

Kompozitni materijali u stomatologiji

Privedio: Ivan Štefanac, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Composite materials in stomatology

Composite dental materials are being developed as a replacement for unsightly and potentially toxic dental amalgams. This article gives an informative overview of polymer matrix dental composites.

Uvod

Kompozitni materijali su umjetno proizvedeni višefazni materijali željene kombinacije najboljih svojstava konstitutivnih faza. Obično je jedna faza (matrica) kontinuirana i okružuje diskontinuirane (dispergirane) faze.¹ Kompozitni materijali primjenjuju se u raznim područjima života: avioindustriji, autoindustriji, brodogradnji, pri proizvodnji gumenih pneumatika, u medicini i dr.

Kompozitni materijali primjenu su našli i u restaurativnoj stomatologiji. To je grana stomatologije koja se bavi složenim intervencijama na oboljeloj ili traumatski oštećenoj pulpi zuba (najčešće je riječ o karijesu). Laički, restaurativna stomatologija bavi se nadogradnjom zubi radi obnavljanja funkcije žvakanja ili u estetske svrhe.

Prvi materijali koji su se upotrebljavali u restaurativnoj stomatologiji bili su dentalni amalgami, a danas su to kompozitni materijali. Kompozitni materijali koji se koriste u restaurativnoj stomatologiji pripadaju skupini materijala s polimernom matricom, a kao punilo se rabe anorganske čestice. Kompoziti koji se koriste moraju zadovoljavati mnoga svojstva koja ne ovise samo o sastavu i međusobnom odnosu pojedinih sastojaka u kompozitnom materijalu nego i o odnosu toga materijala prema promjenjivim uvjetima u usnoj šupljini. Temperatura u usnoj šupljini varira između 32 i 37 °C, ovisno o vanjskoj temperaturi i otvaranju usta. Međutim, unošenjem različite hrane i pića temperatura može dosegnuti i raspon od 0 do 70 °C. Vrijednost pH sline pritom varira od 4 do 8,5. Kisela pića ili neki lijekovi mogu taj pH znatno promijeniti, pa su tako zabilježene vrijednosti pH sline u rasponu od 2 do 11. Žvačno pritisno naprezanje na površini zuba ili restaurativnog materijala može biti znatno, ali i dosegnuti veličinu od 50 N/mm².

Dentalni amalgam

Slitina žive s jednim ili više metala je dentalni amalgam. Naziv potječe od grčkih riječi: *a* – ne i *malagma* – mekšanje. Naziv i prva upotreba pripisuju se njemačkom liječniku Johannu Stockeru.³ Zbog svojih svojstava dugo je bio najčešće upotrebljavan materijal u restaurativnoj stomatologiji, a spominje se već u 6. stoljeću pr. Kr. u medicinskim spisima Su Kunga iz doba dinastije Tang.³ Dentalni amalgam ima pozitivne i negativne strane. Jedna od pozitivnih strana mu je iznimna otpornost spram djelovanja žvačnih sila, zatim jednostavna primjena, a svakako je bitna karakteristika pristupačna cijena. Negativna svojstva očituju se u mogućoj toksičnosti te u neprirodnosti njegove boje.

Sastav dentalnih amalgama

Temeljni kemijski sastojci dentalnih amalgama su živa (Hg), kositar (Sn) i srebro (Ag). U manjim količinama slitini mogu biti dodani bakar (Cu), cink (Zn), zlato (Au), platina (Pt), paladij (Pd), nikal (Ni), molibden (Mo) te volfram (W).

Svojstva dentalnog amalgama

Dentalni amalgami moraju, prema ADA (*American Dental Association*) specifikaciji *No. 1*, zadovoljavati tri fizikalna svojstva kao mjeru kakvoće.³ Prvo je svojstvo tečenja, odnosno pritisne deformacije amalgama tijekom vremena, koje se izražava u postotcima (izduženje najviše 3 %). Zatim je tu pritisna čvrstoća (80 MPa tijekom jednog sata) te dimenzijske varijacije amalgama (između –10 i +20 μm/cm³ tijekom 24 sata).²

Bitna je i korozijska postojanost, s obzirom na to da su amalgami u usnoj šupljini izloženi kemijskim, biološkim, mehaničkim, električnim i toplinskim djelovanjima. Od svih navedenih najutjecajnije su sile elektro-kemijske korozije i mehaničke sile, odnosno njihovo sinergijsko djelovanje. Mogu mijenjati oblik zuba, kakvoću površine, sastav i svojstva amalgama jer korozija zbog kemijskih reakcija i elektrokemijskih zbivanja oštećuje površinski i potpovršinski sloj amalgama, čime oslabljuje amalgam, koji je podložniji trošenju djelovanjem mehaničkih sila.

Dentalni amalgami potencijalno su toksični zbog elementarne žive koja se rabi pri njihovoj izradi. Štetni utjecaj može biti lokalni, u usnoj šupljini, ili sustavni, ovisno o mogućnosti prodora otpuštenih sastojaka iz materijala u organizam, odnosno o stupnju njihove resorpcije.

Stomatološki kompozitni materijali

Prednosti su dentalnih amalgama njihova niska trošivost, otpornost na djelovanje pritisnog opterećenja, niska cijena i jednostavno rukovanje. No imaju i nekoliko nedostataka, kao što su korozija, opasnost od toksičnog djelovanja žive, nemogućnost vezivanja za tvrda zubna tkiva te neestetski izgled. Upravo su te negativne strane uzrokovale pad zanimanja za dentalne amalgame i usmjerile restaurativnu stomatologiju u potragu za materijalom koji će svojim svojstvima moći zamijeniti amalgame, a k tome ispuniti i estetske zahtjeve.

Prvi materijal koji je ispunjavao sve tražene zahtjeve bio je kompozitni materijal koji se sastoji od organske matrice i anorganskog punila, otkriven 1970-ih. Taj je kompozitni materijal nemetalan, toplinski inertan, sposoban vezati se za tvrdo zubno tkivo te zadovoljava i estetske kriterije (slika 1).



SLIKA 1 – Usporedba kompozitnog materijala⁴ i dentalnog amalgama⁵

Međutim taj materijal također ima nedostatke: stezanje tijekom polimerizacije i posljedično nastajanje rubne pukotine te složenost izrade. Istraživanje provedeno na *Stomatološkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu* o pojavnosti sekundarnoga karijesa pokazuje porazne rezultate. Kod ispuna starih tri godine sekundarni karijes pojavljuje se u 55 % slučajeva, kod onih koji su stari sedam godina u 76 %, a gotovo kod svih ispuna (97 %) starih 10 godina i više.⁶

Sastav kompozitnog materijala

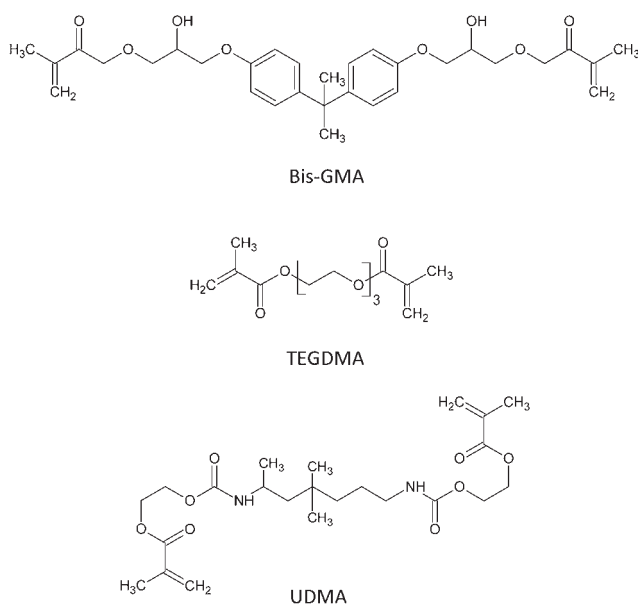
Kompozitni materijal sastoji se od tri osnovna dijela: ²

- organske matrice
- anorganskih čestica punila
- međugraničnoga vezivnog sredstva.

Osim tih osnovnih sastojaka kompozitni materijal sadržava male količine brojnih drugih dodataka za njegovo poboljšanje kao što su stabilizatori boje, inhibitori i inicijatori za mehanizam očvršćivanja, rendgenski kontrastna sredstva i dr.

Organske matrice²

Najvažniji sastojak kompozitnog materijala je organska matrica koja se temelji na dimetakrilatnim monomerima (DMA) velike molekularne mase (slika 2). Aromatski bisfenol-A-glicidil-dimetakrilat (Bis-GMA) visoke viskoznosti otkrio je Rafael L. Bowen u 1960-ima, pa se naziva i Bowenova smola.



SLIKA 2 – Organske matrice dentalnih kompozita²

Viskoznost Bis-GMA matrice je previsoka, stoga se razrjeđuje manje viskoznim komonomerima kao što je trieten-glikol-dimetakrilat (TEGDMA).

Druga organska matrica u raširenoj upotrebi je uretan-dimetakrilat (UDMA), koji je niže viskoznosti te postiže bolji stupanj polimeriziranosti od tzv. Bowenove smole.

Objе su matrice u komercijalnoj upotrebi. Svaka ima svoje prednosti i mane, ali do sada nema ni znanstvenih ni kliničkih potvrda da su materijali s jednom matricom bolji od drugih.⁷ Postoji i niz drugih oligomera slične strukture kao Bis-GMA. Oni nemaju hidroksilne i esterske skupine te su stoga malo niže viskoznosti, a vrijedi spomenuti bisfenol-A-etilmetakrilat (Bis-EMA) te bisfenol-A-propilmetakrilat (Bis-PMA).

Anorgansko punilo^{2,8}

Kao dispergirana faza, odnosno punilo rabe se različite anorganske čestice kao što su kvarc, koloidni silicijev dioksid, borosilikatno staklo, aluminosilikati barija, stroncija, litija, cirkonija i kositra, barijev sulfat, itrijev i iterbijev trifluorid.

Svako od navedenih punila rabi se zbog sebi svojstvenih karakteristika. Tako koloidni silicijev dioksid ima veličinu čestica manju od 0,1 μm,

inertan je i niske toplinske rastezljivosti te pridonosi boljoj poliranosti kompozita. Borosilikatno staklo te itrijev i iterbijev trifluorid uz srednju tvrdoću i radiokontrastnost odlikuju se mogućnošću otpuštanja iona fluora u okoliš, čime ojačavaju tvrdo zubno tkivo. Kvarc je visoke tvrdoće, ali može izazivati probleme kod poliranja i nešto veće trošenje ostalih zubi.

Čestice anorganskog punila različite su veličine i oblika te se dodaju organskoj matrici do njezina zasićenja. Veličina čestica utječe na svojstva kompozita i jedan je od kriterija klasifikacije punila. Fizikalna svojstva kompozita određena su količinom anorganskog punila, koja se obično izražava volumnim udjelom.

Međugranično vezivno sredstvo^{2,8}

Kako bi se osigurao što bolji utjecaj punila na svojstva kompozita, nužno je osigurati dobre interakcije između anorganske dispergirane faze i organske matrice. Zato se koristi međugranično vezivno sredstvo, radi osiguranja trajne veze punila s organskom matricom. Ono sprječava hidrolitičku degradaciju na granici faza i omogućuje dobru raspodjelu naprezanja između punila i matrice. Najčešće upotrebljavana vezivna sredstva su organosilani, pogotovo γ -metakriloksipropiltrimetoksilan, koji se u struci skraćeno naziva silan. Silan je bifunkcionalna molekula koja se na jednom kraju veže na hidroksilne skupine anorganskog punila reakcijom kondenzacije ostvarujući na taj način siloksanse veze, dok metakrilne skupine na drugom kraju molekule podliježu polimerizaciji pri kemijskoj ili fotokemijskoj aktivaciji otvrdnjavanja kompozita.

Inicijatori i inhibitori polimerizacije, UV apsorbansi^{2,8}

Inicijatori polimerizacije dodaju se u kompozitnu smjesu kako bi pokrenuli reakciju polimerizacije, odnosno očvršćivanja u kompozitnu tvorevinu. Inicijatore možemo podijeliti na kemijske i fotokemijske. Kemijski inicijatori, benzoil-peroksid i tercijarni amini, služe kao izvor slobodnih radikala. Najčešće se rabe tercijarni amini, i to *N,N*-dimetil-*p*-toluidin te *N,N*-dihidroksietil-*p*-toluidin. Fotokemijski inicijatori iniciraju reakciju očvršćivanja pri svjetlu određene valne duljine. Kao fotoaktivator najčešće se upotrebljava diketon, odnosno kamforinon s maksimumom apsorpcije pri 468 nm, zajedno s tercijarnim alifatskim aminom *N,N*-dimetil-aminoetil-metakrilatom. U novije vrijeme dodaje se i fenil-propan-dion s maksimumom apsorpcije pri 430 nm.

Inhibitori polimerizacije služe da bi spriječili samoočvršćivanje polimerne matrice, a najčešći su monometil-eter, hidrokinon, odnosno butilirani hidroksitoluen.

UV apsorbansi ili stabilizatori pri ultraljubičastom svjetlu dodaju se radi postojanosti boje kompozita. Najčešće se rabi 2-hidroksi-4-metoksi-benzofen.

Vrste dentalnih kompozitnih materijala

Podjelom dentalnih kompozitnih materijala želi se olakšati korisniku snalaženje i izbor najpogodnijeg materijala. Prvobitne podjele zasnivale su se na veličini čestica punila, odnosno kemijskom sastavu kompozita. Danas su materijali bitno poboljšani smanjenjem veličine čestica i poboljšanjem kakvoće punila, poboljšanjem adhezije između punila i organske matrice, a uvođenjem polimera niske molekularne mase poboljšana je polimerizacija i olakšano rukovanje materijalom. Zbog toga je danas prihvaćena podjela na:⁸

- tradicionalne kompozitne materijale (makropunjeni) – sa 70 – 80 % punila, veličine čestica 20 – 50 μm, a njihov je nedostatak hrapavost, odnosno obezbojenje
- mikropunjene kompozitne materijale – s 35 – 50 % punila, veličine čestica 0,02 – 0,04 μm, karakterizira ih visoka poliranost i estetski izgled te malo lošija fizikalna svojstva zbog manjeg udjela punila
- hibridne kompozitne materijale – sa 70 – 77 % punila, veličine čestica 0,04 – 5 μm, a svojstva su im između tradicionalnih i mikropunjenih kompozita.

Mehanizam očvršćivanja kompozita⁸

U restaurativnoj stomatologiji pripremljeni sastojci očvršćuju na specifičan način, trostupnjevitom reakcijom radikalne polimerizacije i umreživanjem, pri čemu nastaje makromolekulna mreža u kojoj ostaju zarobljene čestice anorganskog punila. Polimerizacija se može aktivirati kemijski ili vidljivim (plavim) svjetlom, ovisno o vrsti inicijatora. Stupnjevi radikalne polimerizacije su:

- inicijacija – homolitičkom razgradnjom inicijatora oslobađa se primarni radikal, koji adicijskom reakcijom s monomerom stvara novi radikal
- rast ili propagacija – uzastopna adicija velikog broja molekula monomera uz nastanak makromolekulnih radikala
- terminacija – povećanjem konverzije polimerizacije dolazi do bimolekulnih reakcija nastalih radikala i zaustavljanja rasta lančanih makromolekula.

Na početku polimerizacije matrica je u viskoznom stanju, gdje se monomeri još mogu slobodno kretati. Nakon inicijacije polimerizacijom se stvaraju sve veće molekule, a kompozit očvršćuje i homogenizira se te se počinje stezati. Nakon točke geliranja kompozit je u čvrsto-elastičnom stanju, ali još se steže. Promjene volumena tijekom polimerizacije posljedica su pomicanja i prostorne organizacije molekula monomera u molekule polimera te mogu izazvati neželjena naprezanja u kompozitu i rezultirati lošijim svojstvima od željenih. Promjena volumena, tj. stezanje materijala može biti od 1,6 do 5,7 %, ali je uglavnom riječ o stezanju do 3 %.⁸ Stezanjem materijala između stijenki kaviteta, odnosno prostora unutar zuba koji ostaje nakon što se ukloni oboljelo tkivo, dolazi do naprezanja jer se materijal steže prema središtu, a istodobno je vezan na stijenke kaviteta adhezijskim vezama. Ako naprezanje prekorači snagu adhezijske veze, doći će do njezina kidanja i pojave rubne pukotine, što je jedan od većih problema pri primjeni dentalnih kompozita i uzrokuje niz problema kao što su postoperativna osjetljivost, rekurentni karijes i rubno obojenje.

Polimerizacija aktivirana svjetlom određene valne duljine ima neke prednosti u odnosu na kemijski aktiviranu polimerizaciju. To su: dugo vrijeme rukovanja, viši stupanj konverzije, manja poroznost jer se inicijator homogenizira u smjesu, veća postojanost boje te ušteda vremena, zbog čega se kemijski aktivirana polimerizacija u restaurativnoj stomatologiji rijetko koristi. Postoje i određeni nedostaci, primjerice opadanje stupnja konverzije s obzirom na dubinu zbog težeg prodora svjetla u duboke dijelove kaviteta. Kako bi se taj problem riješio, predlaže se da se kompozit nanosi slojevito, u slojevima debljine manje od 2 mm, te se preporučuje vrijeme osvjetljavanja (aktivacije) od 40 s.

Pri očvršćivanju bitan je čimbenik stupanj konverzije monomera u polimer, a ovisi o sljedećim čimbenicima:

- kemijskom sastavu materijala, posebice vrsti monomera
- koncentraciji inicijatora polimerizacije
- veličini, vrsti i količini anorganskih čestica punila – veći udio punila smanjit će polimerizacijsko stezanje, ali će povećati krutost materijala
- intenzitetu svjetlosti, vremenu osvjetljavanja i udaljenosti izvora svjetlosti od površine kompozita.

Svojstva dentalnih kompozitnih materijala²

Zbog promjenjivih uvjeta u usnoj šupljini kompoziti moraju imati odgovarajuća svojstva. Bitna svojstva pri odabiru kompozitnog materijala koja određuju njegovu vrijednost, odnosno trajnost su: tvrdoća, savojna, rastezna i torzijska čvrstoća, elastičnost, trošenje, toplinska i električna provodnost, polimerizacijsko stezanje, hidropsko (djelovanjem vode) i toplinsko širenje. Mehanička svojstva poput tvrdoće, čvrstoće i elastičnosti moraju zadovoljavati iste norme kao i dentalni amalgami te je poželjno da budu što viša. Poželjne su što manje vrijednosti trošenja, toplinske i električne provodnosti, polimerizacijskog stezanja te toplinskog širenja. Stezanje tijekom polimerizacije može se izbjeći dodavanjem

ekspandirajućih monomera, odnosno višefunkcijskih cikličkih oligomera kao što su spiroortoesteri i ciklički akrilati. Toplinsko širenje kompozitnih smola zbog stalnih temperaturnih promjena u usnoj šupljini čvrsto je povezano i s polimerizacijskim stezanjem, a ovisi o koeficijentu toplinskog širenja materijala. Hidropsko širenje javlja se kada materijal apsorbira vodu iz usne šupljine, što uz širenje materijala dovodi do pojave rubnog obojenja i pukotina koje omogućuje propuštanje mikroorganizama prema zubnoj pulpi.

Priprema površine za upotrebu kompozitnih materijala

Kako bi se osigurala najbolja svojstva kompozita, nužna je čvrsta adhezijska veza između kompozita i tvrdoga zubnog tkiva. Stoga je potrebno obraditi površinu tvrdoga zubnog tkiva. Nakon uklanjanja oboljelog dijela zuba (karijes) tvrdo zubno tkivo obrađuje se jetkanjem, koje je uveo M. Buonocore 1955. koristeći se 85-postotnom fosfornom kiselinom, a modificirao ga je L. M. Silverstone rabeći 35-postotnu fosforu kiselinu.⁸

Jetkanjem se postiže povećanje površinske energije koja je potrebna za kvašenje i adheziju, zatim kemijsko čišćenje koje također pridonosi kvašenju površine i adheziji te stvaranje mikropora za mehaničku adheziju.

Jetka se nanošenjem kiseline na površinu koja se želi jetkati, koja se ostavi da stoji od 15 do 30 sekundi, zatim se ispiru 15 sekundi i suši također 15 sekundi.

Prilikom jetkanja mogući su određeni problemi.⁹ Stoga je važno paziti na trajanje jetkanja jer ako je ono prekratko ili je upotrijebljena koncentracija kiseline premala, neće doći do predviđenih efekata. Ako jetkanje traje predugo ili je upotrijebljena kiselina prevelike koncentracije, nastat će preveliko oštećenje površine i adhezijska veza neće biti dovoljno čvrsta.

Zaključak

Kompozitni materijali danas su potpuno zamijenili dentalne amalgame, zbog estetike, niske toplinske provodnosti, mehaničke adhezije za tvrdo zubno tkivo, zato što ne sadržavaju živu, mogu ojačati tvrdo zubno tkivo te se njima lakše rukuje. Kompoziti imaju i neke nedostatke, kao što je dulje vrijeme pripreme, stezanje prilikom polimerizacije, što može uzrokovati naprezanje, te malo kraće vrijeme upotrebe.

Zbog toga se intenzivno istražuju novi kompozitni materijali koji će ukloniti navedene nedostatke. Može se ići u smjeru primjene drugih procesa sinteze materijala, npr. *sol-gel* procesa, ili prema upotrebi novih materijala poput bioaktivnih organskih matrica, odnosno prema uključivanju amorfnoga kalcijeva fosfata u punilo kako bi došlo do selektivnog otpuštanja aktivnih iona potrebnih za obnavljanje tvrdoga zubnog tkiva, čime bi se povećalo zaštitno djelovanje kompozitnog materijala.

KORIŠTENA LITERATURA

1. Filetin, T., Kovačićek, F., Indof, J.: *Svojstva i primjena materijala*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2002.
2. Jerolimov, V. i sur.: *Osnove stomatoloških materijala*, skripta, Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2005.
3. Molin, C.: *Amalgam - Fact and fiction*, Scandinavian Journal of Dental Research, 100(1992), 66-73.
4. www.dentomania-bg.com/plombe/02_.jpg
5. www.zoniesholgado.com/images/cerecl.jpg
6. Smiljčić, D.: *Pojavnost sekundarnog karijesa kod kompozitnih ispuna*, diplomski rad, Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2003.
7. Peutzfeld, A.: *Resin composites in dentistry: the monomer systems*, European Journal of Oral Sciences, 105(1997), 97-116.
8. Knežević, A., Tarle, Z.: *Kompozitni materijali*, skripta, Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2005.
9. Matošević, D.: *Pogreške pri izradi kompozitnih ispuna*, Sonda, 6(2004)10, sonda.szfg.hr/index_files/arhiva.htm