wypełniano na całej głębokości materiałami kompozytowymi i polimeryzowano je za pomocą światła diodowej lampy polimeryzacyjnej emitowanego przez 80 s. Powierzchnię ubytków (otwory w płytce epoksydowej) przed aplikacją materiałów kompozytowych piaskowano korundem szlachetnym (50 μm) za pomocą piaskarki klinicznej (Microetcher II/Danville, USA) i pokrywano systemem wiążącym Prime Bond NT/Dentsply. Naprężenia w otoczeniu wypełnień analizowano na podstawie wielkości i rozmieszczenia prążków interferencyjnych i obliczano wg przekształconych równań Timoshenki [33]:

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

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

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

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Modyfikacja kompozytu stomatologicznego poliedrycznym oligomerycznym silseskwioxanem z grupami metakrylowymi

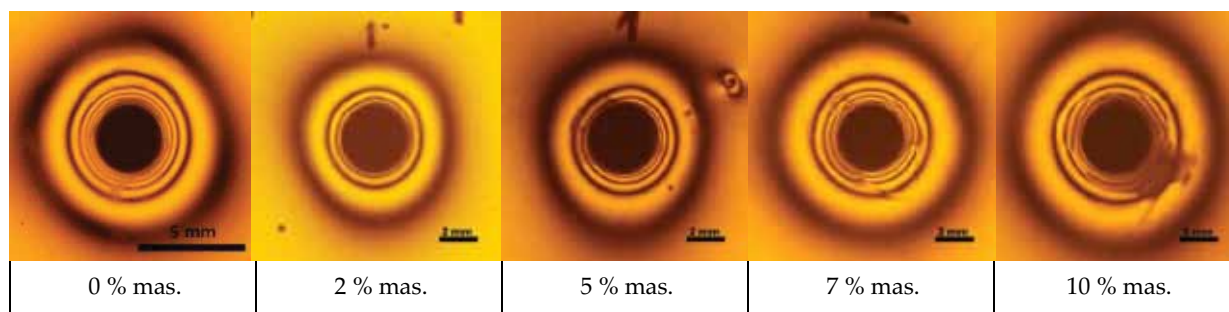
Naprężenia skurczowe generowane podczas polimeryzacji kompozytów stomatologicznych koncentrują się na granicy tkanek i materiału rekonstruującego. Konsekwencją utraty szczelności połączenia są defekty po-brzeży, stany zapalne, mikroprzeciek, a nawet wtórna próchnica [3]. Badania elastooptyczne umożliwiają wizualizację oraz ocenę naprężeń skurczowych generowanych podczas naświetlania żywicznych materiałów stomatologicznych. Wybrana do badań żywica epoksydowa wykazuje właściwości mechaniczne zbliżone do cech zębiny, obliczone naprężenia zredukowane (superpozycja działających naprężeń skurczowych i promieniowych materiału – σ_{int}) są więc porównywalne do naprężeń powstających w warunkach klinicznych na granicy połączenia wypełnienie–twarda zęba.

Na podstawie wartości naprężeń promieniowych (σ_r), obwodowych (σ_θ) i zredukowanych (σ_{int}) kompozytu z udziałem 2 % mas. M-POSS stwierdzono zmniejszenie naprężeń skurczowych o 42 % (tabela 1, rys. 2). Jest to efekt znacznie mniejszego skurczu polimeryzacyjnego M-POSS niż skurczu monomerów występujących w kompozytach o tradycyjnym składzie [34, 35]. Dodatkowo cząsteczki M-POSS charakteryzuje duża objętość swobodna, która zmienia topologię przestrzennej sieci polimerowej, powodując zwiększenie objętości swobodnej osnowy polimerowej, co w pewnym stopniu przeciwdziała skurczowi polimeryzacyjnemu [27, 36, 37]. Cząsteczki M-POSS, które nie zostaną wbudowane w makrocząsteczkę organicznej osnowy w wyniku polimeryzacji, mogą zadziałać

T a b e l a 1. Wpływ zawartości M-POSS na naprężenia promieniowe (σ_r), obwodowe (σ_θ) oraz zredukowane (σ_{int}) powstające podczas naświetlania kompozytu stomatologicznego, przed modyfikacją i po niej

T a b l e 1. Effect of M-POSS content on the radial (σ_r), circumferential (σ_θ) and reduced stress (σ_{int}) generated during the irradiation of dental composite before and after its modification

Zawartość M-POSS % mas.	σ_r MPa	σ_θ MPa	σ_{int} MPa
0	7,2 ± 0,6	-8,4 ± 0,7	15,6 ± 1,3
2	3,7 ± 0,1	-6,2 ± 0,2	9,0 ± 0,4
5	6,1 ± 0,4	-8,7 ± 0,5	14,8 ± 0,9
7	4,6 ± 0,3	-6,9 ± 0,4	11,5 ± 0,7
10	5,3 ± 0,5	-7,9 ± 0,5	13,2 ± 0,8



Rys. 2. Obrazy izochrom w świetle spolaryzowanym, w warunkach równoległego ustawienia płaszczyzn polaryzacji, kompozytu przed modyfikacją (0 % mas.) i po modyfikacji M-POSS (2, 5, 7, 10 % mas.)

Fig. 2. Isochrome images observed in a polarized light with parallel polarization planes for the composite before (0 wt %) and after the modification with M-POSS (2, 5, 7 and 10 wt %)

jak plastyfikator, o czym świadczy obniżenie temperatury zeszklenia modyfikowanych kompozytów [27, 38]. Dzięki temu w wyniku swobodnego przepływu makrocząstek polimeru naprężenia skurczowe mogą być częściowo zrelaksowane. Znaczną redukcję naprężeń skurczowych (42 %) zaobserwowano jedynie w wypadku kompozycji z udziałem 2 % mas. M-POSS, pozostałe kompozyty wykazywały naprężenie mniejsze niż materiał wyjściowy, ale nadal pozostające na stosunkowo wysokim poziomie 11–14 MPa (tabela 1). Jest to sprzeczne z wynikami badań Wanga i współpr. oraz Wu i współpr. [25, 26], którzy wykazali, że zwiększenie zawartości POSS w kompozycji na osnowie bis-GMA/TEGDMA napelnionej silanizowanym szkłem barowym prowadzi do wyraźnego zmniejszenia skurczu polimerizacyjnego materiału. Brak oczekiwanego zmniejszenia naprężeń kompozytów zawierających 5, 7 lub 10 % mas. M-POSS najprawdopodobniej wynika z efektu napełnienia, tj. sztywności cząstek M-POSS ograniczających ruchy łańcuchów polimerowych osnowy i uniemożliwiających relaksację pojawiających się naprężeń [27, 39]. Dodatkowo, ze względu na końcowe właściwości, niezwykle istotna jest mieszalność M-POSS z komonomerami oraz prawidłowa dyspersja fazy organicznej w kompozycji [38, 40]. Przeprowadzona modyfikacja wpłynęła niestety na zmniejszenie o ok. 20 % twardości powierzchni materiału w wypadku wprowadzenia do kompozytu 2 % mas. M-POSS, a prawie o połowę, gdy do układu wprowadzono 10 % mas. modyfikatora (tabela 2). Zwiększenie zawartości fazy organicznej w stosunku do fazy nieorganicznej powoduje pogorszenie twardości i innych właściwości mechanicznych, zależnych od stopnia napełnienia oraz efektywnego połączenia fazy organicznej z nieorganiczną [41]. Należy jednak podkreślić, że twardość materiału z udziałem 2 % mas. M-POSS jest akceptowalna i mieści się w zakresie wartości osiąganych przez komercyjne kompozyty stomatologiczne ($HV = 70\text{--}110$) [42–44]. Minimalna, akceptowalna klinicznie wartość twardości to $HV = 40\text{--}50$ [45]. Sprawdzone również efektywność polimeryzacji. Na podstawie stosunku twardości zmierzonej w połowie wysokości próbki, tj. na głębokości 1,5 mm, do twardości próbki od strony naświetlanej (ta-

bela 2) oszacowano też efektywność polimeryzacji zmodyfikowanego kompozytu GrandioSO Flow. Pozwoliło to na określenie głębokości sieciowania kompozytu na bazie żywic (DOC, ang. *depth of cure*), definiującą grubość próbki, dla której zachowuje ona jeszcze optymalne właściwości kompozytu. Według standardów ISO, optymalna wartość DOC powinna wynosić nie mniej niż 1,5 mm [28, 46, 47], a minimalny stosunek twardości, gwarantujący właściwe spolimeryzowanie próbki materiału o danej grubości, wynosi 0,85. Należy podkreślić, że im mniejsza jest wartość wspomnianego ilorazu, tym mniejsza efektywność polimeryzacji i wynikająca z niej większa ilość uwalnianego resztkowego, nieprzereagowanego monomeru oraz innych substancji, które mogą działać podrażniająco na miążgę i miękkie tkanki zęba oraz tkanki okołozębowe, stymulować rozwój bakterii lub wywoływać reakcje alergiczne [48, 49]. Na podstawie obliczonego stosunku twardości próbki, każdorazowo większego niż 85 %, pośrednio można stwierdzić, że modyfikacja kompozytu nie wpływa na jego stopień usieciowania w całej masie (tabela 2). W wypadku kompozytu modyfikowanego 2 % mas. M-POSS, określona efektywność polimeryzacji wynosi $> 90\%$.

Zaobserwowano, że dodatek do kompozytu 2 % mas. monomeru M-POSS prowadzi do zmniejszenia wartości

T a b e l a 2. Wpływ zawartości M-POSS na twardość HV 1 próbek kompozytów naświetlanych z jednej strony; naświetlanie – 20 s/mm materiału, lampa polimeryzacyjna o mocy 1400 mW/cm²

T a b l e 2. Effect of M-POSS content on the microhardness (HV 1) of the samples irradiated on one side; photopolymerization conditions – 20 s/mm material thickness, power of light curing unit 1400 mW/cm²

Zawartość M-POSS % mas.	HV 1		
	Strona naświetlana	Głębokość próbki 1,5 mm	Strona nienaświetlana
0	87 ± 3	80 ± 2	83 ± 1
2	70 ± 2	66 ± 7	62 ± 0
5	58 ± 2	50 ± 2	40 ± 1
7	51 ± 3	44 ± 4	32 ± 2
10	45 ± 5	42 ± 4	40 ± 1

T a b e l a 3. Wpływ zawartości M-POSS na moduł sprężystości przy zginaniu (E_f), wytrzymałość na zginanie (δ_{fb}) oraz średnicową wytrzymałość na rozciąganie (DTS) kompozytu stomatologicznego przed modyfikacją i po niej; naświetlanie – 20 s/mm materiału, lampa polimeryzacyjna o mocy 1400 mW/cm²

T a b l e 3. Effect of M-POSS content on the flexural modulus (E_f), flexural strength (δ_{fb}) and diametral tensile strength (DTS) of dental composite before and after its modification; photopolymerization conditions – 20 s/mm material thickness, power of light curing unit 1400 mW/cm²

Zawartość M-POSS % mas.	DTS MPa	E_f MPa	δ_{fb} MPa
0	52 ± 8	7310 ± 683	123 ± 23,5
2	50 ± 2	5860 ± 489	87 ± 1

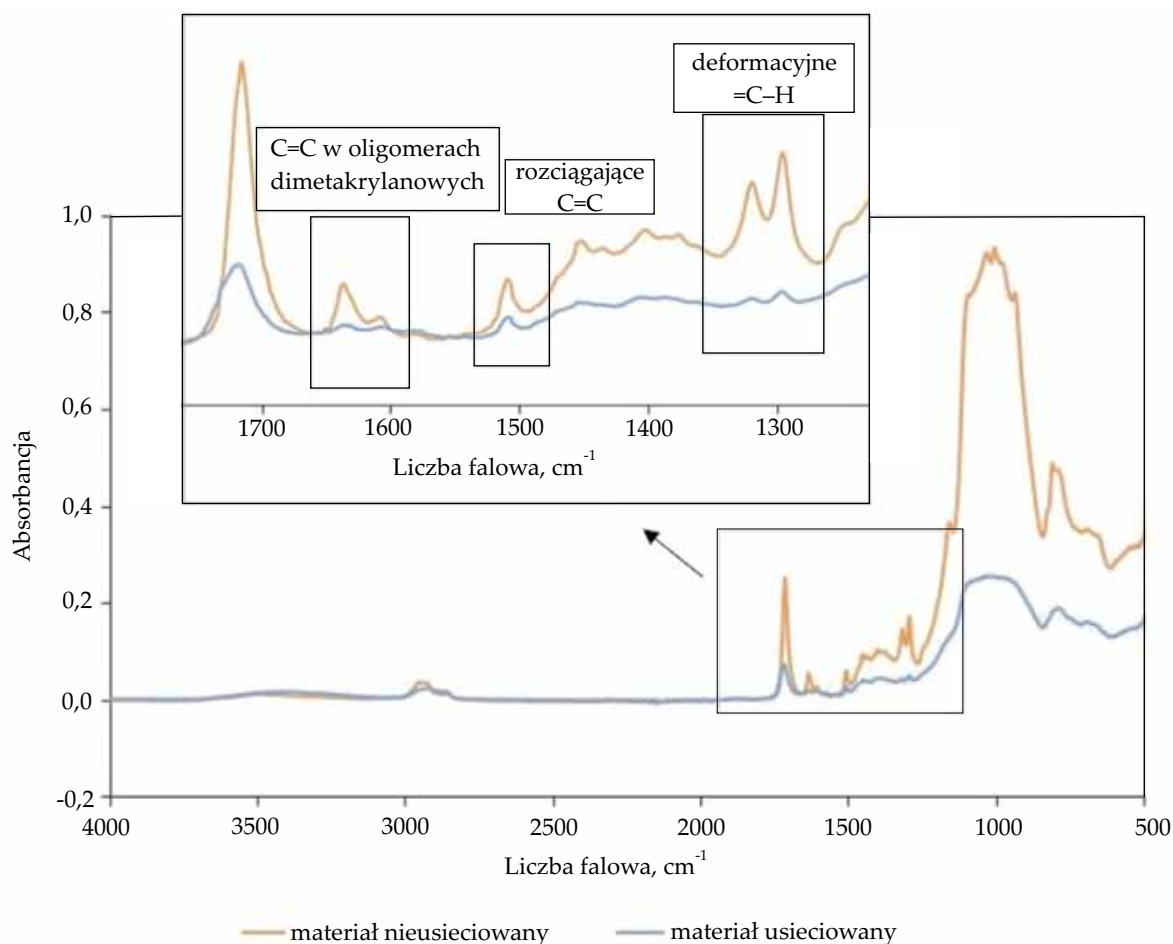
modułu sprężystości przy zginaniu (E_f) oraz wytrzymałości na zginanie (δ_{fb}) (tabela 3). Należy jednak podkreślić, że badany materiał, zarówno przed modyfikacją, jak i po niej spełnia wymóg wytrzymałości na zginanie stawiany materiałom stomatologicznym, odpowiednim do odbudowy w obrębie powierzchni zwarciovych [28]. Minimalna dopuszczalna wytrzymałość na zginanie wynosi 80 MPa. Moduł sprężystości przy zginaniu materiału

zmodyfikowanego, mniejszy niż materiału wyjściowego, wynika z plastyfikującego działania cząsteczek M-POSS. Zmniejszenie wartości δ_{fb} , pozostającej jednak na zadowalającym poziomie, jest najprawdopodobniej wynikiem agregacji M-POSS i częściowej separacji faz [26]. Wyznaczone wartości DTS , zarówno dla materiału wyjściowego, jak i zmodyfikowanego są porównywalne i bardzo korzystne (~ 50 MPa) w odniesieniu do wartości DTS osiąganych przez kompozyty komercyjne (20–60 MPa) [50]. Warto to podkreślić ze względu na fakt, że wartość DTS ma większe znaczenie kliniczne niż wytrzymałość na ściskanie, większość niepowodzeń w leczeniu wynika bowiem z działania naprężeń rozciągających [51].

Wpływ modyfikacji kompozytu GrandioSO Flow z dodatkiem 2 % mas. M-POSS na stopień konwersji analizowano metodą spektrofotometryczną. Na podstawie analizy widm FT-IR (z krzywej absorpcji) oszacowano stopień konwersji (DC) zgodnie z równaniem:

$$DC = (1 - I_t / I_{t_0}) \cdot 100 \% \quad (4)$$

gdzie: I_t – stosunek intensywności pasm drgań rozciągających C=C akrylanu (~ 1640 cm⁻¹) do intensywności pasma drgań rozciągających pierścienia aromatycznego



Rys. 3. Widmo IR kompozytu GrandioSO Flow zmodyfikowanego dodatkiem 2 % mas. M-POSS, przed usieciowaniem i po nim
Fig. 3. IR spectrum of GrandioSO Flow composite modified with 2 wt % M-POSS before and after curing

T a b e l a 4. Wpływ zawartości A-POSS na naprężenia promieniowe (σ_r), obwodowe (σ_θ) oraz zredukowane (σ_{int}) powstające podczas naświetlania kompozytu stomatologicznego, przed modyfikacją i po niej

T a b l e 4. Effect of A-POSS content on the radial (σ_r), circumferential (σ_θ) and reduced stress (σ_{int}) generated during the irradiation of dental composite before and after its modification

Zawartość A-POSS % mas.	σ_r MPa	σ_θ MPa	σ_{int} MPa
0	7,2 ± 0,6	-8,4 ± 0,7	15,6 ± 1,3
2	4,8 ± 0,2	-6,1 ± 0,3	10,9 ± 0,5
5	4,0 ± 0,2	-5,4 ± 0,2	9,4 ± 0,4
10	4,8 ± 0,2	-6,2 ± 0,2	10,9 ± 0,4

T a b e l a 5. Wpływ zawartości A-POSS na twardość HV1 próbek kompozytów naświetlanych z jednej strony; naświetlanie – 20 s/mm materiału, lampa polimeryzacyjna o mocy 1400 mW/cm²

T a b l e 5. Effect of A-POSS content on the microhardness (HV 1) of the samples irradiated on one side; photopolymerization conditions – 20 s/mm material thickness, power of light curing unit 1400 mW/cm²

Zawartość A-POSS % mas.	HV 1		
	Strona naświetlana	Głębokość próbki 1,5 mm	Strona nienaświetlana
0	87 ± 3	80 ± 2	83 ± 1
2	71 ± 3	64 ± 7	43 ± 6
5	73 ± 4	69 ± 2	43 ± 6
10	55 ± 3	42 ± 4	23 ± 3

(traktowanego jako pasmo odniesienia, $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$), I_{10} – stosunek intensywności ww. pasm przed naświetlaniem.

W wypadku inicjowanej światłem polimeryzacji komercyjnych kompozytów stomatologicznych stopień konwersji zawiera się w przedziale od 65 do 80 % [52]. Stopień konwersji wyznaczony w badaniach własnych był zadowalający i wynosił 60 %. Pasmem charakterystycznym umożliwiającym określenie stopnia konwersji materiałów kompozytowych na bazie żywic dimetakrylanowych

T a b e l a 6. Wpływ zawartości A-POSS na moduł sprężystości przy zginaniu (E_f), wytrzymałość na zginanie (δ_{fb}) oraz średnicową wytrzymałość na rozciąganie (DTS) kompozytu stomatologicznego przed modyfikacją i po niej; naświetlanie – 20 s/mm materiału, lampa polimeryzacyjna o mocy 1400 mW/cm²

T a b l e 6. Effect of A-POSS content on the flexural modulus (E_f), flexural strength (δ_{fb}) and diametral tensile strength (DTS) of dental composite before and after its modification; photopolymerization conditions – 20 s/mm material thickness, power of light curing unit 1400 mW/cm²

Zawartość A-POSS % mas.	DTS MPa	E_f MPa	δ_{fb} MPa
0	52 ± 8	7310 ± 683	123 ± 23,5
5	37 ± 5	6188 ± 344	79 ± 12

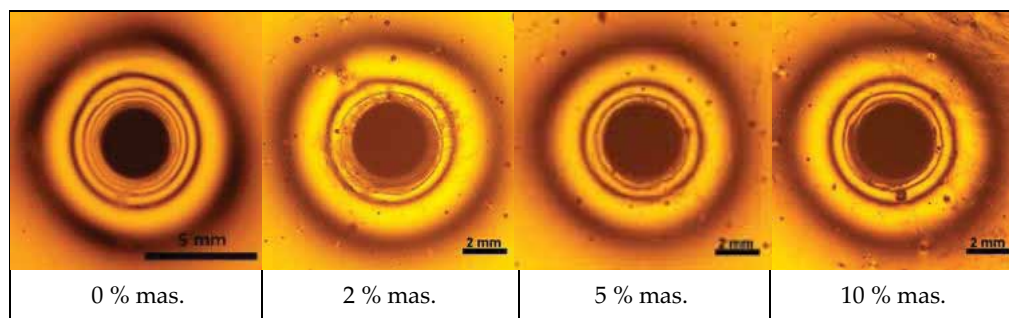
jest sygnał występujący przy liczbie falowej $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ (rys. 3). Odpowiada on drganiom wiązania alifatycznego C=C w oligomerach dimetakrylanowych [32, 53]. Zmniejszenie, a wzorcowo zanik intensywności tego pasma wskazuje na całkowitą konwersję kompozytów.

Modyfikacja kompozytu stomatologicznego poliedrycznym oligomerycznym silseskwioxanem z grupami akrylowymi

Na podstawie wyników badań elastoptycznych stwierdzono, że dodatek do osnowy żywicy 2 lub 10 % mas. monomeru A-POSS prowadzi do zmniejszenia naprężeń skurczowych kompozytu o 30 % (tabela 4, rys. 4). Największą redukcję naprężeń skurczowych, o ok. 40 %, zaobserwowano w wypadku kompozytu z udziałem 5 % mas. A-POSS.

Obliczony stosunek twardości materiału na głębokości 1,5 mm do twardości materiału od strony naświetlanej świadczy o tym, że tylko w wypadku materiału zawierającego 10 % mas. związku A-POSS nie została zachowana optymalna wartość DOC (tabela 5).

Zadowalającemu efektowi zmniejszenia naprężeń skurczowych, zaobserwowanemu w odniesieniu do materiału zawierającego 5 % mas. związku A-POSS, towarzyszy



Rys. 4. Obrazy izochrom w świetle spolaryzowanym, w warunkach równoległego ustawienia płaszczyzn polaryzacji, kompozytu przed modyfikacją (0 % mas.) i po modyfikacji A-POSS (2, 5, 10 % mas.)

Fig. 4. Isochrome images observed in a polarized light with parallel polarization planes for the composite before (0 wt %) and after the modification with A-POSS (2, 5 and 10 wt %)

niewielkie zmniejszenie twardości oraz zmniejszenie o ok. 30 % średnicowej wytrzymałości na rozciąganie (tabela 6). Pomimo spełnienia wymagań normy [28] dotyczących wytrzymałości na trójpunktowe zginanie oraz wartości DTS nieodbiegających od wartości osiąganych przez inne komercyjne kompozyty typu flow [54], wynik modyfikacji monomerem A-POSS nie jest dostatecznie korzystny. Pogorszenie właściwości mechanicznych zmodyfikowanego materiału, szczególnie zmniejszenie wartości DTS i δ_{fr} najprawdopodobniej wynika ze złej mieszalności monomeru z kompozytem przed jego usieciowaniem oraz tendencją cząstek A-POSS do agregacji [55]. Agregacja cząstek A-POSS mogła zablokować część wiązań podwójnych wewnątrz struktur, co doprowadziło do zmniejszenia stopnia przereagowania (polimeryzacja i sieciowanie) [56, 57].

PODSUMOWANIE

W celu zmniejszenia naprężeń skurczowych komercyjnego materiału typu flow przeprowadzono jego modyfikację za pomocą związków POSS z grupami metakrylowymi lub akrylowymi. Zbadano naprężenia skurczowe, twardość powierzchni, efektywność polimeryzacji oraz wybrane właściwości mechaniczne otrzymanych kompozytów. Wyniki badań wskazują znaczne zmniejszenie generowanych naprężeń (~ 40 %) kompozytu z udziałem 2 % mas. M-POSS lub 5 % mas. A-POSS w porównaniu z naprężeniami kompozytu niemodyfikowanego. W obrazie klinicznym przekłada się to na wyraźną poprawę wytrzymałości połączenia wypełnienie rekonstruuujące–twarda tkanka zęba. Akceptowalne właściwości mechaniczne, szczególnie twardość, średnicowa wytrzymałość na rozciąganie oraz wytrzymałość na trójpunktowe zginanie, nieodbiegające od właściwości materiałów komercyjnych, charakteryzujący materiał modyfikowany 2 % mas. M-POSS. Taki zmodyfikowany materiał może znaleźć zastosowanie do odbudowy powierzchni zwarciovych zębów.

LITERATURA

- [1] Bociong K., Nowak J., Szczesio A. i in.: *Przemysł Chemiczny* **2017**, 96, 1360.
<http://dx.doi.org/10.15199/62.2017.6.28>
- [2] Tyas M.J.: *Australian Dental Journal* **2005**, 50, 81, quiz 127.
- [3] Hegde M.N., Bhandary S.: *Journal of Conservative Dentistry* **2008**, 11, 71.
<http://dx.doi.org/10.4103/0972-0707.44054>
- [4] Weinmann W., Thalacker C., Guggenberger R.: *Dental Materials* **2005**, 21, 68.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2004.10.007>
- [5] Ilie N., Hickel R.: *Dental Materials* **2011**, 27, 348.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2010.11.014>
- [6] Papadogiannis D., Tolidis K., Lakes R., Papadogiannis Y.: *Dental Materials Journal* **2011**, 30, 350.
<http://dx.doi.org/10.4012/dmj.2010-181>
- [7] Leprince J.G., Palin W.M., Hadis M.A. i in.: *Dental Materials* **2013**, 29, 139.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2012.11.005>
- [8] Baracco B., Perdigão J., Cabrera E. i in.: *Operative Dentistry* **2012**, 37, 117.
- [9] Baracco B., Perdigão J., Cabrera E., Ceballos L.: *Operative Dentistry* **2013**, 38, 591.
<http://dx.doi.org/10.2341/12-364-C>
- [10] Moszner N., Salz U.: *Progress in Polymer Science* **2001**, 26, 535.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00005-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00005-3)
- [11] Eick J.D., Kotha S.P., Chappelow C.C. i in.: *Dental Materials* **2007**, 23, 1011.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2006.09.002>
- [12] Eick J.D., Byerley T.J., Chappell R.P.: *Dental Materials* **1993**, 9, 123.
- [13] Fu J., Jia F., Xu H. i in.: *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition* **2011**, 26, 236.
<http://dx.doi.org/10.1007/s11595-011-0204-6>
- [14] Fu J., Liu W., Hao Z. i in.: *International Journal of Molecular Science* **2014**, 15, 2400.
<http://dx.doi.org/10.3390/ijms15022400>
- [15] Cramer N.B., Bowman C.N.: *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry* **2001**, 39, 3311.
<http://dx.doi.org/10.1002/pola.1314>
- [16] Podgórski M., Becka E., Claudino M. i in.: *Dental Materials* **2015**, 31, 1263.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2015.08.147>
- [17] Bacchi A., Consani R.L., Martim G.C., Pfeifer C.S.: *Dental Materials* **2015**, 31, 565.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2015.02.008>
- [18] Bacchi A., Dobson A., Ferracane J.L. i in.: *Journal of Dental Research* **2014**, 93, 1320.
<http://dx.doi.org/10.1177/0022034514551768>
- [19] Bacchi A., Nelson M., Pfeifer C.S.: *Dental Materials* **2016**, 32, 233.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2015.11.022>
- [20] Cordes D.B., Lickiss P.D., Rataboul F.: *Chemical Review* **2010**, 110, 2081.
<http://dx.doi.org/10.1021/cr900201r>
- [21] Li G., Wang L., Ni H., Pittman C.U.: *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* **2001**, 11, 123.
<http://dx.doi.org/10.1023/A:1015287910502>
- [22] Soh M.S., Yap A.U.J., Sellinger A.: *European Journal of Oral Sciences* **2007**, 115, 230.
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1600-0722.2007.00449.x>
- [23] Gao F., Tong Y., Schricker S.R., Culbertson B.M.: *Polymers for Advanced Technologies* **2001**, 12, 355.
<http://dx.doi.org/10.1002/pat.117>
- [24] Fong H., Dickens S.H., Flaim G.M.: *Dental Materials* **2005**, 21, 520.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2004.08.003>
- [25] Wang W., Sun X., Huang L. i in.: *International Journal of Nanomedicine* **2014**, 9, 841.
<http://dx.doi.org/10.2147/IJN.S56062>
- [26] Wu X., Sun Y., Xie W. i in.: *Dental Materials* **2010**, 26, 456.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2009.11.161>

- [27] Andrzejewska E., Marcinkowska A., Prządka D. i in.: *Polimery* **2013**, 58, 794.
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2013.794>
- [28] PN-EN ISO 4049:2003 (2003).
- [29] „Metody spektroskopowe i ich zastosowanie w analizie związków organicznych” (red. Rajca A., Zieliński W.), PWN, Warszawa 1985.
- [30] Bociong K., Nowak J., Szczesio A. i in.: *Przemysł Chemiczny* **2017**, 1, 1490.
<http://dx.doi.org/10.15199/62.2017.7.8>
- [31] Bociong K., Rylska D., Sokołowski J.: *Inżynieria Materiałowa* **2017**, 38, 46.
- [32] Bociong K., Krasowski M., Domarecka M., Sokołowski J.: *Polimery* **2016**, 61, 499.
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.499>
- [33] “Theory of Elasticity” (red. Timoshenko G.J.), McGraw-Hill, New York 1951.
- [34] Soh M.S., Yap A.U.J., Sellinger A.: *European Polymer Journal* **2007**, 43, 315.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.11.020>
- [35] Sellinger A., Laine R.M.: *Chemistry of Materials* **1996**, 8, 1592. <http://dx.doi.org/10.1021/cm9601493>
- [36] Kim D.-G., Sohn H.-S., Kim S.-K. i in.: *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry* **2012**, 50, 3618.
- [37] Li G.Z., Cho H., Wang L. i in.: *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry* **2005**, 43, 355.
- [38] Wheeler P.A., Fu B.X., Lichtenhan J.D. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 102, 2856.
<http://dx.doi.org/10.1002/app.24645>
- [39] Gao Y., He C., Qing F.-L.: *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry* **2011**, 49, 5152.
- [40] Gao F., Tong Y., Schrickler S.R., Culbertson B.M.: *Polymer for Advanced Technologies* **2001**, 12, 355.
<http://dx.doi.org/10.1002/pat.117>
- [41] Mousavinasab S.M.: “Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses” (red. Cuppoletti J.), Chapter 21, InTech, Rijeka 2011.
<http://dx.doi.org/10.5772/21405>
- [42] Erdemir U., Yildiz E., Eren M.M., Ozel S.: *Journal of Applied Oral Science* **2013**, 21, 124.
<http://dx.doi.org/10.1590/1678-7757201302185>
- [43] Galvão M.R., Caldas S.G.F.R., Bagnato V.S. i in.: *European Journal of Dentistry* **2013**, 7, 86. PMID: 23407620.
- [44] Kurachi C., Tuboy A.M., Magalhães D.V., Bagnato V.S.: *Dental Materials* **2001**, 17, 309.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0109-5641\(00\)00088-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0109-5641(00)00088-9)
- [45] Poggio C., Lombardini M., Gaviati S., Chiesa M.: *Journal of Conservative Dentistry* **2012**, 15, 237.
<http://dx.doi.org/10.4103/0972-0707.97946>
- [46] Bociong K., Kleczewska J., Sokołowski J.: *Przemysł Chemiczny* **2014**, 93, 779.
<http://dx.doi.org/10.12916/przemchem.2014.779>
- [47] Fan P.L., Schumacher R.M., Azzolin K. i in.: *The Journal of the American Dental Association* **2002**, 133, 429.
<https://doi.org/10.14219/jada.archive.2002.0200>
- [48] Tanaka K., Taira M., Shintani H. i in.: *Journal of Oral Rehabilitation* **1991**, 18, 353.
- [49] Sideridou I.D., Achilias D.S.: *Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials* **2005**, 74, 617. <http://dx.doi.org/10.1002/jbm.b.30252>
- [50] Yüzügüllü B., Çiftçi Y., Saygili G., Canay Ş.: *Journal of Prosthodontics* **2008**, 17, 102.
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1532-849X.2007.00269.x>
- [51] Bresciani E., Barata T., Fagundes T.C. i in.: *Journal of Minimum Intervention in Dentistry* **2008**, 1, 102.
- [52] Cobanoglu N., Cetin A.R.: *European Journal of Dentistry* **2013**, 7, 102.
- [53] Duray S.J., Gilbert J.L., Lautenschlager E.P.: *Dental Materials* **1997**, 13, 240.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0109-5641\(97\)80035-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0109-5641(97)80035-8)
- [54] Domarecka M., Sokołowska A., Szyrkowska M.I. i in.: *Przemysł Chemiczny* **2014**, 93, 775.
<http://dx.doi.org/10.12916/przemchem.2014.775>
- [55] Zaręba A., Siciński M., Imiela M., Bociong K.: Artykuł w opracowaniu.
- [56] Fadaie P., Atai M., Imani M. i in.: *Dental Materials* **2013**, 29, e61.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2013.03.003>
- [57] Marcinkowska A., Andrzejewska A., Prządka E., Zgrzeba D.: *Przemysł Chemiczny* **2012**, 91, 1873.

Otrzymano 7 XI 2017 r.

Rapid Communications

Przypominamy P.T. Autorom, że publikujemy artykuły typu **Rapid Communications. Prace oryginalne wyłącznie w języku angielskim** o objętości 4–5 stron maszynopisu z podwójną interlinią (plus ewentualnie 2–3 rysunki lub 1–2 tabele), którym umożliwiamy szybką ścieżkę druku (ok. 4 miesiące od chwili ich otrzymania przez Redakcję). Artykuł należy przygotować wg wytycznych zamieszczonych we wskazówkach dla Autorów.