

Dr inż. Daniel Pieniak

Faculty of Transport and Computer Science
University of Economics and Innovation in Lublin
Mełgiewska 7-9 str., 20-209 Lublin
e-mail: daniel60@poczta.fm

Dr n. med. Agata M. Niewczas

Department of Conservative Dentistry
Medical University of Lublin,
Karmelicka 7 str., 20-081 Lublin,
e-mail: agatan117@wp.pl

Dr inż. Paweł Kordos

Faculty of Transport and Computer Science
University of Economics and Innovation in Lublin
Mełgiewska 7-9 str., 20-209 Lublin
e-mail: p.kordos@pollub.pl

Wpływ zmęczenia cieplnego oraz starzenia na mikrotwardość kompozytów polimerowo – ceramicznych do zastosowań biomedycznych

Słowa kluczowe: zmęczenie cieplne, starzenie, mikrotwardość, kompozytowe wypełnienia stomatologiczne

Streszczenie: Badania prezentowane w niniejszej publikacji dotyczyły kompozytów polimerowo-ceramicznych stosowanych w stomatologii zachowawczej. Celem pracy była porównawcza ocena wpływu długotrwałego oddziaływania wilgotnego środowiska oraz cyklicznych obciążeń cieplnych na mikrotwardość nowego kompozytu bazującego na siloranach oraz dwóch tradycyjnych kompozytów bazujących na związkach metakrylanu. Próbkę z kompozytów poddano oddziaływaniu środowiska soli fizjologicznej o cyklicznie zmiennych temperaturach (5°C i 65°C) wykorzystując specjalny symulator szoków termicznych. Wykonywano pomiary mikrotwardości metodą Vickersa przed rozpoczęciem testu zmęczenia cieplnego oraz po serii 4000 cykli termicznych. Wykazano, że w przeciwieństwie do tradycyjnych kompozytów stomatologicznych mikrotwardość kompozytu bazującego na siloranach nie zmniejsza się pod wpływem cyklicznego oddziaływania szoków termicznych odpowiadających warunkom fizjologicznym jamy ustnej. W warunkach przeprowadzonych badań stwierdzono nieznaczny wzrost tej mikrotwardości. Przeprowadzono również badania starzeniowe polegające na ocenie mikrotwardości próbek kompozytów przez okres 6 miesięcy. W tym okresie czasu próbki przechowywano w soli fizjologicznej. Pomiary mikrotwardości wykonywano po każdym miesiącu ekspozycji. Wykazano, że długotrwałe oddziaływanie środowiska soli fizjologicznej w warunkach stałej temperatury nie zmienia mikrotwardości żadnego z badanych materiałów.

1. Wstęp

Kompozyty polimerowo-ceramiczne są wykorzystywane na szeroką skalę jako materiały do wypełnień stomatologicznych. Stosuje się je ze względu na ich właściwości estetyczne (dostępna jest bardzo szeroka gama barw) oraz dobre właściwości mechaniczne. Polimerowe materiały kompozytowe, oparte na związkach metakrylanowych składają się osnowy, którą stanowi żywica fotopolimeryzująca (do 40% objętości struktury) oraz z makro- lub mikro- lub nanowypełniaczy nieorganicznych bazujących najczęściej na związkach krzemu (ponad 60% objętości struktury) [2,11,17]. Dodatkowo w skład kompozytu wchodzi fotoinicjatory i środki preadhezyjne. Krótką charakterystykę związków wchodzących w skład struktury kompozytu polimerowego przedstawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Cechy niektórych składników kompozytów polimerowo-ceramicznych stosowanych w stomatologii.

Oznaczenie	Nazwa składnika	Cechy składnika
<i>Faza organiczna kompozytu (polimerowa)</i>		
Bis-GMA	dimetakrylan eteru diglicydowego bisfenolu	Monomery Bis-GMA mają dużą masę cząsteczkową oraz ulegają wolnorodnikowej polimeryzacji addycyjnej, tworząc polimer bogaty w wiązania krzyżowe oraz inicjatory.
TEGMA	dimetakrylan glikolu tri etylenowego	Są to monomery rozpuszczające, czynią materiał kompozytowy mniej lepkiem, ich zawartość wpływa również na poziom skurczu polimeryzacyjnego.
UDMA	dimetakrylan uretanowy	-
PCDMA	dimetakrylan polikarbonowy	-
<i>Faza nieorganiczna kompozytu</i>		
-	W skład tej fazy wchodzi m.in.: krzemiany glinowo-litowe, kwarc krystaliczny, szkło barowo-glinowo-borowo-krzemowe, szkło strontowo-barowo-aluminiowo-fluorosilikatowe, krzemionka, silinizowane wapno	Ze względu na wielkość cząsteczek fazę nieorganiczną dzielimy na makrowypełniacze (wielkość cząsteczek od 1-30 µm) z kwarcu, szkła, ceramiki lub mikrowypełniacze (wielkość cząsteczek od 0,007 do 0,04 µm) preparowane z dwutlenku krzemu lub uzyskiwane w inny sposób – prepolimeryzowane w wyniku postępowania technologicznego (1-200 µm), aglomerowane (1-25 µm) lub sferoidalne (20-30 µm)
<i>Fotoinicjator</i>		
CQ	kamforochinon	Fotoinicjatory służą polimeryzacji poprzez wytworzenie wolnych rodników (w przypadku fotopolimeryzacji światłem o dł. fali ok. 400 – 500 nm, światło niebieskie lub fioletowe)

W ostatnich latach w praktyce stomatologicznej coraz częściej wykorzystuje się materiały kompozytowe, w których osnową jest żywica bazująca na siloranach. Materiały kompozytowe posiadające matrycę siloranową charakteryzują się redukcją skurczu polimeryzacyjnego. Matryca siloranowa ma postać pierścieni otwierających się podczas polimeryzacji. Cząsteczki siloranu są opisywane jako hybryda złożona po połowie z cząstek siloxanów i oxiranów [15]. Materiały kompozytowe z matrycą siloranową dają nowe możliwości ograniczenia zjawiska nieszczelności brzeżnej wypełnień stomatologicznych [5,15,19].

W literaturze [14] podaje się również, że polimery bazujące na siloranach posiadają bardzo korzystne właściwości mechaniczne: wysoką udurowienie i odporność na zginanie a także zadowalającą twardość. Natomiast mało znana jest kwestia stabilności tych parametrów w warunkach długotrwałego oddziaływania wilgotnego środowiska oraz cyklicznych obciążeń cieplnych odpowiadających warunkom użytkowania w jamie ustnej. Dlatego autorzy niniejszej pracy podjęli badania mające na celu porównanie wpływu starzenia i zmęczenia cieplnego na mikrotwardość nowego kompozytu bazującego na siloranach oraz własności dwóch tradycyjnych kompozytów stomatologicznych bazujących na metakrylanach.

Mikrotwardość jest właściwością kompozytu korelującą z odpornością na zużycie, także w przypadku zmęczenia cieplnego [3]. Badanie mikrotwardości pozwala na ocenę

właściwości mechanicznych kompozytu. Jak wykazano w badaniach [13] istnieją silne korelacje pomiędzy mikrotwardością kompozytu a wartościami modułu sprężystości, głębokością fotopolimeryzacji oraz najsilniejsze z poziomem skurczu polimeryzacyjnego. W publikacji dotyczącej relacji pomiędzy właściwościami fizyko-mechanicznymi tego typu kompozytów polimerowych z ich zużyciem [9,16] wykazano ścisłą zależność między mikrotwardością kompozytu a poziomem jego zużycia w warunkach symulacji *In vitro*. Ponadto, wykazano również korelację z poziomem konwersji wypełniacza kompozytu [6]. Badanie mikrotwardości może również służyć ocenie lokalnego gradientu fotopolimeryzacji, tzn. jednorodności właściwości kompozytu w obszarze oddziaływania widma światła lampy [8,18], wpływu czasu polimeryzacji i rodzaju światła lampy. Może także posłużyć jako miara rezydualnych właściwości mechanicznych w badaniach starzeniowych i zmęczeniowych.

Podejmując badania symulacyjne *in vitro* zmęczenia cieplnego systemu mechanicznego zęb – wypełnienie kompozytowe należy zapewnić warunki obciążeń odpowiadające warunkom fizjologicznym jamy ustnej człowieka. Parametryzowane powinny być cechy środowiska symulacji takie jak: temperatura cieczy roboczej (sztucznej śliny lub soli fizjologicznej), czas przetrzymania cieczy roboczej w pojemniku z próbkami, bądź badanej próbki w pojemniku z cieczą roboczą oraz liczba cykli obciążeniowych (szoków termicznych)

W dotychczas prowadzonych badaniach przyjmowano zróżnicowane założenia co do parametrów eksperymentu. Dolna temperatura cieczy roboczych wykorzystanych w eksperymentach wynosiła od 2 do 24°C [7], natomiast temperatury cieczy podgrzanej wahały się od 45°C [4] do 60 °C [20]. Czas przetrzymania kondycjonowanej cieczy w pojemniku z próbkami wynosił od 15 do nawet 180 sekund, zaś liczba cykli wahała się od 25 do 1 mln cykli termicznych. Obecnie najczęściej zakłada się następujące parametry eksperymentu [1,7]:

- temperatura cieczy roboczej chłodzonej wynosi 5 °C,
- temperatura cieczy roboczej podgrzanej wynosi od 55°C do 65 °C,
- czas przetrzymania cieczy roboczej w pojemniku z próbkami – 30 sekund,
- liczba cykli termicznych – od kilku tysięcy do stu tysięcy cykli.

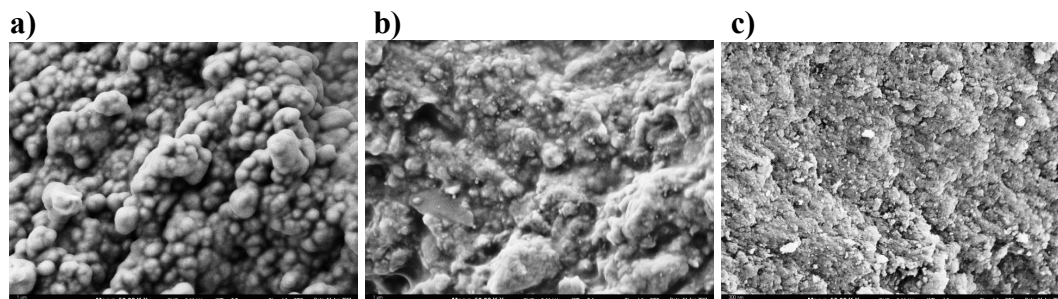
2. Materiał i metoda badań

W obydwu prowadzonych testach, zmęczenia cieplnego i starzenia, badano te same kompozyty stosowane w stomatologii. Były to tradycyjne materiały komercyjne oparte na związkach metakrylanowych o nazwach handlowych: Ice (SDI), Venus (Heraeus) oraz nowy kompozyt z matrycą siloranową o nazwie handlowej Filtek Silorane (3M ESPE) – tabela 2.

Tab. 2. Wykaz badanych kompozytów

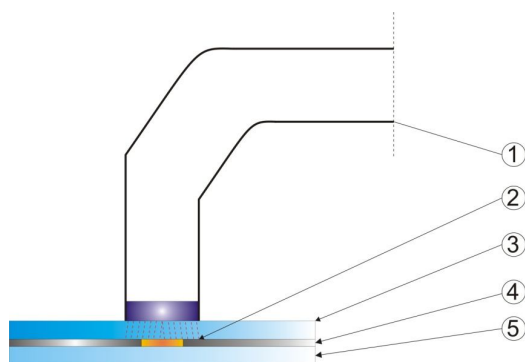
Material Typ	Producent	Rodzaj żywicy	Rodzaj i zawartość wypełniacza (wt%)	Rozmiar cząsteczek wypełniacza
Ice Nanohybryda	SDI	ester metakrylowy	77,5 wypełniacz nieorganiczny	0,04 – 1,5 µm
Venus Mikrohybryda	Heraeus-Kulzer	bisphenol-A glycidyl methacrylate (Bis-GMA) trietylen glycol dimethacrylate (TEGMA)	80 szkło barowe, wypełniacz nieorganiczny	0,04 -1 µm
Filtek Silorane Siloran	3M ESPE	silorany	76 wypełniacz nieorganiczny	0,04 – 1,7 µm

Przykładowe wyniki analizy SEM badanych materiałów zaprezentowano na rysunku 1. Na obrazach mikroskopowych widoczne są cząsteczki fazy polimerowej kompozytu (większe). Widoczne są również cząsteczki wypełniacza nieorganicznego (mniejsze). Są to cząsteczki o bardziej regularnym kształcie, często zbliżonym do sferycznego, wielkości ziaren tej fazy są zbliżone.



Rys. 1. Obrazy SEM przełomów badanych materiałów: a) Filtek Silorane, b) Ice, c) Venus

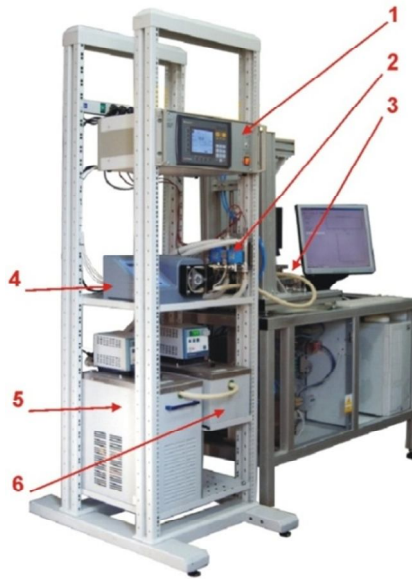
Z wymienionych materiałów wykonano próbki w kształcie krążków o średnicy 14 mm i grubości 1 mm. Proces fotopolimeryzacji prowadzono za pomocą lampy halogenowej w sposób przedstawiony na rysunku 2. Czas naświetlania próbek przyjęto wg wskazań producentów materiałów i ustalono na 40s.



Rys. 2. Sposób wykonywania próbek z kompozytów światło utwardzalnych: 1 – lampa, 2 – naświetlana próbka kompozytowa, 3 i 5 – płytki pleksiglasowe, 4 – forma stalowa

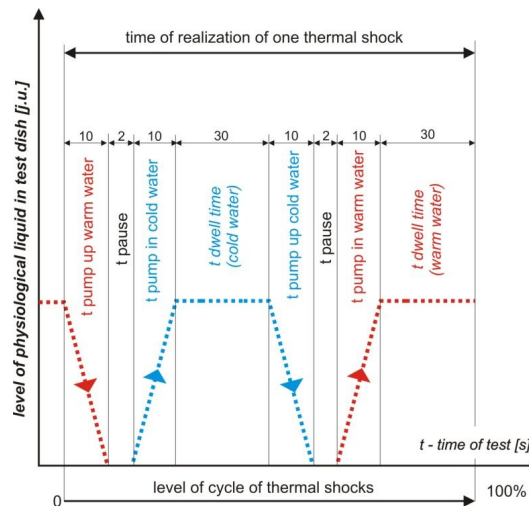
W badaniach wykorzystano symulator szoków termicznych, skonstruowany w celu badania materiałów stomatologicznych. Urządzenie zostało wykonane przez pracowników Wydziału Mechanicznego Politechniki Lubelskiej we współpracy z Uniwersytetem Medycznym w Lublinie.

Urządzenie do realizacji symulacji szoków termicznych (rys. 3) składa się z mikroprocesorowego układu sterowania oraz układu hydraulicznego. Urządzenie umożliwia wywoływanie szoków termicznych w próbkach umieszczonych w naczyniu pomiarowym zainstalowanym w symulatorze. Działanie urządzenia polega na okresowym pompowaniu i wypompowywaniu cieczy roboczej z naczynia pomiarowego. Naczynie pomiarowe jest naprzemiennie napełniane ogrzaną (temp. 65°C) lub ochłodzoną cieczą (temp. 5°C) roboczą z dwóch niezależnych układów kondycjonowania temperatury [12].



Rys. 3. Stanowisko do badań trwałościowych z wyszczególnieniem podzespołów modułu szoków termicznych: 1 – mikroprocesorowy moduł sterujący, 2 – zawory sterujące, 3 – symulator żucia, 4 – pompa perystaltyczna, 5 – termostat chłodzący, 6 – ultratermostat grzejący

Czas wykonywania poszczególnych procedur w ramach każdego cyklu szoków termicznych był zaprogramowany i powtarzalny. Czas przetrzymania cieczy chłodzonej i podgrzanej wynosił po 30s, czas wypompowania i wpompowania cieczy roboczej wynosił po 10s (rys. 4).



Rys. 4. Algorytm szoku cieplnego z jednokrotnym pompowaniem cieczy roboczej

Badanie mikrotwardości prowadzono metodą Vickersa na urządzeniu Futertech FM 700 (Future-tech Corp. Japan), pod obciążeniem 50g. Czas penetracji wgłębnika ustalono na 15s. Pomiarów wykonano w dziesięciu punktach na powierzchniach próbek. Współrzędne pomiarów ustalono tak, aby obejmowały możliwe cały obszar powierzchni próbek. Były one takie same dla wszystkich próbek. Badanie prowadzono na naświetlanej (lc) i nienaświetlanej (nlc) płaszczyźnie próbek.

Analizy mikroskopowe kompozytów prowadzono w Laboratorium Mikroskopii Elektronowej Katolickiego Uniwersytetu Lubelskiego na skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) firmy Zeiss.

Przeprowadzono również badania starzeniowe (przez okres 6 miesięcy), polegające na ocenie mikrotwardości kompozytów w funkcji czasu ekspozycji w soli fizjologicznej w warunkach stałej temperatury 36°C. Jednym z celów tych badań było uzyskanie próby referencyjnej do porównania z wynikami uzyskanymi w próbie zmęczenia cieplnego.

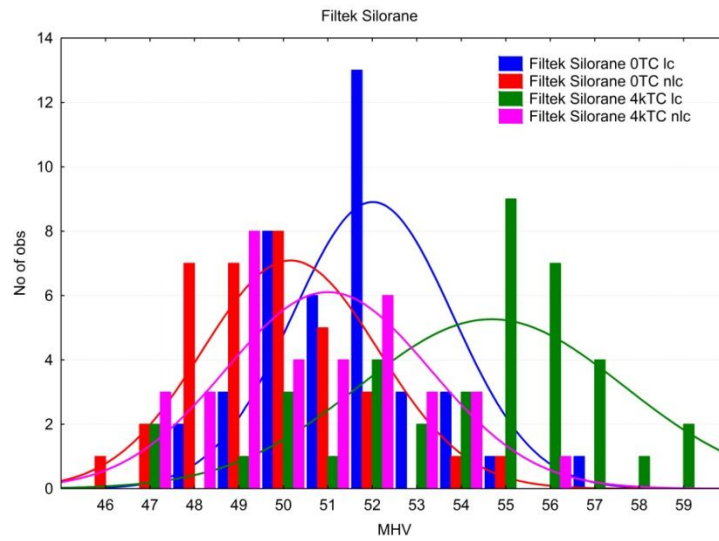
3. Wyniki badań

Wyniki badań zmęczeniowych realizowanych z wykorzystaniem symulatora szoków cieplnych przedstawiono w tabeli 3 oraz na rysunku 5. Natomiast, wyniki badań starzeniowych przedstawiono na wykresach ramkowych na rysunku 6.

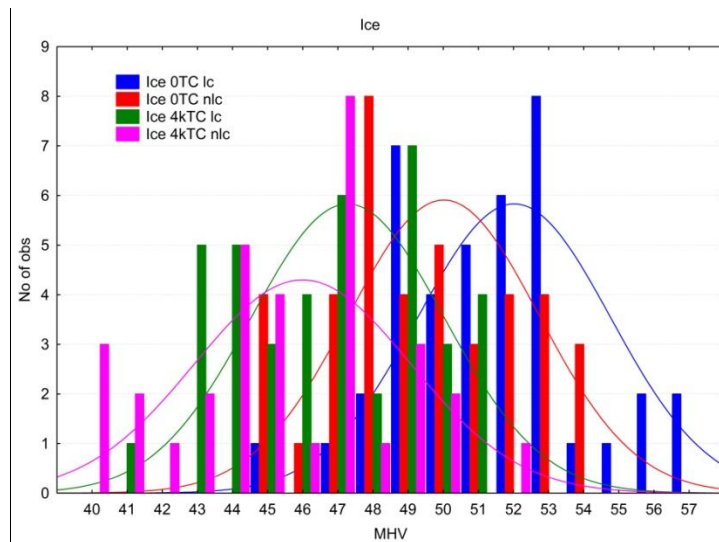
Tab. 3. Statystyki opisowe wyników badań mikrotwardości. TC – cykle termiczne, lc – strona naświetlana, nlc – strona nienaświetlana

Group	Valid N	Mean	Median	Minimum	Maximum	Std.Dev.	Coef.Var.
Filtek Silorane 0TC lc	40	51,97275	52,20000	48,80000	57,00000	1,791623	3,447235
Filtek Silorane 0TC nlc	40	49,38750	49,71000	42,76000	55,48000	2,742934	5,553903
Filtek Silorane 4kTC lc	40	54,80075	55,24500	47,42000	61,31000	3,102902	5,662153
Filtek Silorane 4kTC nlc	40	50,15750	50,02500	42,09000	56,24000	3,091503	6,163590
Ice 0TC lc	40	51,95350	51,86500	45,53000	57,71000	2,736424	5,267064
Ice 0TC nlc	40	49,96100	49,84000	45,18000	54,28000	2,700346	5,404909
Ice 4kTC lc	40	47,23800	47,22500	41,92000	51,75000	2,737509	5,795141
Ice 4kTC nlc	40	44,58550	44,99500	35,28000	52,56000	4,141693	9,289327
Venus 0TC lc	40	48,60775	48,39500	43,94000	55,73000	2,613053	5,375794
Venus 0TC nlc	40	48,88650	49,11000	42,90000	54,27000	2,974151	6,083787
Venus 4kTC lc	40	37,78125	37,88000	33,82000	41,77000	1,973859	5,224440
Venus 4kTC nlc	40	35,14625	34,96000	30,37000	41,45000	2,322400	6,607817

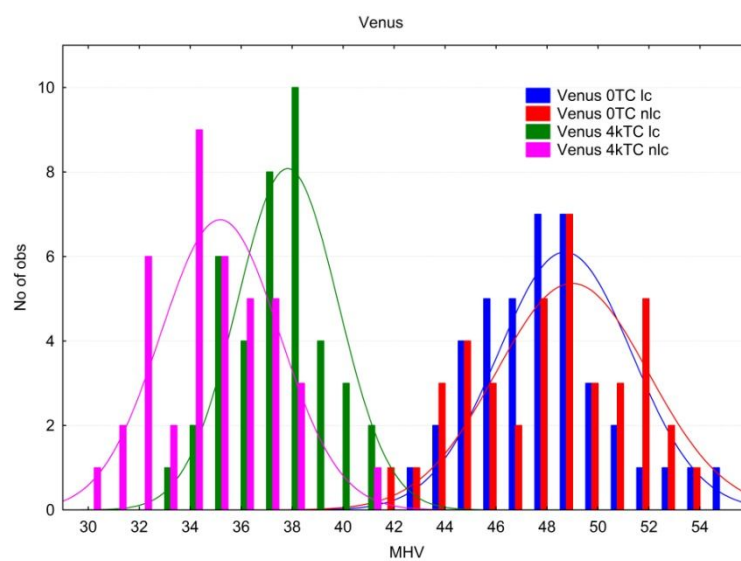
a)



b)

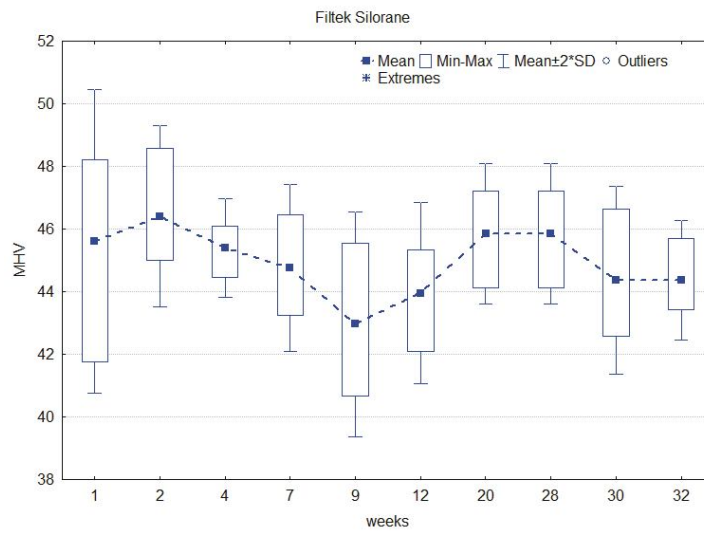


c)

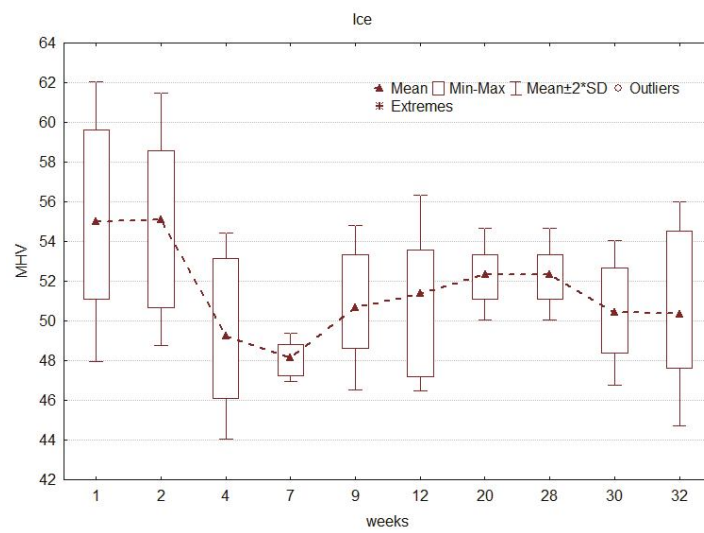


Rys. 5. Szeregi rozdzielcze mikrotwardości badanych materiałów po testach zmęczeniowych:
a) Filtek Siloran, b) Ice , c) Venus

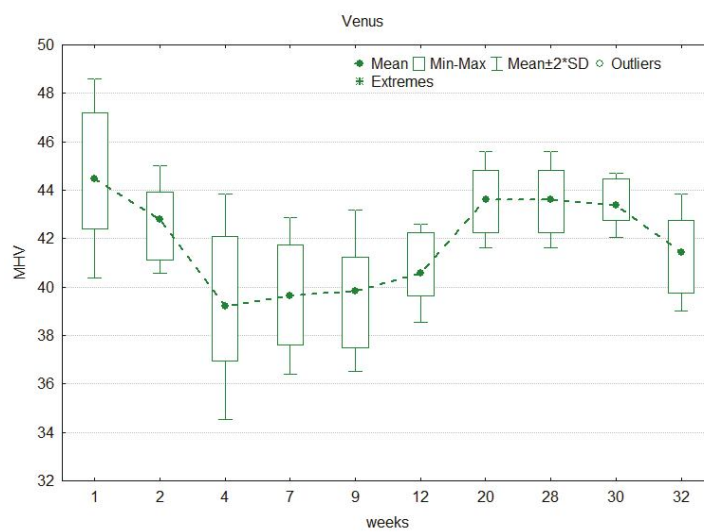
a)



b)



c)



Rys. 6. Zależność mikrotwardości badanych materiałów od czasu starzenia w soli fizjologicznej: a) Filtek Silorane, b) Ice, c) Venus

4. Dyskusja

Wykazano wpływ szoków termicznych na spadek mikrotwardości tradycyjnych materiałów Venus oraz Ice. Największy spadek mikrotwardości po realizacji 4000 cykli termicznych (4kTC) odnotowano dla materiału Venus, co jest widoczne na wykresie (rys. 5c) oraz potwierdza się w wynikach testu t-Studenta (tab. 4). Wartości parametru t dla tego materiału były w większości porównań najwyższe. Wykazano również wpływ zmęczenia cieplnego na szybsze osłabienie powierzchni nienaświetlanej (nlc), niż powierzchni naświetlanej (lc) materiału Venus.

Także badania materiału Ice potwierdziły wpływ szoków termicznych na spadek mikrotwardości. Nie był on tak duży jak to miało miejsce w przypadku materiału Venus, był jednak zauważalny. Zależność tą potwierdzono w teście t-Studenta. Najwyższe wartości parametru t uzyskano w porównaniach wyników uzyskanych przed i po realizacji testu zmęczenia cieplnego.

Tab. 4. Wyniki testu t-Studenta istotności różnic mikrotwardości kompozytów. TC – cykle termiczne, lc – strona naświetlana, nlc – strona nienaświetlana.

No	Gr. 1 vs Gr. 2	t	df	p
1	FSi 0TC lc vs. FSi 0TC nlc	4,99	78	0,000004
2	FSi 0TC lc vs. FSi 4kTC nlc	3,21	78	0,00191
3	FSi 4kTC lc vs. FSi 0TC lc	4,99	78	0,000004
4	FSi 4kTC lc vs. FSi 0TC nlc	8,27	78	0
5	FSi 4kTC lc vs. FSi 4kTC nlc	6,7	78	0
6	FSi 4kTC nlc vs. FSi 0TC nlc	1,18	78	0,242252
7	Ice 0TC lc vs. Ice 0TC nlc	3,28	78	0,001563
8	Ice 0TC lc vs. Ice 4kTC lc	7,71	78	0
9	Ice 0TC lc vs. Ice 4kTC nlc	9,39	78	0
10	Ice 0TC nlc vs. Ice 4kTC lc	4,48	78	0,000025
11	Ice 0TC nlc vs. Ice 4kTC nlc	6,88	78	0
12	Ice 4kTC lc vs. Ice 4kTC nlc	3,38	78	0,001138
13	Venus 0TC lc vs. Venus 4kTC lc	20,91	78	0
14	Venus 0TC lc vs. Venus 4kTC nlc	24,35	78	0
15	Venus 0TC nlc vs. Venus 0TC lc	0,45	78	0,657331
16	Venus 0TC nlc vs. Venus 4kTC lc	19,68	78	0
17	Venus 0TC nlc vs. Venus 4kTC nlc	23,03	78	0
18	Venus 4kTC lc vs. Venus 4kTC nlc	5,47	78	0,000001

W wypadku materiału FSi (Filtek Silorane) nie odnotowano spadku mikrotwardości po realizacji 4000 cykli termicznych (4kTC). Stwierdzono natomiast jej niewielki wzrost. Statystycznie istotny wzrost mikrotwardości na powierzchni naświetlanej potwierdzają również wyniki testu t-Studenta. W przypadku tego materiału wpływ oddziaływań termicznych powodował skutki odmienne od obserwowanych dla pozostałych dwóch materiałów. Fakt ten należy wiązać z odmiennym składem fazowym kompozytu Filtek Siloran, w którym osnowa bazuje na związkach siloranu. Podobne spostrzeżenia zaprezentowano w pracy [14].

Analizując wyniki badań starzeniowych należy stwierdzić, że pomimo niewielkich fluktuacji mikrotwardości w okresie próby (rys. 6), nie wykazano jednoznacznego wpływu ekspozycji w soli fizjologicznej na zmianę mikrotwardości badanych kompozytów.

5. Wnioski:

1. Wykazano, że szoki termiczne odpowiadające warunkom jamy ustnej nie mają wpływu na spadek mikrotwardości materiału FSi (Filtek Siloran) bazującego na związkach siloranu.
2. W przypadku tradycyjnych materiałów Venus i Ice (bazujących na związkach metakrylanowych) stwierdzono spadek mikrotwardości pod wpływem zmęczenia cieplnego.
3. Nie wykazano wpływu starzenia badanych materiałów w środowisku soli fizjologicznej na spadek ich mikrotwardości.
4. Zastosowana metoda badań może być przydatna do wstępnej kwalifikacji przydatności eksploatacyjnej kompozytowych materiałów stomatologicznych

Literatura:

1. Achilias D S., Karabela M M., Sideridou I D. Thermal degradation of light-cured dimethacrylate resins Part I. Isoconversional kinetic analysis. *Thermochemica Acta* 2008; 472: 74–83.
2. Andrzejczuk M., Lewandowska M., Kurzydłowski K J. Właściwości mechaniczne światłoutwardzalnych kompozytów zbrojonych mikro- i nanocząstkami. *Kompozyty (Composites)* 2005; (5)1: 75-79.
3. Assuncao W G., Gomes E A., Barao V A R., Barbosa D B., Delbenc J A., Tabata L F. Effect of storage in artificial saliva and thermal cycling on Knoop hardness of resin denture teeth. *Journal of Prosthodontic Research* 2010; 54: 123–127.
4. Chan K C., Swift E J. Marginal seal of new generation dental bonding agents. *Journal of Prosthet. Dentistry* 1994; 72: 420–423.
5. Eick J D., Kotha S P., Chappelow C C., Kilway K V., Giese G J., Glaros A G. Properties of silorane-based dental resins and composites containing a stress-reducing monomer. *Dental Materials* 2007; 23: 1011-1017
6. Ferracane J L. Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. *Dental Materials* 1985; 1: 11—14.
7. Gale M S., Darvell B W. Thermal cycling procedures for laboratory testing of dental restorations. *Journal of Dentistry* 1999; 27: 89–99.
8. Geis-Gerstorfer J. In vitro corrosion measurements of dental alloys. *Journal of Dentistry* 1994; 22: 247-51.
9. Heintze S D., Zellweger G., Zappini G. The relationship between physical parameters and wear of dental composites. *Wear* 2007; 263; 1138–1146.
10. Hill T., Lewicki P. *Statistics: methods and applications: a comprehensive reference for science, industry and data mining.* wyd. StatSoft 2006.

11. Joyston-Bechal A., Kidd E., Joyston-Bechal S. Essentials of dental caries: the disease and its management. 2nd ed. wyd. Oxford University Press, Oxford 1998.
12. Kordos P., Hunicz J., Niewczas A. The station designed for accelerated fatigue tests of dental materials. *Eksploatacja i Niezawodność. Maintenance and Reliability* 2009; 1(41): 63-69.
13. Li J., Li H., Foka A S L., Watts D.C. Multiple correlations of material parameters of light-cured dental composites. *Dental Materials* 2009; 25: 829–836.
14. Lien W., Vandewalle K S. Physical properties of a new silorane-based restorative system. *Dental Materials* 2010; 26: 337-344
15. Moszner N., Salz U. New development of polymeric dental composites. *Prog Polym Sci* 2001; 26: 535-536
16. Sanders-Tavares da Cunha Mello F., Feilzer A J., de Gee A J., Davidson C L. Sealing ability of eight resin bonding systems in a Class II restoration after mechanical fatiguing. *Dental Materials* 1997; 13: 372-376.
17. Szafran M., Rokicki G., Bobryk E., Szczesna B. Effect of filler's surface treatment on mechanical properties of ceramic-polymer composites used in dentistry. *Kompozyty (Composites)* 2006; 6(3): 78-82.
18. Versluis A., Tantbirojn D., Douglas W H. Do dental composites always shrink toward the light? *Journal of Dental Research* 1998; 77: 1435—45
19. Weinmann W., Thalacker C., Guggenberger R. Siloranes in dental composites. *Dental Materials* 2005; 21: 68-74
20. Yoshida K., Matsumura H., Atsuta M. Monomer composition and bond strength of light-cured 4-META opaque resin. *Journal of Dental Restoration* 1990; 69: 849–851.