ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «КРАСНОЯРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ПРОФЕССОРА В.Ф. ВОЙНО-ЯСЕНЕЦКОГО»

МИНИСТЕРСТВА ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Кафедра-клиника стоматологии ИПО

Реферат: «Обзор современных композиционных материалов и адгезивных систем: физико-механические свойства, эстетические свойства, характеристика»

Выполнил: клинический ординатор 2-го года обучения

Специальность: стоматология общей практики

Калинина Е. Н.

Руководитель ординатуры: к.м.н., доцент Тарасова Н.В.

Красноярск 2018 г.

Основным препятствием для стабильного и долговременного соединения твердых тканей, и заместительного материала является полимеризационная усадка композитов, которая даже при идеальном соотношении матрицы и частиц наполнителя не опускается ниже 1%. Кроме усадки имеется ряд существенных проблем, которые выявляются в процессе работы с композитами, а именно: избыточная клейкость материалов к инструменту, трудность формирования апроксимальных контактных поверхностей и контактных пунктов, неустойчивость формы при моделировании композитом в условиях полости рта. Различные фирмы-изготовители пытаются устранить эти недостатки путем изменения состава и соотношения компонентов этих пломбировочных материалов. В первую очередь модернизации подвергаются матричные системы. Матрицы представляют собой смесь мономеров с различными добавками: инициаторы, коинициаторы и стабилизаторы. Только сочетание различных мономеров и добавок дает возможность придать отвержденному материалу желаемые механические и химические свойства. Типичный современный композит содержит следующие мономеры: UDMA, Bis-GMA, TEGDMA и тетрафункциональные мономеры.

UDMA относится к новым длинноцепочечным мономерам, которые входят в современные композиты в большом количестве. Это химическое соединение имеет относительно высокий молекулярный вес и, вследствие своей длинноцепочечной структуры, оказывает положительное влияние на столь важный параметр, как прочность на изгиб. Материалы на основе UDMA являются относительно цветостабильными и впитывают незначительное количество воды.

Bis-GMA представляет собой тягучий мономер с высокой вязкостью, имеющий большое влияние на качество соединения полимерной матрицы и частиц наполнителя.

TEGDMA служит растворителем, уменьшающим вязкость смеси мономеров и облегчающим образование полимерной сети. Этот мономер улучшает физико-химические свойства, повышает резистентность к износу отвержденного композита.

В то время как все вышеназванные мономеры являются бифункциональными, то есть носителями двух реактивных двойных связей, применяются также тетрафункциональные мономеры. Посредством введения чистых бифункциональных молекул образуется сеть, которая имеет более или менее плотные ячейки в зависимости от вида и смеси применяемых мономеров. Мономерные смеси с дополнительной добавкой тетрафункциональных молекул могут целенаправленно увеличивать плотность ячеек образованной полимерной сети, что позитивно сказывается на механических свойствах. Важным является достижение взвешенного соотношения бифункциональных и тетрафункциональных молекул. Во многих современных композитах полностью отказались от применения монофункциональных молекул. Все это в конечном итоге позитивно сказывается на показателях усадки.

На протяжении многих лет основным инициатором, используемым в фотополимеризующихся материалах, является камфорохинон. Принципиальным является оптимальное соотношение массы композита и количества фотоинициатора, так как его недостаток приводит к неполной полимеризации, а избыток — к преждевременному отверждению от естественного и искусственного освещения. Необходимо учитывать опаковость материала, то есть при полимеризации темных цветов степень полимеризации уменьшается.

Ненаполненные полимерные системы имеют низкие показатели прочности, которые при испытании на изгиб в трех точках лежат в области между 60 и 80 MPa. Посредством добавления неорганических наполнителей можно увеличить показатели прочности. При этом, как правило, в состав современных композитов вводятся фракционированные наполнители с различным размером частиц, с целью максимального заполнения мономерной смеси частицами наполнителя. Этим достигается минимальная усадка, так как неорганические частицы имеют определенный и неизменяющийся объем. Общее содержание частиц наполнителя в некоторых материалах достигает 80 весовых и 60

объемных процентов. Чаще используется двухфракционное или бимодальное распределение частиц, что позволяет увеличивать пакуемую плотность современных пломбировочных материалов. Исследования в этом направлении привели к созданию конденсируемых композитов, которые вследствие своей прочности предназначены прежде всего для жевательных зубов. Эти материалы показали хорошую клиническую эффективность в течение периода наблюдения в один год.

В целом, тенденция развития систем наполнителей направлена в сторону уменьшения размеров частиц. Последние открытия в области нанотехнологий позволили получить сверхмалые частицы наполнителей размером <1 μm. Стандартным методом получения частиц наполнителя является измельчение в специальной мельнице. Минимальный размер частиц, получаемый при таком методе измельчения, составляет 0,5 μm. Получаемые частицы представляют собой осколки всевозможных форм, существенно отличающиеся по объему. Для получения наночастиц используются принципиально отличные технологии: золь-гель химический процесс, при котором частицы наполнителя выращиваются до определенного размера в высококонцентрированном растворе, и пламенный пиролитический процесс. Получаемые наночастицы отличаются строгой идентичностью и, как правило, имеют сферическую форму. В большом объеме они обладают нетипичными для наполнителей свойствами, больше приближаясь к жидкостям. При увеличении количества наночастиц вязкость материала уменьшается. Частицы такого размера создают огромную площадь поверхности и соответственно обладают высокой поверхностной энергией, что создает определенные трудности при их соединении с матричными системами.

Примерами представленных на рынке нанокомпозитов являются высокоэстетичный композит для реставрации фронтальных зубов — Filtek Supreme (3M ESPE), композит с упрощенным выбором цвета — Ceram X (Dentsply) и универсальный материал — Grandio (VOCO).

Частицы SiO μm $_2$ могут располагаться как одиночно — "наномеры", так и входить в состав конгломератов — "нанокластеры". Размер наномеров составляет 20-75 nm, нанокластеры в диаметре — около 1 μm. Последние во многом ведут себя как отдельные микрочастицы, оказывая влияние на физико-химические свойства материала, повышают вязкость и, следовательно, вызывают необходимость применения большего количества низковязких мономеров. Это, в свою очередь, отрицательно сказывается на цветостабильности композитов. Нанокластеры также ухудшают прочностные характеристики и поверхностную твердость полимеризованного материала.

В концепцию создания материала Grandio заложен другой принцип: используется как обычный наполнитель с размером частиц порядка 1 μm, так и нанонаполнитель с размерами 20-60 nm. Первый выполняет функцию каркаса и придает материалу необходимую консистенцию и опаковость. Наночастицы заполняют свободные промежутки между микрочастицами, что позволяет провести максимальное пространственное наполнение, соответственно уменьшить количество полимерной матрицы и довести общий объем наполнителя до 87 вес. %. Такой состав приводит к снижению усадки до 1,5%, улучшению устойчивости к абразии и поверхностной твердости. Важным параметром, оказывающим влияние на физико-химические свойства композитов, является качество соединения частиц наполнителя с полимерной матрицей. Зона соединения этих компонентов подвержена в полости рта как механическим, так и гидролитическим воздействиям.

Практически все современные наполнители подвергаются различного рода обработке для улучшения качества их соединения с полимером. Прежде всего, это так называемая силанизация. Широко используемым силаном является триметилсилоксан. Другим направлением предварительной подготовки частиц наполнителя является обработка, приводящая к увеличению поверхности сцепления. С этой целью были разработаны порозные наполнители. Каждое зерно наполнителя имеет миллионы взаимосвязанных пор.

После смешивания с жидкостью мономера все поры с помощью специального метода заполняются этим мономером до полного вытеснения воздуха. На пограничной поверхности между смесью мономеров и порозными тельцами наполнителя происходит более сильное преломление света, которое приводит к более выраженной опаковости некоторых пломбировочных материалов (Solitaire-2). Микроморфологическая структура порозных частиц наполнителя позитивно влияет на три важных параметра: способность к конденсации под действием внешней нагрузки, сохранение формы при аппликации в условиях повышенной температуры в полости рта и абразивные свойства. Улучшение абразивных свойств объясняется тем, что пропитанные мономером частицы наполнителя, находящиеся в прямом контакте с антагонистами, под действием абразии образуют гладкую поверхность.

В последние годы на стоматологическом рынке нашел широкое применение новый вид пломбировочных материалов, так называемые текучие композиты (flowable). Они отличаются улучшенной адаптацией к твердым тканям зуба и повышенной эластичностью затвердевшего материала. Текучие композиты легко проникают в микрошероховатости и неровности поверхности твердых тканей зуба, что особенно важно при пломбировании глубоких полостей 1 и 2 классов, когда адаптация обычного композита затруднена. Физико-химические свойства уже отвержденного материала позволяют ему компенсировать напряжение, возникающее как при полимеризации последующих слоев обычного композита, так и напряжений, возникающих в реставрации при жевательных нагрузках. Предлагаются текучие композиты, которые по указаниям изготовителя могут использоваться без адгезивных посредников для герметизации фиссур (Ultraseal® XT Plus). Это позволяет предположить, что и другие текучие композиты могут использоваться как бондинговые агенты. Текучие композиты, содержащие частицы наполнителя, гораздо устойчивее, чем ненаполненные адгезивы. Их применение для прямой пломбировочной терапии позволило бы получить многообещающие преимущества. Было установлено, что Ultraseal® XT Plus при использовании в качестве адгезивного посредника показал результаты, сравнимые с обычным бондингом. При использовании текучего композита Revolution® вместо бонда, показатели адгезии к эмали снижаются. На основании имеющихся данных о текучести вышеназванных материалов (текучесть Ultraseal® XT Plus равна 534 мм^2/30 сек при давлении 0,5 MPa; текучесть Revolution® — 243 мм^2/30 сек при давлении 0,5 MP1) можно предположить, что более тягучий материал Revolution® труднее проникает в микропорозности протравленной эмали, несмотря на то что содержание частиц наполнителя в обоих композитах одинаково. Пенетрация жидкости в узкие капилляры, какими являются микропоры протравленной эмали, зависит от вязкости и свободной поверхностной энергии жидкости. По данным E. Asmussen (1977), объем и глубина этой пенетрации в протравленную эмаль уменьшается с увеличением вязкости незначительно.

Микроморфологические исследования показывают, что состав наполнителя Revolution® по сравнению с Ultraseal® XT Plus кажется не таким уж хорошим для создания достаточной адгезии с эмалью. Исключается использование низковязких композитов в областях, подверженных значительным нагрузкам вследствие их недостаточной прочности. По причине значительной полимеризационной усадки является неприемлемым внесение большого объема текучего композита. Особенно высоких значений достигает полимеризационное напряжение в первые и последние 10 секунд светового отверждения.

Быстрая эволюция в области разработки композитных пломбировочных материалов привела к появлению на рынке большого количества новых продуктов, отличающихся по составу и правилам применения. Это создает определенные трудности для практикующих стоматологов, заставляет вносить постоянные корректировки в работе и лишает врачей уверенности в результатах своей работы.

Первым успехом, положившим начало применения адгезивной техники, было открытие метода кислотной обработки эмали. Травление 30-40% ортофосфорной кислотой создает идеальную морфологию поверхности для микромеханического закрепления полимерных

материалов. Различная растворимость эмалевых призм в центре и на периферии создает идеальную структуру, которая, заполняясь адгезивом, обеспечивает тесное сцепление с эмалью зуба. На начальном этапе дентинные области полости до протравливания покрывались подкладочным материалом, защищающим дентин-пульповый комплекс от раздражителей. При таком подходе ретенция пломбы была ограничена только краями эмали. Чтобы использовать всю поверхность полости для фиксации композита, необходимо добиться также сцепления с поверхностью дентина. Эволюция методов обработки дентина лежит в основе систематизации адгезивных посредников. Существует два основных варианта классификации адгезивных систем:

• по поколениям;

• по количеству этапов в работе и взаимодействию с дентином (по типам).

Классификация адгезивов по поколениям отражает процесс развития так называемой "техники тотального протравливания" с отдельным этапом кислотной обработки. Самопротравливающие системы не вписываются в эту модель. На этом основании в последнее время все больше используется другой вариант классификации, предложенный на 2-ом международном стоматологическом ESPE-симпозиуме в Филадельфии в мае 2000 года. В основу этого варианта положено число рабочих этапов и вид взаимодействия адгезива с дентином.

Первые два поколения дентинных адгезивов так и не достигли потенциала, необходимого для клинического применения. В то время как в первом поколении предусматривалось удаление смазанного слоя, в рамках второго поколения следовало прикрепление к нему. Адгезивы первого поколения имели очень низкие показатели адгезии, не превышавшие 3-5 MPa. Несмотря на хорошую инфильтрацию смазанного слоя адгезивами второго поколения, лимитирующим адгезию фактором явилась нестабильная связь между этим слоем и подлежащим дентином. Первые успехи были получены при применении адгезивов третьего поколения, которые предусматривали несколько другой порядок действий. Эмалевые края полости обрабатываются 30-40% ортофосфорной кислотой без вовлечения дентина в этот процесс. Далее с помощью так называемого "Condi-Primer", самопротравливающего раствора праймера с добавкой слабой кислоты (например, 1-4% малеиновой кислоты), производится растворение смазанного слоя и, кроме этого, деминерализация поверхностного слоя дентина.

Содержащиеся в праймере амфифильные молекулы гидроксиметилакрилата (HEMA) или TEGDMA импрегнируют волокна коллагена и готовят поверхность дентина для соединения со смолой бонда. Как правило, праймер только слабо раздувается, чтобы испарить содержащийся в нем растворитель. Таким образом, растворенные составные части смазанного слоя включаются в зону соединения дентина и композита. Апплицированная смола бонда затекает в наноскопические пространства коллагеновой сети и создает смешанную зону между слоем деминерализованного дентина и ненаполненного матрикса. Эта зона называется гибридным слоем и является ключевым фактором для успешного бондинга дентина. Однако клиническое применение адгезивов третьего поколения в первоначальном варианте имеет один большой недостаток. Селективное травление зачастую тонких краев эмали не всегда осуществимо. Прежде всего, в маленьких полостях случается избыточное поступление кислоты на область дентина. Эта проблема разрешилась с появлением 4-го поколения адгезивов. По новой классификации их относят к 1 типу (3 клинических этапа: протравливание, прайминг, бондинг; смазанный слой удаляется). В этом случае проводится одновременное травление эмали и дентина (Total-Etching), поэтому нанесение кислотного агента значительно облегчается. Праймер имеет только лишь одно задание: с помощью амфифильных молекул "навести мост" между гидрофильным дентином и гидрофобными адгезивами. В отличие от действий в рамках третьего поколения адгезивов производится споласкивание после протравливания и, как следствие, элиминация всех растворенных составных частей дентина. Вследствие клинически необходимого высушивания эмали до появления

меловидно-опаковой протравленной поверхности, часто происходит чрезмерное оттягивание влаги с поверхности дентина (сети коллагена). Это грозит коллапсом этой зоны и существенно редуцирует возможность для пенетрации адгезивных посредников. В таком случае необходимо повторное увлажнение поверхности дентина, вызывающее разбухание коллабированной коллагеновой губки. По данным литературы, на сегодняшний день для адгезивов 4 поколения (1 типа) зарегистрированы самые высокие показатели адгезии. Характерным для всех описанных адгезивных систем является разделение праймера и бондингового агента. Разделение функциональных компонентов усложняет работу врача и зачастую может приводить к ошибкам. Так возникла потребность в создании адгезивных агентов, выполняющих функции пенетрации и сцепления одновременно. Эта идея была осуществлена с появлением адгезивов 2 типа с двумя клиническими этапами: протравливание и праймер+бонд. Немного позже на стоматологическом рынке появились адгезивы 3 типа также с двумя клиническими этапами, но принципиально отличным совмещением компонентов и функций: протравливание + праймер (самопротравливающий праймер) и бонд. В старой классификации все адгезивы 2-го и 3-го типов относятся к пятому поколению, так называемые "One-Bottls-Bonds". Однокомпонентные бондинговые системы используются как адгезивные посредники при реставрации любыми типами соответствующих материалов как на постоянных, так и на временных зубах. Необходимо отметить, что первые представители данного класса предназначались для компомеров Dyract^{E} - PSA (De Trey). Затем в незначительно модифицированной форме были представлены также и для композитов Primer & Bond TM 2.0. Компомер-адгезивы занимают несколько особое место. Они не содержат кислоты, которая могла бы воздействовать на эмаль, и оказывают действие только на дентин, где происходит модификация смазанного слоя. Чтобы достичь достаточной силы сцепления с эмалью, необходимо проведение дополнительного протравливания или аппликации самопротравливающего адгезива (например, Prompt L-Pop). Эти мероприятия рекомендуются также при работе с компомерами. Хотя в литературе постоянно сообщается о более низких результатах по сравнению с многокомпонентными системами, адгезивы 5 поколения вследствие их простого применения получают все большее распространение. Изготовителями зачастую рекомендуется многократная аппликация этих адгезивов, что в конечном итоге не приводит к сокращению времени лечения по сравнению с многокомпонентными адгезивными посредниками. Однако один только факт отсутствия опасности перепутать флаконы обеспечил успех однокомпонентных систем. В последнее время появились системы с еще более упрощенным применением. В новой классификации их относят к 4 типу (1 клинический шаг). В то же время единичные компоненты этих систем не могут храниться в одном флаконе вследствие их нестабильности. Смешивание компонентов проводят непосредственно перед аппликацией. Среди адгезивов данной группы имеются существенные различия.

Самопротравливающий праймер и бонд, например Clearfil SE Bond (Kuraray) и Etch&Prime 3.0 (Degussa), до момента аппликации находятся в отдельных флаконах и смешиваются непосредственно перед применением, либо наносятся последовательно. В адгезивной системе Prompt L-Pop (3M ESPE) все составные части находятся в особой патентованной одноразовой емкости (Ail-In-One) и замешиваются автоматически при активации перед употреблением. В последнее время появились адгезивные посредники 5 типа (7 поколения), являющиеся универсальными самопротравливающими адгезивами, представленные одним флаконом и, по утверждениям фирм-изготовителей, достаточным является однократная аппликация раствора на отпрепарированную поверхность твердых тканей зуба. На Российском рынке из этого класса материалов широко известен i Bond (Heraeus-Kulzer, Germany). Однако прочность соединения композитов с твердыми тканями, термомеханическая стабильность и проницаемость гибридного слоя при применении i Bond уступает адгезивным посредникам 4-6 поколений. Для однокомпонентных самопротравливающих адгезивов отмечено ухудшение конверсии мономеров внутри

дентинных канальцев, приводящее к излишней деминерализации окружающего дентина (Y. Wang, 2005). По показателям долговременной стабильности адгезии к твердым тканям многокомпонентные адгезивы 4 поколения с техникой тотального травления остаются "золотым стандартом" адгезивной терапии. Уровень гидролитической стабильности и скорость деградации в полости рта гибридного слоя, сформированного двухшаговыми самопротравливающими адгезивами, приближается к системам 4 поколения (J. De Munck et al., 2005).

Самопротравливающие адгезивные посредники типа Prompt L Pop ускоряют процесс бондинга за счет исключения этапа травления. Однако было выявлено, что однократная его аппликация позволяет достичь уровня адгезии только в 5 MPa. Для достижения приемлемого сцепления необходимо нанести несколько слоев адгезива. Необходимо отметить, что экономии времени в этом случае не происходит. По такому показателю, как чувствительность к методу, Prompt L Pop существенно уступает Syntac Classic, то есть пересушивание, слишком долгое травление, недостаточное время действия и другие ошибки в меньшей степени сказываются на качестве реставрации с многокомпонентными адгезивами по сравнению с упрощенными системами

В недавнем прошлом активно пропагандировалось введение в состав всех типов адгезивных посредников фтористых соединений. По последним данным, фториды, включенные в состав бондов, не оказывают существенного влияния на реминерализацию протравленной эмали и последующую стабильность бондинговой зоны. Кроме этого, фторсодержащие од-нокомпонентные адгезивы несовместимы с оксалатными десенситайзерами (C.K.Y. Yiu, 2005). Помимо фтористых соединений, в состав адгезивных посредников могут включаться антибактериальные добавки, которые позволяют уменьшить возникновение вторичного кариеса, особенно при пришеечных поражениях, где бактериальному фактору отводится особая роль (A. Kuramoto, 2005). Представителем этого типа материалов является самопротравливающий адгезив Clearfil Protect Bond (Kuraray). В состав адгезивов, особенно 5 поколения, часто вводят частицы наполнителя, которые рассматриваются как фактор, позволяющий получить более стабильную гибридную зону. При раздувании наполненного адгезива струей воздуха не происходит чрезмерного истончения создаваемого им слоя, что исключает возможность тотального ингибирования кислородом слоя адгезива. Это явление часто наблюдается при использовании однокомпонентных ненаполненных бондинговых систем. Однако отмечаются и отрицательные свойства наполненных адгезивов. Это, прежде всего, меньшая инфильтрирующая способность, так как частицы наполнителя имеют свойство конгломерироваться и частично блокировать пенетрацию в деминерализованную поверхность дентина.

Одной из важных областей использования адгезивных посредников последних поколений является лечение гиперчувствительности зубов. Даже однократная аппликация адгезивов 2 или 3 типа позволяет надежно блокировать гидродинамический механизм проведения болевого раздражения в оголенном дентине как непосредственно после нанесения, так и на период времени не менее 24 недель.

Таким образом, типизация адгезивных посредников по количеству рабочих этапов и варианту взаимодействия с дентином позволяет систематизировать все современные находящиеся на рынке продукты.

Список используемой литературы:

1. Консультант врача. Терапевтическая стоматология [Электронный ресурс]. - М.: ГЭОТАР-Медиа, 2009. - Режим доступа: http://krasgmu.vmede.ru/index.php?page[common]=elib&cat=&res_id=26350

2. Николаев, А. И. Практическая терапевтическая стоматология : учеб. пособие / А. И. Николаев, Л. М. Цепов. - 9-е изд., перераб. и доп. - М. : Медпресс-информ, 2010. - 928 с.

3. Максимовский Ю. М., Митронин А.В. Терапевтическая стоматология: рук. к практ. занятиям: учеб. пособие. - М.: ГЭОТАР-Медиа, 2011

4. Терапевтическая стоматология : учеб. для мед. вузов / ред. Е. В. Боровский. - М. : Мед. информ. агентство, 2011. - 840 с.

5. Терапевтическая стоматология [Электронный ресурс]: нац. рук./гл. ред. Л.А. Дмитриева,Ю.М. Максимовский.- 2-е изд., перераб. и доп.- М.: ГЭОТАР-Медиа,2015. - 888с.- Режим доступа: https://krasgmu.ru/index.php?page[common]=elib&cat=catalog&res_id=51240

6. Салова А.В., Рехачев В. М. Особенности эстетической реставрации в стоматологии: Практическое руководство. – СПб.: Человек ,2008.- 160 с.

7. Пропедевтическая стоматология: Учебник для медицинских вузов/ Под ред. Э.А.Базикяна. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008. – 768с.

8. Терапевтическая стоматология: учебник. В 3 ч. Ч. 1. Болезни зубов / ред. Е. А. Волков, О. О. Янушевич. - М. : ГЭОТАР-Медиа, 2015. - 168 с.

9. Царинский М. М. Терапевтическая стоматология : учебник - РнД : Феникс, 2008. -508 с

10. Максимовский Ю. М. Кариес зубов : учеб. пособие / Ю. М. Максимовский, Т.В. Ульянова, В. М. Гринин [и др.]. - М. : ГЭОТАР-Медиа, 2009. – 377 с.