

Ocena połączenia materiałów kompozytowych zawierających hydroksyapatyt z twardymi tkankami zęba

Evaluation of the adhesive bonding of composite materials containing hydroxyapatite to hard dental tissues

Zofia Magdalena Kula¹, Witold Jakubowski², Beata Śmielak³, Hieronim Szymanowski⁴

¹ Zakład Technik Dentystycznych, Uniwersytet Medyczny w Łodzi
Kierownik: prof. dr hab. inż. Leszek Klimek

² Zakład Biofizyki, Politechnika Łódzka
Kierownik: prof. dr hab. Bogdan Walkowiak

³ Zakład Protetyki Stomatologicznej, Uniwersytet Medyczny w Łodzi
Kierownik: prof. dr hab. n. med. Beata Dejak

⁴ Zakład Inżynierii Powłok i Materiałów Niemetalowych, Politechnika Łódzka
Kierownik: dr hab. inż. Hieronim Szymanowski

HASŁA INDEKSOWE:

zębina, szkliwo, hydroksyapatyt, połączenie, kompozyt stomatologiczny

KEY WORDS:

dentine, enamel, hydroxyapatite, adhesive bond, dental composite material

Streszczenie

Wprowadzenie. Połączenie z żywicami kompozytowymi uzyskuje się poprzez wytrawienie szkliwa kwasem fosforowym. Adhezja żywic do wytrawionego szkliwa to wynik kapilarnej penetracji nieregularności powierzchni. Szybkość penetracji kapilarnej zależy od zwilżenia i lepkości uszczelnacza.

Cel pracy. Celem pracy jest przedstawienie jakości połączenia wypełnień stomatologicznych do twardych tkanek zęba.

Material i metody. W pracy użyto dwóch komercyjnych kompozytów stomatologicznych: kompozyt o konsystencji płynnej tzw. typ flow (Flow Art, firmy Arkona) oraz kompozyt hybrydowy z mikrowypełniaczem (Gradia Direct firmy GC) oraz 20 kompozytów eksperymentalnych. Kompozyt typu flow zawiera napelniacze mineralne, które stanowią około 60% jego składu kompozytu. Sieciowany jest światłem widzialnym

Summary

Introduction. The adhesion of composite resins is obtained by etching the enamel with phosphoric acid. It is the result of capillary penetration of surface irregularities. The rate of capillary penetration depends on the wetting and viscosity of the sealant.

Aim of the study. To present the quality of bond of dental fillings to hard dental tissues.

Material and methods. Commercial dental composites were used in the study: a liquid consistency the so-called flow type (Flow Art by Arkona) and hybrid composite with microfiller (Gradia Direct by GC) and twenty experimental composites. The flow-type composite contains mineral fillers, which constitute about 60% of its composition. It is cross-linked with visible light from the blue range (430-500 nm). The commercial composites have been modified with synthetic hydroxyapatite at different percentages:

z zakresu niebieskiego (430–500 nm). Materiał hybrydowy sieciowany jest również światłem widzialnym z zakresu niebieskiego (430–500 nm), a warstwę o grubości 2,5 mm naświetla się 20 sekund. Komercyjne kompozyty modyfikowano syntetycznym hydroksyapatytem o różnej zawartości procentowej: 2%, 5% oraz 8% wagowo. W pracy użyto dwa rodzaje proszku hydroksyapatytowego: komercyjnego o wielkości < 200 nm i syntetyzowanego o wielkości < 25 μm. W pracy wykorzystano zęby trzonowe i przedtrzonowe.

Wyniki. Połączenie szkliva z materiałem kompozytowym polega na połączeniu mechanicznym. W tym celu stosuje się wytrawianie kwasem fosforowym, który rozwija powierzchnię szkliva. Proces ten umożliwia wniknięcie żywic adhezyjnych w głąb szkliva powodując trwałe połączenie.

Wnioski. Analizując wszystkie otrzymane zdjęcia nie zauważono powstania szczeliny pomiędzy wypełnieniem stomatologicznym a zębem. Zauważalna jest natomiast warstwa, która została zidentyfikowana jako hybrydowa, którą wskazuje literatura. Przy większych powiększeniach obserwuje się tzw. mikrowypustki, które wskazują na połączenie materiału kompozytowego z twardymi tkankami zęba.

2%, 5% and 8% by weight. Two types of hydroxyapatite powder were used in the study: commercial <200 nm and synthesized <25 μm. Molars and premolars were used in the study.

Results. The adhesion of composite material to the enamel and composite material is a mechanical process. For this purpose, etching with phosphoric acid is used, which prepares the enamel surface. This process allows the adhesive resins to penetrate deep into the enamel, resulting in a permanent bond.

Conclusions. When analyzing the photographic material, no gap was found between the dental filling and the tooth. Noticeable is the layer that has been identified as hybrid, which is described in the literature. At higher magnifications, the so-called microspheres can be observed that indicate bonding of composite material to hard dental tissues.

Wstęp

Uzyskanie szczelnego połączenia (adhezji) pomiędzy twardymi tkankami zębów a wypełnieniem kompozytowym wpływa na trwałość wypełnienia stomatologicznego.¹ Adhezja to przyciąganie pomiędzy atomami i cząsteczkami na powierzchni kontaktu dwóch połączonych materiałów.^{2,3} Adhezję uzyskuje się poprzez wiązania chemiczne, działanie sił fizycznych lub połączenie mechaniczne.^{4,5} Chemiczna adhezja obejmuje wiązanie na poziomie atomowym lub molekularnym. Mechaniczna adhezja polega na zjawisku mechanicznego zaczepienia lub zakotwiczenia jednego materiału w nierównościach i porach powierzchni drugiego.^{6,7}

Połączenie z żywicami kompozytowymi uzyskuje się poprzez wytrawienie szkliva

kwasem fosforowym. Adhezja żywic do wytrawionego szkliva to wynik kapilarnej penetracji nieregularności powierzchni. Szybkość penetracji kapilarnej zależy od zwilżenia i lepkości uszczelnacza.⁸

Hydroksyapatyt (HAp) należy do grupy ortofosforanów, który jest związkem nieorganicznym wchodzącym w skład kości i zębów.⁹ Ze względu na pochodzenie można wyróżnić trzy rodzaje hydroksyapatytu: mineralogiczny, biologiczny i syntetyczny.¹⁰ Apatyty mineralogiczne występują w przyrodzie jako składniki skał metamorficznych i osadowych, często zwłaszcza w skałach pochodzenia wulkanicznego.¹¹ Apatyty biologiczne występują głównie w kościach, zębach i tkankach patologicznie zwapniałych, takich jak: kamienie nerkowe, pęcherzowe, moczowodowe, żółciowe,

migdałkowe.¹² Hydroksyapatyt można uzyskać poprzez syntezę. Skład chemiczny i struktura krystaliczna syntetycznego hydroksyapatytu są zbliżone do mineralnego składnika kości.¹³

Hydroksyapatyt posiada właściwości biogodne z tkankami ludzkimi w związku z tym stosowany jest w implantologii, stomatologii zachowawczej, profilaktyce stomatologicznej oraz endodoncji.^{14,15}

Zawartość hydroksyapatytu w wypełnieniu stomatologicznym ma za zadanie zmniejszyć nadwrażliwość zęba po leczeniu endodontycznym, zapobiegać próchnicy wtórnej oraz polepszać estetykę dotychczasowych wypełnień. Czasami obserwuje się wrażliwość pozabiegową zęba, a nawet bóle po założeniu materiału kompozytowego.¹⁶ Przyczyną ich mogą być naprężenia w materiale kompozytowym, przedostanie się mikroorganizmów (mikroprzeciek bakteryjny), toksyczne działanie materiału oraz przemieszczanie się płynu w kanalikach zębinowych.¹⁷ Dane literaturowe potwierdzają że nanocząsteczki fosforanu wapnia w kompozytach mogą remineralizować istniejące zmiany chorobowe oraz mogą hamować powstawanie próchnicy.¹⁸ W związku z tym zastosowanie hydroksyapatytu wydaje się uzasadnione.¹⁹ Do tej pory w celu zmniejszenia lub wyeliminowania toksycznego oddziaływania materiałów złożonych oraz systemów wiążących na miazgę stosowano podkłady izolujące na bazie wodorotlenku wapnia czy fosforanu wapnia. Kompozyty posiadające w swoim składzie HAp cechują się mniejszą tendencją do przebarwień, co zdecydowanie polepsza ich estetykę w ciągu długoletniego stosowania.²⁰

Material i metody

W pracy użyto dwóch komercyjnych kompozytów stomatologicznych: kompozyt o konsystencji płynnej tzw. typ flow (Flow Art. firmy Arkona) oraz kompozyt hybrydowy

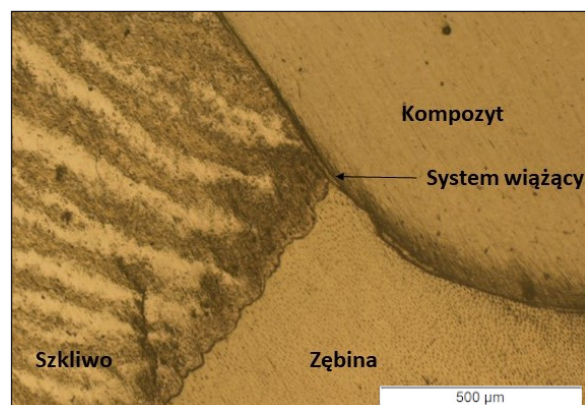
z mikrowypełniaczem (Gradia Direct firmy GC). Materiały te są stosowane w stomatologii zachowawczej. Na bazie kompozytu flow (Flow Art. firmy Arkona) oraz (Gradia Direct firmy GC) wykonano 20 próbek kompozytów eksperymentalnych, które dodatkowo zostały wzbogacone o hydroksyapatyt.

Kompozyt typu flow (Flow Art. firmy Arkona) zawiera napelniacze mineralne, które stanowią około 60% jego składu. Sieciowany jest światłem widzialnym z zakresu niebieskiego (430–500 nm). Czas naświetlania jest zależny od grubości nałożonej warstwy materiału. Dla 2mm warstwy materiału to czas 20 sekund, natomiast dla 2,5-3,0 mm to czas 30 sekund. Materiał hybrydowy (Gradia Direct firmy GC) sieciowany jest również światłem widzialnym z zakresu niebieskiego (430–500 nm), a warstwę o grubości 2,5 mm naświetla się 20 sekund.

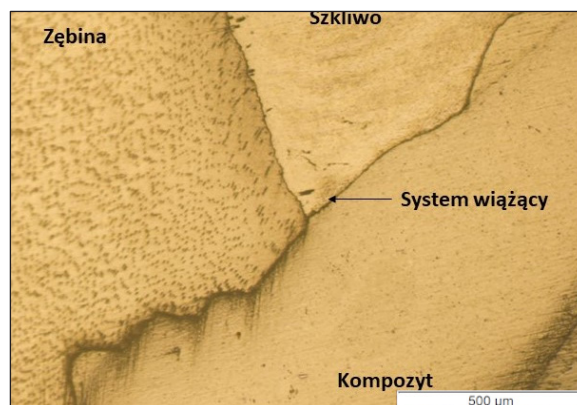
Komercyjne kompozyty (Flow Art. firmy Arkona oraz Gradia Direct firmy GC) modyfikowano syntetycznym hydroksyapatytem o różnej zawartości procentowej: 2%, oraz 5% wagowo. W pracy użyto dwa rodzaje proszku hydroksyapatytowego: komercyjnego o wielkości < 200 nm i syntetyzowanego o wielkości < 25µm. Proces mieszania materiałów przeprowadzono używając mieszadła Roti-Speed. Prędkość obrotów to 5000 obr/min. Do utwardzania obu materiałów użyto lampy polimeryzacyjnej o mocy 1200mW emitującej światło o długości fali 420-480 nm.

W pracy wykorzystano zęby trzonowe i przedtrzonowe. Po ekstrakcji zęby były oczyszczone i przechowywane w wodnym roztworze tymolu w obniżonej temperaturze ok. 8°C. Do preparacji powierzchni żującej zastosowano wiertła diamentowe.

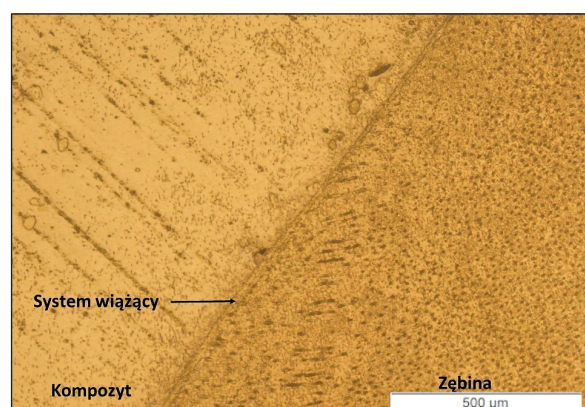
Po preparacji ubytku powierzchnia zęba została wytrawiona 36% kwasem ortofosforanowy przez 15 sekund. Po wytrawianiu, wypłukaniu kwasu i osuszeniu strumieniem powietrza naniesiono jednoskładnikowy system wiążący i spolimeryzowano zgodnie z zaleceniami



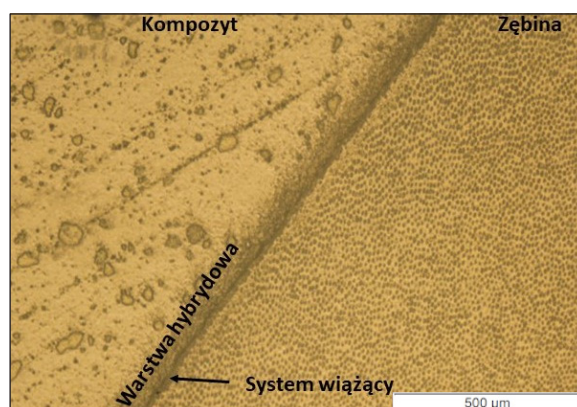
Ryc. 1. Powierzchnia połączenia materiału hybrydowego z twardymi tkankami zęba x5.



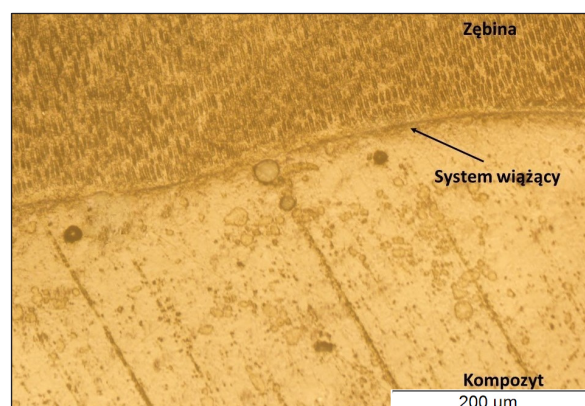
Ryc. 2. Powierzchnia połączenia kompozytu płynnego z twardymi tkankami zęba x5.



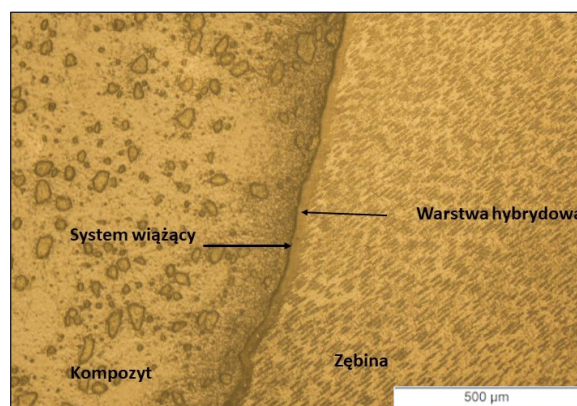
Ryc. 3. Powierzchnia połączenia materiału hybrydowego z zawartością 2% HAp x5.



Ryc. 4. Powierzchnia połączenia materiału płynnego z zawartością 2% HAp x5.



Ryc. 5. Powierzchnia połączenia materiału hybrydowego z zawartością 5% HAp x10.

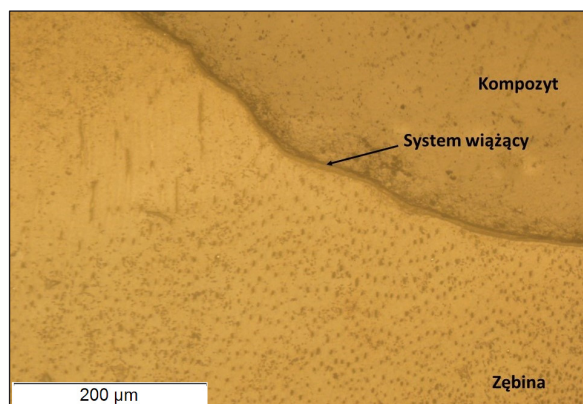


Ryc. 6. Powierzchnia połączenia materiału płynnego z zawartością 5% HAp x5.

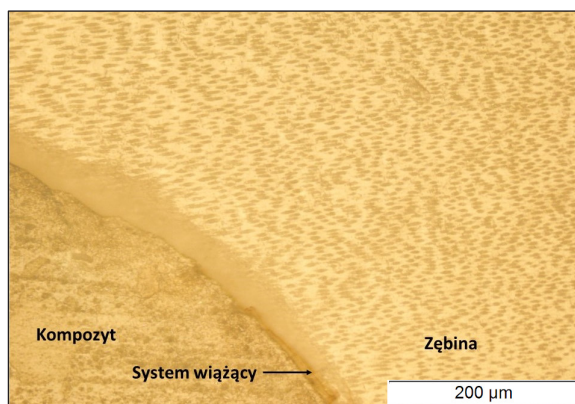
producenta (lampa halogenowa przez 20s). Następnie został nałożony kompozyt stomatologiczny i naświetlony lampą polimeryzacyjną. Warstwę materiału naświetlano przez 20 sekund. Po aplikacji materiału kompozytowego

zęby przecinano piłą diamentową w płaszczyźnie pionowej.

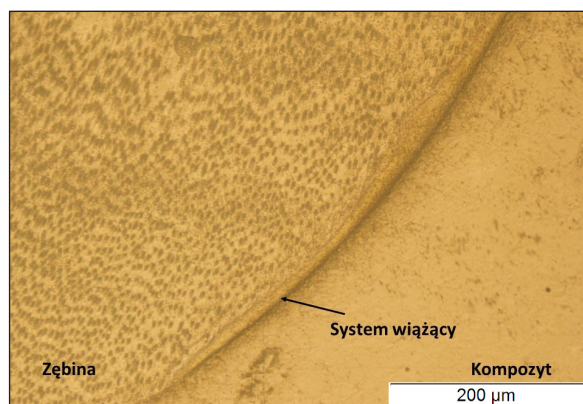
Przecięte kawałki zęba umieszczono w poli-merowych obręczach o średnicy 20mm i za-lane żywicą polimerową. Po utwardzeniu żywicy,



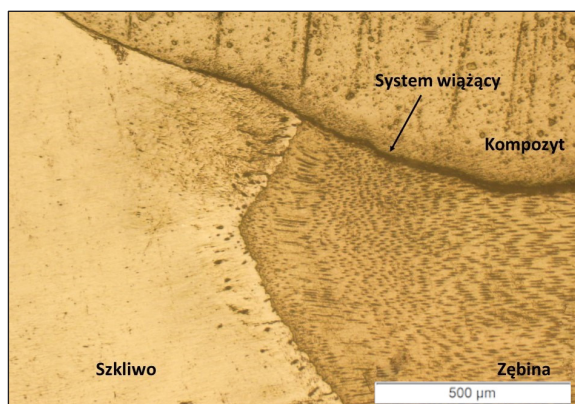
Ryc. 7. Powierzchnia połączenia materiału hybrydowego z zawartością 2% nHAp x10.



Ryc. 8. Powierzchnia połączenia materiału płynnego z zawartością 2% nHAp x10.



Ryc. 9. Powierzchnia połączenia materiału hybrydowego z zawartością 5% nHAp x10.



Ryc. 10. Powierzchnia połączenia materiału płynnego z zawartością 5% nHAp x5.

próbki szlifowano z zastosowaniem papierów ściernych o gradacji 800 oraz 1200, a następnie polerowano.

Powierzchnie przygotowanych próbek obserwowano przy użyciu mikroskopu optycznego Olympus GX 70 wyposażonego w kamerę DC90. Na otrzymanych zdjęciach zamieszczono podstawowe elementy połączenia kompozytowego z twardymi tkankami zęba (ryc. 1-10).

Wyniki

Połączenie szkliwa z materiałem kompozytowym polega na połączeniu mechanicznym. W tym celu stosuje się wytrawianie kwasem fosforowym, który rozwija powierzchnię szkliwa. Proces ten umożliwia wnikięcie żywic

adhezyjnych w głąb szkliwa powodując trwałe połączenie.

Podczas preparacji zębiny powstaje warstwa mazista, która powstaje w wyniku procesu preparacji zębiny.²¹ Zawiera wymieszane składniki m.in. hydroksyapatyt. Warstwę ta utrudnia wpłynięcie systemu wiążącego do kanalików zębinowych, dlatego rozpuszcza się ją również kwasem fosforowym.

Po nałożeniu systemu wiążącego na wytrawioną powierzchnię zębiny tworzy się prawdopodobnie tzw. warstwa hybrydowa.^{6,7} Widoczna jest na rycinach 8 i 9. Powstanie warstwy hybrydowej jest zapoczątkowaniem procesu penetracji do otwartych kanalików zębinowych.⁷ Dzięki temu procesowi powstają „makrowypustki”, które można zaobserwować

na rycinach 8 i 10. Zadaniem ich jest zapewnienie trwałego połączenia materiału kompozytowego z twardymi tkankami zęba. Grubość warstwy hybrydowej nie wpływa na jakość adhezji.^{6,7} Na przedstawionych zdjęciach widoczne są różnice w grubości warstwy hybrydowej.

Otrzymane zdjęcia pokazują, że warstwa systemu wiążącego jest znacznie cieńsza w obszarze szkliwa niż zębiny, co może być spowodowane większą trudnością wytrawienia szkliwa.

Na podstawie uzyskanych zdjęć z mikroskopu optycznego można stwierdzić, że proces aplikacji systemu wiążącego oraz światłoutwardzalnego kompozytu został przeprowadzony poprawnie dla wszystkich próbek.

Dyskusja

Istotną cechą połączenia wypełnienia stomatologicznego z tkankami zęba jest trwałość jego integracji z szkliwem i zębina. Przy ocenie trwałości pod uwagę są brane kryteria, tj.: odpowiednia retencja i szczelność brzeżna. Szczelina brzeżna widoczna jest w miejscu połączenia wypełnienia z tkankami zęba. Często powstaje skutek skurczu polimeryzacyjnego. Szczelina ta prowadzi do mikroprzecieku bakteryjnego. Zjawisko to polega na penetracji mikroorganizmów w głąb szczeliny i sprzyja powstaniu próchnicy wtórnej.^{22,23} Połączenie twardych tkanek zęba z wypełnieniem stomatologicznym osiąga się poprzez wiązanie chemiczne, fizyczne oraz mechaniczne. Szkliwo zęba najlepsze połączenie uzyskuje poprzez wiązanie mikromechaniczne łańcuchów żywicy do chropowatej powierzchni tej tkanki oraz w wyniku chelatacji z jonami wapnia lub grupami hydroksylowymi i fosforanowymi hydroksyapatytowej struktury szkliwa.⁶ W związku z tym ważne jest aby uzyskać chropowatą powierzchnię szkliwa. Osiąga się to w wyniku zastosowania systemu wiążącego. Skomplikowana struktura i skład zębiny wymaga dodatkowo usunięcia, tzw. „warstwy

mazistej”, która składa się głównie z hydroksyapatytu i zdenaturowanego kolagenu, tworzącej się na powierzchni zębiny podczas mechanicznego usuwania zainfekowanych tkanek.²²⁻²³ Badanie oceny połączenia wypełnień stomatologicznych z ludzkim zębem pokazują że proces aplikacji systemu wiążącego oraz wszystkich światłoutwardzalnych kompozytów został przeprowadzony poprawnie dla wszystkich próbek. Wskazują na to uzyskane zdjęcia z mikroskopu optycznego na których widoczne są zapłynięcia materiału wiążącego w strukturę zębiny (kanaliki zębinowe).

Podsumowanie

Analizując wszystkie otrzymane zdjęcia nie zauważono powstania szczeliny pomiędzy wypełnieniem stomatologicznym a zębem. Zauważalna jest natomiast warstwa, która została zidentyfikowana jako hybrydowa, którą wskazuje literatura. Przy większych powiększeniach obserwuje się tzw. mikrowypustki, które wskazują na połączenie materiału kompozytowego z twardymi tkankami zęba.

Piśmiennictwo

1. *Raszewski Z*: Mikroszczelina, Nowy gabinet stomatologiczny 2014; 2: 24-30.
2. *Carvalho RM, Manso AP, Geraldeli S*: Durability of bonds and clinical success of adhesive restorations. *Dent Mater* 2012; 28: 72-86.
3. *Mine A, De Munck J, Cardoso MV*: Effect of low-shrinking composite on the bonding effectiveness of two adhesives in occlusal Class-I cavities, *Dent Mater J* 2012; 3: 418-426.
4. *Eick D, Gwinnett AJ, Pashley DH, Robinson SJ*: Current concepts on adhesion to dentin, *Crit Rev Oral Biol Med* 1997; 8: 306-335.
5. *Özcan M, Dündar M, Erhan Çömlekoglu M*: Adhesion concepts in dentistry: tooth and ma-

- terial aspects, *J Adhes Sci Technol* 2012; 26: 2661-2681.
6. *Craig RG*: Materiały stomatologiczne, Elsevier Urban & Partner, Wrocław 2008.
 7. *Greig V, Craig*: Restorative dental materials, 13th edition, Filadelfia, Elsevier 2012.
 8. *Sokołowski J, Pacyk A*: Rola adhezji w połączeniu materiałów kompozytowych ze szkliwem zębów, *E-Dentico* 2005; 1: 6-15.
 9. *Wigłusz R*: Nano-hydroksyapatyty w zastosowaniach biomedycznych, *Postępy Farmacji* 2012; 1-2.
 10. *Knychalska-Karwan Z, Ślósarczyk A*: Hydroksyapatyt w stomatologii, Krakmedia, Kraków 1994.
 11. *Bolewski A, Budkiewicz M, Wyszomirski P*: Surowce ceramiczne, Wydawnictwa Geologiczne Warszawa 1991.
 12. *Elliott JC*: Mineral, Synthetic and biological carbonated apatites. In Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. Studies in inorganic chemistry. Eds.: Elsevier, London 1994; 191-301.
 13. *Zima A*: Wpływ dodatków modyfikujących na właściwości hydroksyapatytowych wielofunkcyjnych tworzyw implantacyjnych przeznaczonych na nośniki leków. Kraków 2007.
 14. *Elkassas D, Arafa A*: The innovative applications of therapeutic nanostructures in dentistry, *Nanomedicine* 2017 13(4): 1543-1562.
 15. *Subhashree Priyadarsini, Sumit Mukherjee, Monalisa Mishra*: Nanoparticles used in dentistry: A review. *J Oral Biol Craniofacial Res* 2018; 58-67.
 16. *Gonulol N, Ozer S, Sen Tunc E*: Water Sorption, Solubility, and Color Stability of Giomer Restoratives, *J Esthet Restor Dent* 2015; 27: 300-306.
 17. *Heath MR, Prinz JF*: Oral processing of foods and the sensory evaluation of texture, in: AJ Rosenthal (Ed.), *Food Texture: Measurement and Perception*, Gaithersburg 1999.
 18. *Zhang Ke, Ning Zhang*: Bioactive Dental Composites and Bonding Agents Having Remineralizing and Antibacterial Characteristics. *Dental Clinics of North America* 2017; 4: 669-687.
 19. *Chadda, Harshita, Satapathy Bhabani K, Patnaik Amar, Ray Alok R*: Mechanistic interpretations of fracture toughness and correlations to wear behavior of hydroxyapatite and silica/hydroxyapatite filled bis-GMA/TEGDMA micro/hybrid dental restorative composites, *Composites Part B: Engineering* 2017; 1: 132-146.
 20. *Malkiewicz K, Gładkowska M*: Zmiana kolorystyki materiałów złożonych pod wpływem barwników spożywczych, *Nowa Stomatologia* 2008; 3: 97-102.
 21. *Schimidseder J*: Stomatologia estetyczna, Wydawnictwo Czelej 2011.
 22. *Carvalho RM, Manso AP, Geraldeli S*: Durability of bonds and clinical success of adhesive restorations, *Dent Mater* 2012; 28(1): 72-86, 185.
 23. *Mine A, De Munck J, Cardoso MV*: Effect of low-shrinking composite on the bonding effectiveness of two adhesives in occlusal Class-I cavities, *Dent Mater J* 2012; 31(3): 418-426.
- Zaakceptowano do druku: 29.07.2020 r.
Adres autorów: 92-213 Łódź, ul. Pomorska 251.
© Zarząd Główny PTS 2020.