

Сравнение деформационного поведения дентина человека с наполненным полимерным материалом на примере Filtek Ultimate A3B

Д. В. Зайцев, А. С. Ивашов, Ю. В. Мандра

Проведено сравнение деформационного поведения при сжатии и трехточечном изгибе дентина человека с нанонаполненным светоотверждаемым реставрационным материалом на основе полимера Filtek Ultimate A3B. Показано, что Filtek Ultimate A3B является более прочным, но менее деформируемым материалом при сжатии, по сравнению с дентином человека. При изгибе дентин оказался более прочным, но менее деформируемым материалом. Испытания на изгиб этих материалов соединенных вместе подтвердило полученные результаты. Деформационные свойства дентина и наполненных полимерных материалов при сжатии и изгибе сопоставимы, дентин более прочный при растяжении, но менее прочный при сжатии, чем модельный материал.

Ключевые слова: дентин, Filtek Ultimate A3B, деформация, прочность.

Comparison of deformation behavior of human dentin and light-activated restorative material based on filling polymer Filtek Ultimate A3B under compression and three-point bending is carried out. It has been shown that Filtek Ultimate A3B is more strong but less deformable than human dentin under compression. On the other hand, dentin is more strong and deformable under bending. Bend test of joined dentin and restorative materials confirm prior findings. Samples are stronger but are less deformable in case layer of Filtek Ultimate A3B below than in case layer of dentin below. Hence can conclude that deformation properties of dentin and filling polymer are comparable. Dentin is stronger under tension but less stronger under compression than Filtek Ultimate A3B.

Keywords: dentin, Filtek Ultimate A3B, deformation, strength.

Введение

На сегодняшний день одним из перспективных методов разработки и создания новых функциональных материалов является копирование микро-структуры биологических тканей, таких как раковин моллюсков, костей и зубов [1 – 3], уникальная микро-структура, которых создавалась на протяжении миллионов лет в процессе эволюции. По своему строению твердые ткани живых организмов являются иерархическими композиционными материалами, состоящими, как из органических, так и неорганических компонентов, причем максимальное количество структурных уровней в некоторых случаях может достигать 5 [4]. Изучение взаимосвязи между микро-структурой и их деформационным поведением позволит понять природу механизмов ответственных за необычные свойства этих природных материалов,

таких как небольшая масса, высокая прочность, сочетаемая с высокой упругостью и пластичностью [5 – 7].

Дентин человека — костная основа зуба, является примером таких материалов. Свойства которого позволяют ему функционировать в течение всего жизненного цикла под действием постоянных нагрузок, сжимающих в случае моляров и премоляров и растягивающих в случае резцов и клыков. Основу дентина составляет гидроксиапатит кальция (60%), расположенный в органической матрице (20%), доля воды (20%). У дентина можно выделить три структурных уровня: (1) наименьший, пучки коллагеновых волокон (диаметр 100 – 150 нм) усиленных гидроксиапатитом кальция (диаметр 10 – 50 нм), (2) скопления коллагеновых волокон, расположенных преимущественно перпендикулярно (3) дентинным каналам (диаметр 3 – 5 мкм), окруженных тонкой

высокоминерализованной оболочкой, по которым циркулирует дентинная жидкость [8–12].

Принято считать, что дентин является хрупкой, практически недеформируемой тканью, но при этом способной препятствовать росту трещин подобно пластичным материалам [13–16]. Однако, недавно было показано, что при сжатии дентин обладает одновременно высокой упругостью и пластичностью при прочности сопоставимой с прочностью низколегированной стали [17, 18]. Кроме того, его свойства сильно зависят от формы образца. Сильная зависимость механических свойств образца от его формы характерно для наполненных полимеров [19]. Действительно, в настоящее время, в стоматологии широкое применение получили реставрационные материалы на основе полимеров [20, 21]. Сравнение деформационного поведения этого класса пломбировочных материалов со свойствами дентина будет также интересно и для стоматологии. В качестве модельного материала был выбран универсальный светоотверждаемый композиционный материал — Filtek Ultimate A3B. Он состоит из смол (UDMA — уретан диметакрилат), наполненных (55,6 об.%) свободными частицами кремния (20 нм) и циркония (4–11 нм), и состоящих из них, цирконево-кремниевых кластеров (1–20 мкм) [22].

Цель настоящей работы — сравнение деформационного поведения дентина человека с пломбировочным материалом Filtek Ultimate A3B при сжатии и трехточечном изгибе.

Методика эксперимента

В работе были использованы 20 человеческих премоляров удаленных у взрослых пациентов (25–40 лет) по медицинским показаниям, но не содержащие видимых патологий и механических повреждений. Образцы дентина для испытаний были вырезаны из зубов по схемам, приведенным на

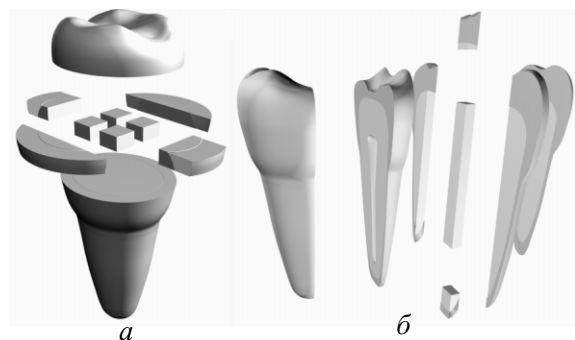


Рис. 1. Приготовления образцов для механических испытаний на: а — сжатие; б — трехточечный изгиб. Схемы распиловки зуба.

рис. 1. Для изготовления образцов из реставрационного материала, Filtek Ultimate A3B формовали в специально изготовленные формы с последующей конденсацией для исключения образования пор. После этого их отверждали при помощи лампы MegaLux в течение 30 с. Для удаления дефектного слоя на краях, образцы из дентина и Filtek Ultimate A3B обрабатывали на абразивных бумагах. Образцы для исследований имели форму параллелепипедов с размерами $2 \times 2 \times 1,3 \text{ мм}^3$ для сжатия и $12 \times 2 \times 0,8 \text{ мм}^3$ для изгиба. Также была изготовлена группа образцов дентина размером $12 \times 2,5 \times 0,7 \text{ мм}^3$ для испытания на изгиб дентина соединенного с реставрационным материалом. Рабочие поверхности образцов обрабатывали гелем ортофосфорной кислоты в течение 20 с для очистки дентинных каналов от продуктов полировки. После этого на них наносили адгезивную систему пятого поколения Adper Single Bond 2, 3M ESPE. Далее на образце моделировали “шапку” из Filtek Ultimate A3B, которую отверждали по методике описанной выше. Окончательно полученные образцы механически обрабатывали для придания им правильной геометрической формы с размерами $12 \times 1,75 \times 1,2 \text{ мм}^3$, толщина слоя дентина и реставрационного материала была одинакова. Каждая группа состояла из 10 образцов. Механические испытания на сжатие и трехточечный изгиб проводили на разрывной машине Shimadzu AG-X 50kN при комнатных условиях и с постоянной скоростью перемещения траверсы 0,1 мм/мин. Расстояние между опорами составляло 8 мм. Измерение линейных размеров образцов выполняли на микрометре. До и после испытания образцы аттестовывали на оптическом микроскопе при увеличении $\times 20$.

Результаты

Металлографическая аттестация образцов перед испытанием показала, что они не содержали значительных дефектов, а соединение образцов состоящих из двух материалов, было ровное, без неоднородностей. Деформационные кривые наиболее близкие к средним, полученные при испытании этих материалов на сжатие, приведены на рис. 2а. Испытания останавливали при снижении напряжения, что соответствовало появлению трещин в образцах. Образцы дентина содержали небольшое количество трещин, растущих от края образца, тогда как их количество в образцах Filtek Ultimate A3B было значительно больше, при этом, они часто распадались на крупные фрагменты. На деформационной кривой образцов дентина можно выделить три характерных участка (рис. 2а). Первый нелинейный

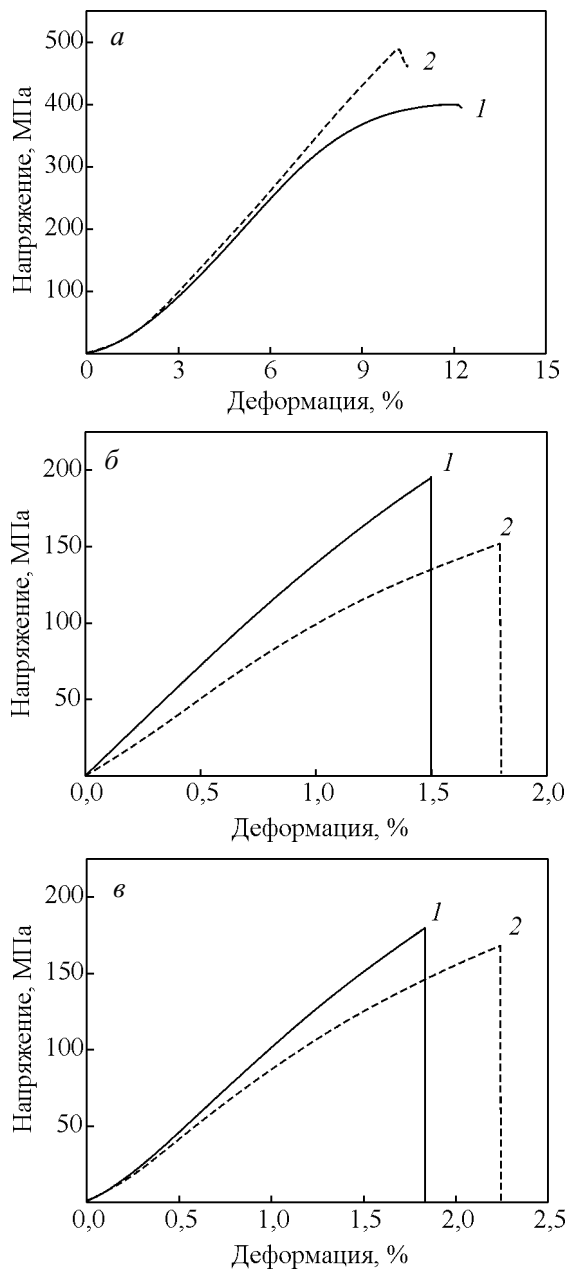


Рис. 2. Деформационные кривые: *a* — при испытаниях на сжатие, *б* — при испытаниях на изгиб: 1 — дентин; 2 — Filtek Ultimate A3B; *в* — образцов дентина соединенного с Filtek Ultimate: 1 — дентин снизу; 2 — дентин сверху.

начинался из начала координат и заканчивался при напряжении ~ 50 МПа и деформации $\sim 2\%$. Далее был линейный участок до ~ 300 МПа и $\sim 7\%$. Третий участок был снова нелинейным и заканчивался при ~ 400 МПа и $\sim 12\%$. На деформационной кривой для образцов Filtek Ultimate A3B наблюдали только два участка: нелинейный и линейный. Форма и длина первого участка совпадала с аналогичным участком на кривой

дентина. Вторым участком заканчивался при ~ 500 МПа и $\sim 10\%$. Наличие первого — нелинейного участка для обеих групп можно объяснить неплоскопараллельностью рабочих поверхностей образцов, что характерно при сжатии малогабаритных образцов [17]. По наклону второго участка были рассчитаны модули Юнга (E). Хотя большая величина деформации делает их значение условным и характеризует только наклон кривой на линейном участке. Максимальное напряжение при испытании — предел прочности образцов при сжатии ($\sigma_{\text{в}}$), а соответствующая ему деформация — полная деформация ϵ . Результаты испытаний приведены в табл. 1. Модули Юнга и полная деформация для этих материалов были одинаковы, но прочность Filtek Ultimate A3B была на $\sim 20\%$ выше по сравнению с образцами дентина.

Таблица 1

Механические характеристики дентина и Filtek Ultimate A3B при испытании на сжатие

№	Материал	E , ГПа	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	ϵ , %
1	Filtek Ultimate A3B	$5,07 \pm 0,19$	477 ± 16	$10,9 \pm 0,4$
2	Дентин	$5,46 \pm 0,35$	406 ± 25	$11,7 \pm 2,0$

Испытания на трехточечный изгиб образцов дентина и Filtek Ultimate A3B останавливали после разрушения образцов, что соответствовало резкому падению напряжения на деформационных кривых (рис. 2б). Разрушение образцов в обоих случаях происходило по линии приложения нагрузки. Поверхность излома дентина была неровной, что связано с его сложной морфологией, а у Filtek Ultimate A3B — плоской. Форма деформационных кривых образцов дентина и пломбирочного материала была одинакова (рис. 2б). На них можно выделить два участка: первый линейный начинался из нуля и заканчивался при ~ 120 МПа и $\sim 0,9\%$ для дентина, и ~ 80 МПа и $\sim 0,8\%$ для Filtek Ultimate A3B. Второй участок был нелинейным и заканчивался при ~ 190 МПа и $\sim 1,5\%$ и ~ 150 МПа и $\sim 1,8\%$, для дентина и модельного материала, соответственно. Результаты испытаний приведены в табл. 2. Дентин на $\sim 25\%$ более прочный, но на $\sim 15\%$ менее деформируемый, чем реставрационный материал. Модуль Юнга образцов дентина на $\sim 40\%$ выше, чем у Filtek Ultimate A3B.

Таблица 2

Механические характеристики дентина и Filtek Ultimate A3B при испытании на изгиб

№	Материал	E , ГПа	$\sigma_{\text{н}}$, МПа	ϵ , %
1	Filtek Ultimate A3B	$10,74 \pm 0,45$	153 ± 13	$1,8 \pm 0,2$
2	Дентин	$14,46 \pm 2,49$	195 ± 38	$1,5 \pm 0,1$

Таблица 3

Механические свойства дентина соединенного с Filtek Ultimate при различной ориентации образца

№	Материал	E , ГПа	$\sigma_{\text{н}}$, МПа	ϵ , %
1	Дентин снизу	10,86±0,28	174±13	1,8±0,2
2	Дентин сверху	10,22±0,77	168±13	2,1±0,2

Форма кривых образцов дентина соединенного с реставрационным материалом, при испытании на изгиб, в случае, когда слой дентина сверху и в случае, когда снизу, качественно не отличались (рис. 2в). Несмотря на разницу прочностных свойств этих материалов, во всех случаях разрушения по границе между ними не происходило, а образцы ломались по линии нагружения, причем оба слоя одновременно. На деформационных кривых можно было выделить три участка: первый — нелинейный, второй — линейный и третий — нелинейный. В обоих случаях величина первого участка была незначительной и вероятнее всего связана с техническими проблемами в процессе испытания. Второй участок заканчивался при ~120 МПа и ~1,2%, когда слой дентина был снизу и при ~80 МПа и ~0,9% — когда сверху. Третий участок был ограничен ~180 МПа и ~1,8%, и ~170 МПа и ~2,2%, соответственно. Результаты испытаний приведены в табл. 3. Существенной разницы в механических свойствах между этими группами образцов не обнаружено. Образец, в котором слой дентина расположен снизу более прочный, но менее деформируемый.

Обсуждение результатов

Линейная зависимость напряжения от деформации при сжатии и распад образцов Filtek Ultimate АЗВ на части после испытания, соответствует поведению хрупких материалов (рис. 2а). Однако этот материал перед разрушением деформируется на значительную величину (~11%), хотя, как известно, что хрупкие материалы практически недеформируемые ($\delta < 1\%$) [23]. Линейная зависимость деформационной кривой вплоть до разрушения позволяет сделать предположение, что все деформация реставрационного материала упругая [24]. Поэтому можно сделать вывод, что Filtek Ultimate АЗВ при сжатии ведет себя, как прочный и упругий материал с хрупким характером разрушения. В предыдущих работах [17, 25] было показано, что дентин способен, как к упругой, так и пластической деформации. Рост трещин в дентине эффективно подавляется и распада образца на части не происходит даже при деформациях ~50% [18]. Действи-

тельно в образце после испытания наблюдается лишь небольшое количество неопасных трещин. Следовательно, при сжатии дентин можно охарактеризовать, как упругий и пластичный материал с прочностью немного уступающей Filtek Ultimate АЗВ.

Деформационное поведение этих материалов при трехточечном изгибе качественно друг от друга не отличалось. Дентин оказался более прочным, но менее деформируемым, хотя при сжатии величина деформации этих материалов практически не отличалась. При этом дентин оказался более жестким материалом, чем Filtek Ultimate АЗВ, несмотря на то, что их модули Юнга были одинаковы при сжатии. Дентин, как и пломбирочный материал, разрушался по линии нагружения, без растрескивания, которое наблюдалось при его сжатии. Также для обоих материалов характерно сильное снижение прочности при изгибе по сравнению со сжатием. Высокая прочность при сжатии и низкая при изгибе свойственно горным породам [26]. Однако, дентин при сжатии в отличие от них и Filtek Ultimate АЗВ способен подавлять рост трещин подобно ГЦК-металлам, которые обладают высокой прочностью и пластичностью, но малой упругой деформацией (~0,1%) [27]. Чистые полимеры — упругие и пластичные, но имеют небольшую прочность [28]. Следовательно, дентин обладает уникальной комбинацией прочностных свойств.

Проведение испытания на растяжение дентина, связано с большими трудностями при изготовлении стандартных образцов. Испытание на изгиб образцов дентина соединенного с Filtek Ultimate АЗВ, позволило охарактеризовать поведение этого материала при растяжении. Известно, что при изгибе верхняя часть образца сжимается, а нижняя растягивается, тогда как плоскость пересечения этих слоев не

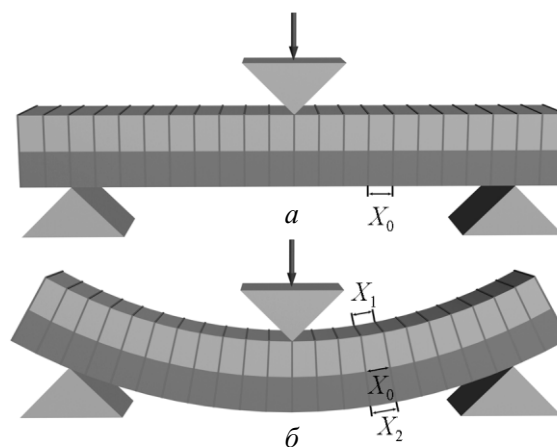


Рис. 3. Схематичное изображение испытания на трехточечный изгиб: а — исходное состояние; б — под нагрузкой.

деформируется и называется нейтральным слоем ($X_1 < X_0 < X_2$) (рис. 3). При этом толщина слоев не изменяется, поэтому слои не воздействуют друг на друга и испытывают только чистое растяжение или сжатие [29]. Прочность этих материалов при сжатии в два раза больше, чем напряжения при испытании. Поэтому разрушение происходит в нижнем слое, под действием растягивающих нагрузок. Образцы более прочные, но менее деформируемые, когда слой дентина расположен снизу (табл. 3). Следовательно, дентин при растяжении более прочный, но менее деформируемый, по сравнению с Filtek Ultimate A3B. Этот факт подтверждается результатами, полученными при испытании образцов этих материалов на изгиб.

Снижение сопротивления росту трещины при изгибе относительно сжатия, связано с практическим отсутствием расклинивающих напряжений при сжатии плоских пластичных образцов. Такое явление наблюдается при больших деформациях металлов под действием сдвига под давлением по методу Бриджмана. При этом деформация может достигать сотен процентов, а образец сохранять свою целостность [30]. Действительно ранее отмечалось снижение прочности образцов при увеличении отношения высоты образца к его ширине [18].

Механическое поведение дентина при сжатии и изгибе не имеет существенных отличий от поведения современных наполненных полимеров. Что делает их применение в качестве заменителя поврежденных твердых тканей зубов оправданным. Наиболее близко поведение этих материалов при сжатии. Кроме того, Filtek Ultimate A3B даже превосходит дентин по прочности. Однако дентин в отличие от модельного материала может подавлять рост трещин при сжатии, так как способен к пластической деформации. Разница в поведение при изгибе более существенная, но испытания этих материалов в соединении показало, что она не так значима, когда они эксплуатируются совместно. Несмотря на это дентин является природным материалом с уникальным набором механических свойств. Дальнейшее изучение его микроструктуры и свойств позволит понять механизмы ответственные за его поведение.

Заключение

Деформационное поведение дентина при сжатии и трехточечном изгибе не имеет существенных отличий от поведения наполненных полимерных материалов. Дентин по сравнению с Filtek Ultimate A3B менее прочный, но более деформируемый при сжатии и более прочный, но менее деформируемый

при растяжении. Однако в отличие от данного класса материалов, дентин обладает пластичностью при сжатии.

Работа была поддержана программой Уральского федерального университета развития кадрового потенциала (конкурс на проведение научных исследований молодыми учеными — кандидатами наук, УрФУ 2012).

Литература

1. Ji B., Gao H. Mechanical properties of nanostructure of biological materials. *J. Mech. Phys. Solids*, 2004, v. 52, p. 1963 – 1990.
2. Sen D., Buehler M.J. Atomistically-informed mesoscale model of deformation and failure of bioinspired hierarchical silica nanocomposites. *International Journal of Applied Mechanics*, 2010, v. 2, no. 4, p. 699 – 717.
3. Fratzl P., Weinkamer R. Nature's hierarchical materials. *Progr. Mater. Sci.*, 2007, v. 52, p. 1263 – 334.
4. Bechtle S., Ang S.F., Schneider G.A. On the mechanical properties of hierarchically structured biological materials. *Biomaterials*, 2010, v. 31, p. 6378 – 6385.
5. Chen P.Y., Lin A.Y.M., Stokes G.A., Seki Y., Bodde S.G., McKittrick J., et al. Structural biological materials. *JOM*, 2008, v. 60, p. 23 – 32.
6. Meyers M.A., Chen P.Y., Lin A.Y.M., Seki Y. Biological materials: structure and mechanical properties. *Progr. Mater. Sci.*, 2008, v. 53, p. 1 – 206.
7. Nikolov S., Petrov M., Lymperakis L., Friak M., Sachs C., Fabritius H., Raabe D., Neugebauer J. Revealing the design principles of high-performance biological composites using Ab initio and multiscale simulations: The example of lobster cuticle. *Adv. Mater.*, 2010, v. 22, p. 519 – 526.
8. Kinney J.H., Olivera J., Haupt D.L., Marshall G.W., Marshall S.J. The spatial arrangement of tubules in human dentin. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2001, v. 12, p. 743 – 751.
9. Pashley D.H. Dentin: a dynamic substrate: a review. *Scanning microscopy*, 1989, v. 3, p. 161 – 174.
10. Dechichi P., Moura C.C.M., Filho A.W.A., Biffi J.C.G. TEM analysis of the early mineralization process of mantle dentin. *Modern research and educational topics in microscopy*, 2007, p. 599 – 605.
11. Buehler M.J. Nature designs tough collagen: Explaining the nanostructure of collagen fibrils. *PNAS*, 2006, v. 103, no. 33, p. 12285 – 12290.
12. Habelitz S., Balooch M., Marshall S.J., Balooch G., Marshall G.W. In situ atomic force microscopy of partially demineralized human dentin collagen fibrils. *Journal of Structural Biology*, 2002, v. 138, p. 227 – 236.
13. Kinney J.H., Marshall S.J., Marshall G.W. The mechanical properties of human dentin: a critical review and re-evaluation of the dental literature. *Crit. Rev. Oral. Biol. Med.*, 2003, v. 14, no. 1, p. 13 – 29.
14. Waters N.E. Some mechanical and physical properties of teeth. *Symp. Soc. Exp. Biol.*, 1980, v. 34, p. 99 – 135.

15. Nalla R.K., Kinney J.H., Ritchie R.O. Effect of orientation on the in vitro fracture toughness of dentin: the role of toughening mechanisms. *Biomaterials*, 2003, v. 24, p. 3955 – 3968.
16. Krusic J.J., Nalla R.K., Kinney J.H., Ritchie R.O. Crack blunting, crack bridging and resistance-curve fracture mechanics in dentin: effect of hydration. *Biomaterials*, 2003, v. 24, p. 5209 – 5221.
17. Зайцев Д.В., Григорьев С.С., Антонова О.В., Панфилов П.Е. Деформация и разрушение человеческого дентина. *Деформация и разрушение материалов*, 2011, т. 6, с. 37 – 43.
18. Zaytsev D., Grigoriev S., Panfilov P. Deformation behavior of human dentin under uniaxial compression. *International Journal of Biomaterials*, 2012, v. 2012, Article ID 854539, 8 p.
19. Нарисава И. Прочность полимерных материалов. М.: Химия, 1987, 400 с.
20. Brunthaler A., Konig F., Lucas T., Sperr W., Schedle A. Longevity of direct resin composite restorations in posterior teeth. *Clin. Oral. Invest.*, 2003, v. 7, p. 63 – 70.
21. Gargna A.H., Lozano M.A.M., Vila J.C., Escribano A.B., Galve P.F. Composite resins. A review of the materials and clinical indications. *Med. Oral. Patol. Oral. Cir. Bucal.*, 2006, v. 11, p. 215-220.
22. Technical product profile Filtek™ Ultimate. Техническое описание от фирмы-производителя.
23. Нотт Дж. Ф. Основы механики разрушения. М.: Металлургия, 1978, 256 с.
24. Баргтнев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984, 280 с.
25. Zaytsev D., Grigoriev S., Panfilov P. Deformation behavior of root dentin under Sjogren's syndrome. *Materials Letters*, 2011, v. 65, p. 2435 – 2438.
26. Hudson J.A., Harrison J.P. Engineering rock mechanics an introduction to the principles. V. 1. Elsevier science Ltd., 2000, p. 444.
27. Золоторевский В.С. Механические свойства металлов. М.: Металлургия, 1983, 352 с.
28. Brydson J.A. *Plastics materials*. 7th ed. Butterworth-Heinemann. Oxford, 1999, 920 p.
29. Зозуля В.В., Мартыненко А.В., Лукин А.Н. Механика материалов. Харьков: Изд-во Национального университета внутренних дел, 2001, 404 с.
30. Panfilov P., Yermakov A., Antonova, O.V., Pilyugin, V.P. Plastic deformation of polycrystalline iridium at room temperature. *Platinum Metals Review*, 2009, v. 53, no. 3, p. 138 – 146.

Статья поступила в редакцию 4.06.2012 г.

Зайцев Дмитрий Викторович — Институт Естественных Наук, Уральский Федеральный Университет (г. Екатеринбург), кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник. Специалист в области механических испытаний, биоматериалов, металлов, полимеров. E-mail: Dmitry.Zaitsev@usu.ru.

Ивашов Александр Сергеевич — Уральская Государственная Медицинская Академия (г. Екатеринбург), соискатель кафедры пропедевтики и физиотерапии стоматологических заболеваний. Специалист в области стоматологического материаловедения. E-mail: Alexandr.Ivashov@gmail.com.

Мандра Юлия Владимировна — Уральская Государственная Медицинская Академия (г. Екатеринбург), доцент, доктор медицинских наук, заведующая кафедрой. Специалист в области эстетической стоматологии, лечения и профилактики повышенной стираемости зубов. E-mail: jmandra@mail.ru.