DOI: 10.36377/1683-2981-2020-18-1-15-20

Лабораторное обоснование эффективности предполимеризационного нагрева нанокомпозитного материала

Хабадзе З.С.
ФГАОУ ВО Российский университет дружбы народов (РУДН), Москва, Россия

Аннотация

Цель. *Оценить эффективность предполимеризационного нагрева композитных пломбировочных материалов.* ***Материалы и методы.*** *Для проведения исследования были использованы два композитных пломбировочных материала Enamel plus HRi ® дентин и эмаль. В ходе испытаний проводилось определение коэффициента теплового линейного расширения, температуры стеклования, модуля Юнга и глубины пенетрации, электронно-сканирующая микроскопия.* ***Результаты.*** *По результатам исследования была выявлена разница между нагретыми и не нагретыми образцами дентина по показателю модуля Юнга, а также изменения показателя глубины пенетрации у образцов исходной эмали и эмали после нагрева.* ***Выводы.*** *В ходе проведения работы было установлено, что материал, прошедший предварительную термическую обработку, заметно меньше деформируется под нагрузкой, чем материал, не обладающий термической предысторией.*

Ключевые слова: *пломбировочные материалы, композит, дентин, эмаль, коэффициент теплового линейного расширения, Модуль Юнга, термомеханический анализ.*

Для цитирования: *Хабадзе З.С. Лабораторное обоснование эффективности предполимеризационного нагрева нанокомпозитного материала. Эндодонтия today. 2020; 18(1):15-20. DOI: 10.36377/1683-2981-2020-18-1-15-20.*

Laboratory substantiation of the efficiency of nanocomposite material prepolymerization heating

Z.S. Khabadze
RUDN University, Moscow, Russia

Abstract

Aim. *To evaluate the effectiveness of prepolymerization heating of composite filling materials.* ***Materials and methods.*** *For the study, two composite filling materials Enamel plus HRi ® dentin and enamel were used. During the tests, the coefficient of linear thermal expansion, glass transition temperature, Young's modulus and penetration depth, electron scanning microscopy were determined.* ***Results.*** *According to the results of the study, the difference between heated and unheated dentin samples in terms of Young's modulus, as well as changes in the penetration depth in the samples of the original enamel and enamel after heating, was revealed.* ***Conclusions.*** *In the course of the work, it was found that the material that underwent preliminary heat treatment is much less deformed under load than the material that does not have a thermal history.*

Keywords: *filling materials, composite, dentin, enamel, coefficient of thermal linear expansion, Young's modulus, thermomechanical analysis.*

For citation: *Z.S. Khabadze. Laboratory substantiation of the efficiency of nanocomposite material prepolymerization heating. Endodontics today. 2020; 18(1):15-20. DOI: 10.36377/1683-2981-2020-18-1-15-20.*

ВВЕДЕНИЕ

Среди наиболее распространенных причин снижения прочности и качества прямых реставраций – недостаточное соединение компонентов композитного материала, то есть конверсия. Поэтому особый интерес для врачей стоматологов представляют методики, которые способствуют улучшению конверсии и механических свойств. На уровень конверсии будет иметь влияние скорость полимеризации. Одним из способов ускорения химических процессов является нагревание материала. Поэтому в последнее время активно исследуется методика предполимеризационного нагрева композитных материалов.

Положительное влияние предполимеризационного нагрева композитного материала отмечается во многих исследованиях. Так, в своих работах Адамчик А.А., Д.З. Мамедли и соавторы указывают на улучшение пластичности и текучести пломбировочного материала, что значительно облегчает процесс пломбирования.[1] [2] Tauböck T.T. , Tarle Z. и соавторы, а также Calheiros F.C. , Daronch M и соавторы в своих исследованиях отмечали уменьшение полимеризационного стресса при нагревании композитного материала, что способствует улучшению краевого прилегания пломбы.[3][4] D. Dionysopoulos, C. Papadopoulos и соавторы установили, что предварительное нагревание композитов до 55°C увеличивает их поверхностную микротвердость. [5] Существенное снижение деградации композитного материала после воздействия температуры отметили в своей публикации Jessika Calixto da SILVA , REGES Rogério Vieira и соавторы.[6]

Таким образом целью нашего исследования стало определение влияния предполимеризационного нагрева композитных пломбировочных материалов на их прочностные свойства.

Материалы и методы

Для проведения испытаний из композитного материала Enamel plus HRi ®дентин и эмаль были изготовлены образцы округлой формы диаметром 0,8 мм. Все образцы были разделены на 4 группы:

1. Искусственная эмаль без термообработки.
2. Искусственный дентин без термообработки.
3. Искуственная эмаль после термообработки при 55 °C.

4. Искусственный дентин после термообработки при 55 °С.

Два из четырех образцов были подвергнуты нагреванию в специальной печи до 55 °С перед УФ полимеризацией, другие два образца проходили испытания без предварительного нагрева.

Для оценки изменения свойств композитного материала были проведены следующие виды испытаний:

Определение коэффициентов теплового линейного расширения согласно ГОСТ 32618.2-2014 (ISO 11359-2:1999) Пластмассы. Термомеханический анализ (ТМА). Определение коэффициента линейного теплового расширения и температуры стеклования.

Оценка зависимости модуля Юнга от температуры при испытании на трехточечный изгиб.

Оценка зависимости глубины пенетрации от температуры согласно ГОСТ Р 56723-2015 (ИСО 11359-3:2002) Пластмассы. Термомеханический анализ (ТМА). Определение температуры пенетрации.

При проведении испытаний использовалось следующее оборудование: термоанализатор динамическо – механический модификации ДМА 242С с диапазоном измерений -160÷600 °С (погрешность измерений ± 1 °С), штангенциркуль ШЦ-70-0,05 с диапазоном измерений (0,03÷70) мм (погрешность измерений ± 0,03 мм).

Оценка коэффициента линейного температурного расширения исследуемых материалов проводилась в диапазоне температур от – 10С до + 80С, со скоростью нагрева 1К/мин. Образцы прошли несколько циклов нагрев-охлаждение после каждого из которых регистрировался коэффициент линейного расширения.

КЛТР отражает относительное приращение длины образца, вызванное повышением его температуры на один градус. Для испытаний используют термометрический анализ. Изменение размера испытуемого образца с помощью оборудования ТМА определяют, как функцию температуры, получая при этом ТМА кривую, из которой определяют коэффициент линейного теплового расширения и температуру стеклования.

Дифференциальный коэффициент линейного теплового расширения α, $K^{-1}(°C^{-1})$ при температуре Т вычисляют, используя ТМА кривую (рис. 1) по формуле:

$$\alpha = \frac{dL}{dT} \cdot \frac{1}{L_o}$$

где

L – длина испытуемого образца при температуре Т, мкм;

Т- температура испытания, *K (°C)*.

L_0- длина испытуемого образца при температуре 23°С, мкм;

Вычисление α проводят с точностью до $1 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ $(°C^{-1})$ отдельно для каждого испытуемого образца. За результат испытания принимают среднеарифметическое значение α для отдельных образцов, округленное до $1 \cdot 10^{-6} K^{-1}(°C^{-1})$.

В случае проявления стеклования испытуемого образца вычисляют коэффициент линейного теплового расширения до и после стеклования.

Средний коэффициент линейного теплового расширения $\bar{\alpha}$, $K^{-1}(°C^{-1})$ в установленном интервале температур T_1 и T_2 вычисляют, используя ТМА кривую (рис 2), по формуле:

$$\bar{\alpha} = \frac{\Delta L}{\Delta T} \cdot \frac{1}{L_o}$$

где

ΔL – изменение длины испытуемого образца в границах интервала температур, мкм;

$\Delta T = T_2 - T_1$ – приращение температуры от T_1 к T_2, *K (°C)*;

L_0 – длина испытуемого образца при температуре 23°С, мкм.

Выбирают два значения температуры и вычисляют ΔТ.

Определяют соответствующее изменение длины испытуемого образца ΔL, используя ТМА кривую.

Вычисляют значение $\bar{\alpha}$ для каждого испытуемого образца с точностью до $1 \cdot 10^{-6} K^{-1}(°C^{-1})$.

Вычисляют среднеарифметическое значение $\bar{\alpha}$ для отдельных образцов, округлив его до $1 \cdot 10^{-6} K^{-1}(°C^{-1})$.

В случае проявления стеклования испытуемого образца вычисляют средний коэффициент линейного теплового расширения до и после стеклования [7].

Оценка зависимости Модуля Юнга и деформаций под нагрузкой материала Дентин от температуры была произведена в режиме трехточечного изгиба. Образец, нагруженный по схеме трехточечного поперечного изгиба, подвергается нагреванию. Затем измеряется сила сопротивления образца в зависимости от температуры с дальнейшим построением термо-

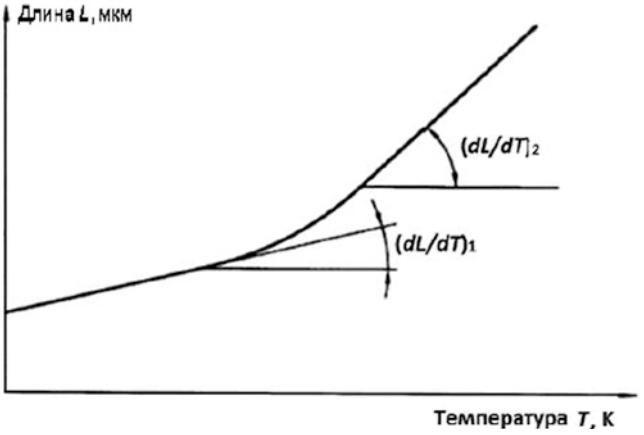

Рис. 1 – **Определение коэффициента линейного теплового расширения**

Fig. 1 – **Determination of linear thermal expansion coefficients**

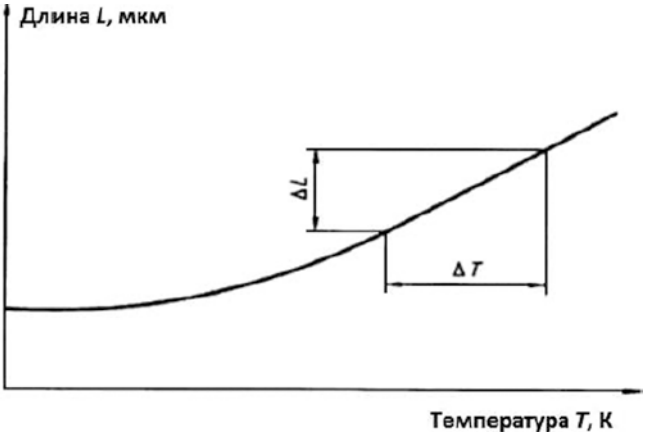

Рис. 2 – **Определение среднего коэффициента линейного теплового расширения $\bar{\alpha}$**

Fig. 2. **Determination of the average coefficient of linear thermal expansion $\bar{\alpha}$**

метрической кривой. Частота нагружения составляла 5Гц, общая механическая нагрузка составила 45 кг/м^2, амплитуда деформации 240 мкм.

Оценка зависимости модуля Юнга от температуры в режиме пенетрации была проведена в диапазоне температура от минус 20 до плюс 70°С со скоростью нагрева 1К/мин. Частота нагружения составляла 0,5Гц и 5Гц. Зависимости глубины пенетрации от температуры определялась с использованием индентора с наконечником диаметром 1 мм и усилием 10Н/мм^2 или 1024кг/м^2, что примерно равно усилию, возникающему при смыкании человеческих челюстей.

Все полученные данные были обработаны и представлены в виде таблиц и графиков.

Также с целью определения изменения микроструктуры композитного материала после предполимеризационного нагрева была проведена электронно-сканирующая микроскопия (ЭСМ) образцов без термической обработки и с термической предысторией.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Анализ полученных результатов выявил различия КЛТР между образцами, подвергшихся предварительной термической обработке и образцами без термической предыстории. После многократных циклов нагрев-охлаждение в исследуемом диапазоне температур, измеренные кривые «Физическая альфа» становятся более пологими. Участки с резким изменением КЛТР исчезают. (рис. 3, 4, 5, 6) Сравнение абсолютных показателей КЛТР материала Дентин и Эмаль говорит о том, что материал Дентин менее подвержен эффекту изменения размеров с нагревом, чем материал Эмаль.

Результаты оценки зависимости Модуля Юнга от температуры представлены на рисунках 7, 8. При сравнении показателей образцов «Искусственный дентин без термообработки» и «Искусственный дентин после термообработки при 55°С» было выявлено повышение данного показателя для второго образца на 15% при первом испытании. При повторном испытании различия в значениях Модуля Юнга не превышали 5%.

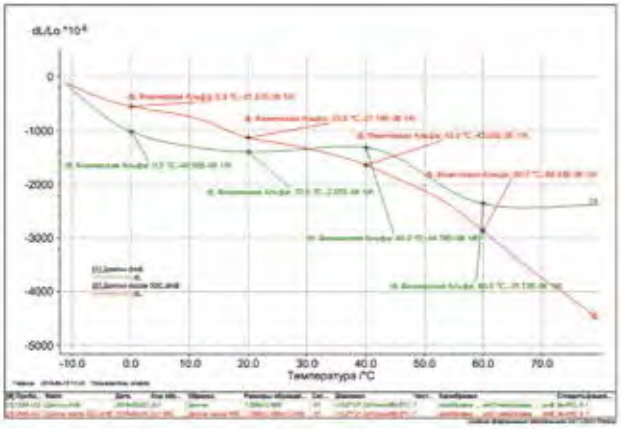

Рис. 3. **Коэффициент линейного температурного расширения материала Дентин исходного (зеленая линия) и после предварительного прогрева при 55°С (красная линия). Кривые «Физическая альфа» становятся более пологими.**

Fig. 3. **The coefficient of linear thermal expansion of the material Dentin source (green line) and after preliminary heating at 55 ° C (red line). The Physical Alpha curves become more gentle.**

Данные подтверждают вывод о протекании процессов релаксации и доотверждения с течением времени при циклическом нагревании и охлаждении. На графиках заметно резкое падение кривой «dL» при первом нагреве, и существенная стабилизация этого показа-

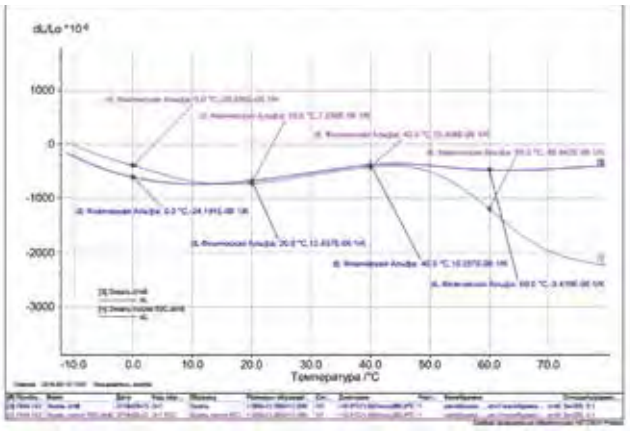

Рис. 4. **Коэффициент линейного температурного расширения материала Эмаль исходного (синяя линия) и после предварительного прогрева при 55°С (розовая линия). Области с резким изменением КЛТР исчезают, кривые становятся более плавными. Основные изменения наблюдаются в интервале температур 30-40 °С. Материал Эмаль характеризуется более значительными изменениями размеров при нагревании по сравнению с материалом Дентин.**

Fig. 4. **The coefficient of linear thermal expansion of the material Enamel source (blue line) and after preliminary heating at 55 ° C (pink line). Areas with a sharp change in the CTE are disappearing, the curves become smoother. The main changes are observed in the temperature range of 30-40 ° C. Enamel material is characterized by more significant dimensional changes during heating compared to Dentin.**

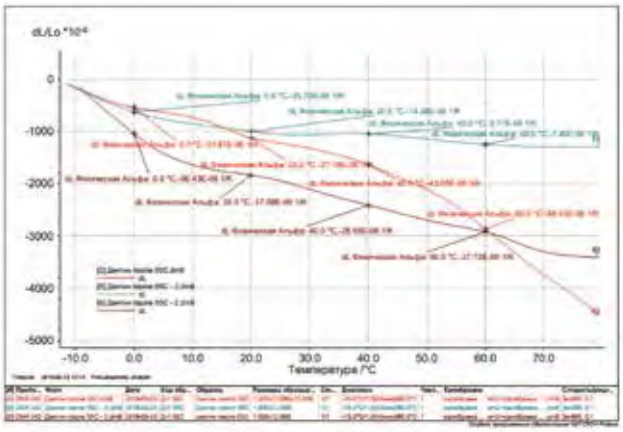

Рис. 5. **Коэффициент линейного температурного расширения материала Дентин после трех циклов нагрев-охлаждение. Значительные изменения модуля Юнга для образцов без термической истории не наблюдаются после нескольких циклов нагрев-охлаждение.**

Fig. 5. **The coefficient of linear thermal expansion of the dentin material after three heating-cooling cycles. Significant changes in the Young's modulus for samples without a thermal history are not observed after several heating-cooling cycles.**

теля при повторных испытаниях. Этот показатель отвечает за изменение прогиба образца при физическом нагружении. Очевидно, что при первичном нагружении образец склонен продавливаться и провисать под действием внешней механической нагрузки. Однако, после нескольких циклов нагрев-охлаждение этот эффект устраняется. При нагревании материала Дентин свыше 80°С отмечалось существенное падение модуля Юнга в образце

При сравнении показателя глубины пенетрации для образцов «Искусственная эмаль без термообработки» и «Искусственная эмаль после термообработки при 55°С» отмечалось снижение данного показателя для второго образца на 50% (рис. 9).

При проведении электронно-сканирующей микроскопии образцов, не подвергавшихся предварительной термической обработке, было выявлено наличие пор, размер частит варьировал в диапазоне 0,5 – 5 мкм. Общая пористость материала составила 15% от всего объема, отдельные поры достигали размера 5 мкм.

При исследовании структуры предварительно нагретых до полимеризации образцов выявлено уплотнение структуры материала, отмечаются отдельные изолированные поры размером до 2 мкм, объем общей пористости составил 5-7%.

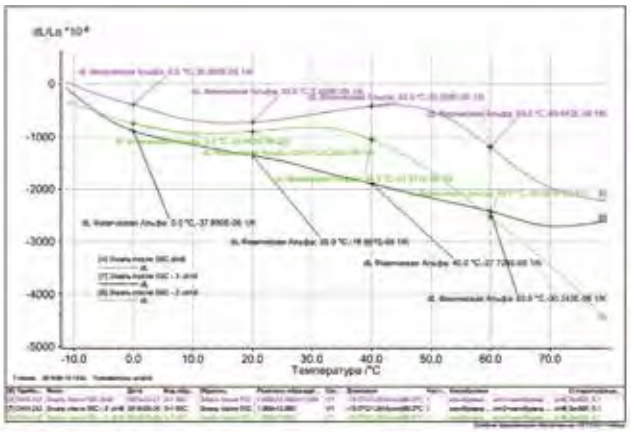

Рис. 6. **Коэффициент линейного температурного расширения материала Эмаль после трех циклов нагрев-охлаждение. Наблюдается увеличение модуля Юнга на 15% для образцов с предварительным предполимеризационным нагревом. При повторном тестировании различия в значениях модуля Юнга не превышают 5%. При нагревании материала дентина выше 80 ° С наблюдается значительное уменьшение модуля Юнга в образце. Полученные результаты свидетельствуют, что процессы релаксации и дополнительное лечение с течением времени при циклическом нагреве и охлаждении.**

Fig. 6. **The coefficient of linear thermal expansion of the material Enamel after three cycles of heating-cooling. A 15% increase in Young's modulus is observed for samples with preliminary prepolymerization heating. Upon repeated testing, the differences in the values of Young's modulus do not exceed 5%. When the dentin material is heated above 80 ° C, a significant decrease in the Young's modulus in the sample is observed. The results obtained indicate that relaxation processes and additional treatment over time during cyclic heating and cooling.**

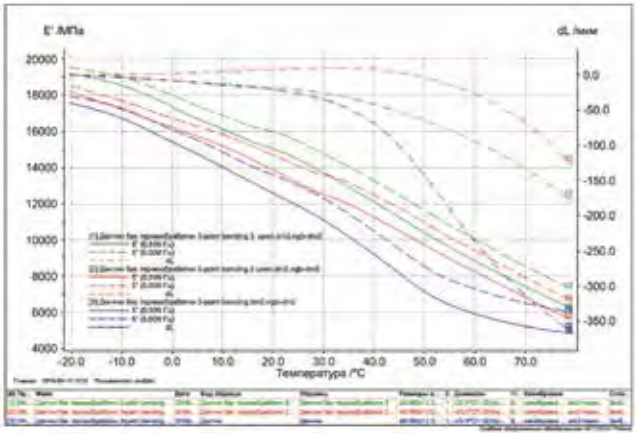

Рис. 7. **Зависимость модуля Юнга при испытании на трехточечный изгиб материала Дентин исходный. Три цикла нагрев-охлаждение.**

Fig. 7. **The dependence of the Young's modulus when tested for three-point bending of the original dentin material. Three heating-cooling cycles.**

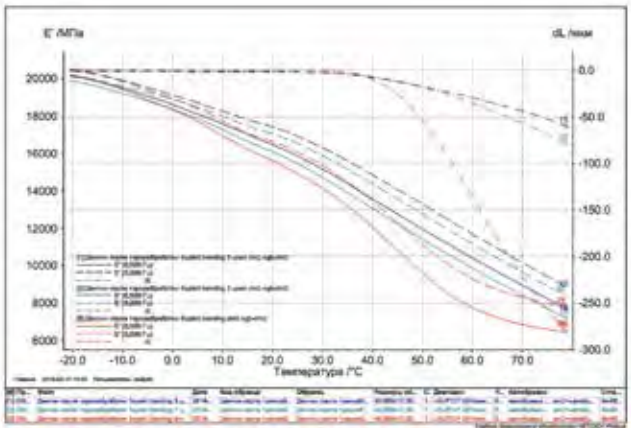

Рис. 8. **Зависимость модуля Юнга при испытании на трехточечный изгиб материала Дентин после предварительной термообработки при 55°С. Три цикла нагрев-охлаждение.**

Fig. 8. **The dependence of the Young's modulus when tested for three-point bending of the Dentin material after preliminary heat treatment at 55 ° C. Three heating-cooling cycles.**

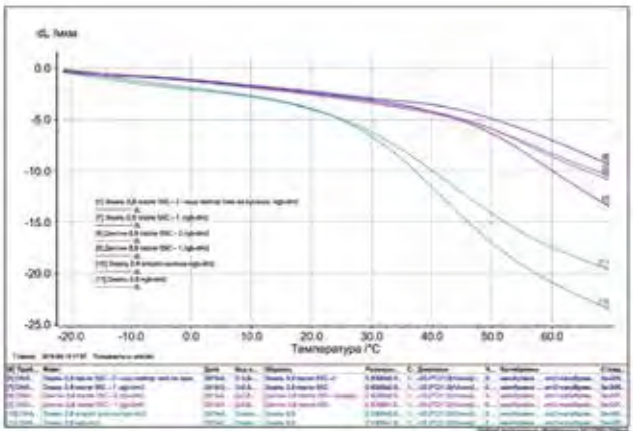

Рис. 9. **Зависимость глубины пенетрации от температуры для образцов Эмаль и Дентин.**

Fig. 9. **Dependence of penetration depth on temperature for enamel and dentin samples.**

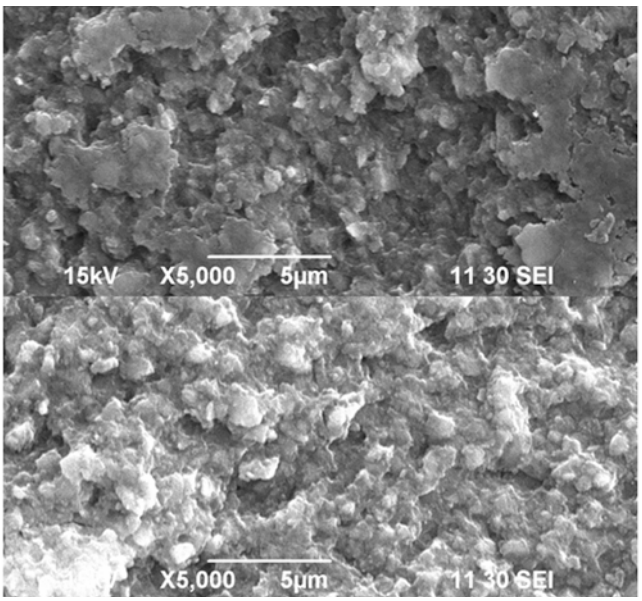

Рис. 10 **Сравнение результатов ЭСМ образца без термической предыстории (сверху) и прошедшего предполимеризационную термическую обработку (снизу): заметно очевидное увеличение яркости изображения у предварительно нагретого образца.**

Fig. 10 **Comparison of the results of an ESM of a sample without a thermal history (above) and undergoing pre-polymerization heat treatment (below): a noticeable increase in the image brightness of a preheated sample is noticeable.**

Электронно-сканирующие фотографии образцов с термической предысторией отличаются большей четкостью и яркостью изображения. (рис.10)

ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных исследований удалось обнаружить различия в физических свойствах среди образцов композитных материалов, прошедших предварительную термическую обработку, и не нагретых образцов.

Изменения на графике показателя коэффициента линейного температурного расширения после многократных циклов нагрев-охлаждение в виде исчезновения участков с резким изменением КЛТР свидетельствуют о том, что в материале завершаются процессы отверждения и релаксации напряжений, а термические и физико-механические свойства составов Дентин и Эмаль становятся более равномерными по объему материала. Однако следует заметить, что однократного термического прогрева до 55°С недостаточно для нормализации материала. Указанные процессы выравнивания КЛТР завершаются только после трех и более циклов нагрев-охлаждение.

В ходе испытаний было установлено, что для материала Дентин характерно меньшее изменение размера при нагреве по сравнению с материалом Эмаль. Это свидетельствует о том, что он лучше контактирует с тканями зуба и не подвергается угрозе отслоения при употреблении очень холодной или очень горячей пищи. Однако, что немало важно, сохраняется опасность образования микротрещин на границе перехода эмаль-дентин в следствие существенных различий показателя КЛТР этих материалов.

Результаты исследования зависимости Модуля Юнга от температуры подтверждают вывод о том, что физические свойства композитного материала значительно улучшаются после нагревания. Следует также отметить, что после нескольких циклов нагревание-охлаждение этот эффект устраняется. Это является достаточно важным моментом, потому что как правило врач использует одну тубу с материалом несколько раз. Это значит, что одна и та же порция композита будет подвергаться нескольким циклам нагрев-охлаждение, а это, исходя из полученных результатов, снижает положительное влияние предполимеризационной термообработки.

Несмотря на то, что термическая обработка композита положительно влияет на его свойства, следует учитывать температуру нагревания. Так излишнее нагревание снижает прочность материала и может вызвать необратимые деформации установленной пломбы под воздействием сильной нагрузки челюстей человека. Однако на практике такое представляется маловероятным, потому что при контакте с очень горячей пищей есть риск получения сильного ожога слизистых оболочек ротовой полости.

Результаты электронно-сканирующей микроскопии указывают на увеличение плотности образов, подвергшихся предполимеризационному нагреву, уменьшение пористости материала. По увеличению яркости изображения можно судить о близости частиц наполнителя и степени их отражения. Таким образом нагретый материал по данным ЭСМ имеет большую плотность, а, следовательно, меньшую шероховатость благодаря большей сглаженности дисперсной структуры матрицы в самом композите после конверсии композита от нагрева. Данные изменения имеют положительное влияние на качество и срок службы прямой реставрации.

ВЫВОДЫ

Из полученных данных видно, что материал, прошедший предварительную стадию термической обработки при 55°С, заметно меньше деформируется под нагрузкой, чем материал, не обладающий термической предысторией. Использование предварительно нагретого композитного материала не только облегчает его внесение в полость и распределение, но и увеличивает продолжительность службы реставрации. Немаловажно и то, что увеличивается способность материала противостоять нагрузке на сжатие. Предварительная температурная обработка в пять раз повышает стойкость материалов Дентин и Эмаль к деформации под нагрузкой, что позволяет сохранять форму пломбы при смыкании челюстей человека. Исходя из вышеуказанного нами был сделан вывод, что нагревание композитного материала является практичным и эффективным способом улучшения его свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адамчик А.А. Оценка полимеризации композита. Кубанский научный медицинский вестник. 2015. №1. 7-11 с.

2. Д.З. Мамедли, М.Т. Басек, А.И. Лупашко, М.А. Абайханова. Влияние предварительного нагревания на глубину полимеризации светоотверждаемых композитных материалов. Инженерный вестник Дона, №2 (2018) (электронный журнал 9 страниц)

REFERENCES

1. Adamchik A.A. Appraisal of composite''s polymerization. Kuban Scientific Medical Bulletin. 2015. No1. 7-1.

2. Mamedli D.Z., Basek M.T., Lupashko A.I., Abaihanova M.A. Effect of preheating of light-cured composite materials on the depth of polymerization. Injinerniy Vestnik Dona, No. 2 (2018) (electronic issue)

3. Tauböck TT, Tarle Z , Marovic D , Attin T.Pre-heating of high-viscosity bulk-fill resin composites: effects on shrinkage force and monomer conversion. J Dent. 2015 Nov;43(11):1358-64.

4. Calheiros FC 1 , Daronch M 2 , Rueggeberg FA 3 , Braga RR.Effect of temperature on composite polymerization stress and degree of conversion. Dent Mater. 2014 Jun;30(6):613-8

5. D. Dionysopoulos, C. Papadopoulos, E. Koliniotou-Koumpia. Effect of temperature, curing time, and filler composition on surface microhardness of composite resins. J Conserv Dent. 2015 Mar-Apr; 18(2). 114–118.

6. 6. Jessika Calixto da SILVA, REGES Rogério Vieira, Inara Carneiro Costa REGE, Carlos Alberto dos Santos Cruz, Luis Geraldo VAZ, Carlos ESTRELA, and Fabrizio Luscino Alves de Castro. Pre-heating mitigates composite degradation. J Appl Oral Sci. 2015 Nov-Dec; 23 (6): 571-579.

7. ГОСТ 32618.2-2014. Пластмассы. Термомеханический анализ (ТМА). Часть 2. Определение коэффициента линейного теплового расширения и температуры стеклования. -М.: Стандартинформ, 2014. -12 с.

3. Tauböck TT , Tarle Z , Marovic D , Attin T. Pre-heating of high-viscosity bulk-fill resin composites: effects on shrinkage force and monomer conversion. J Dent. 2015 Nov;43(11):1358-64.

4. Calheiros FC 1 , Daronch M 2 , Rueggeberg FA 3 , Braga RR/ Effect of temperature on composite polymerization stress and degree of conversion. Dent Mater. 2014 Jun;30(6):613-8

5. D. Dionysopoulos, C. Papadopoulos, E. Koliniotou-Koumpia. Effect of temperature, curing time, and filler composition on surface microhardness of composite resins. J Conserv Dent. 2015 Mar-Apr; 18(2): 114–118.

6. 6. Jessika Calixto da SILVA, REGES Rogério Vieira, Inara Carneiro Costa REGE, Carlos Alberto dos Santos Cruz, Luis Geraldo VAZ, Carlos ESTRELA, and Fabrizio Luscino Alves de Castro. Pre-heating mitigates composite degradation. J Appl Oral Sci. 2015 Nov-Dec; 23 (6): 571-579.

7. State All-Union standard 32618.2-2014. Plastics. Thermomechanical Analysis (TMA). Part 2. Determination of the coefficient of linear thermal expansion and glass transition temperature. M. Standartinform, 2014. -12 p.

Конфликт интересов:
Авторы декларируют отсутствие конфликта интересов /
Conflict of interests:
The authors declare no conflict of interests.

Получена / Received 20.12.2019
Принята / Accepted 25.02.2020

Координаты для связи с авторами /
Coordinates for communication with authors:
Хабадзе З. С. / Z. S. Khabadze
dr.zura@mail.ru
ORCID: 0000-0002-7257-5503