دراسة تراكيب بوليمير مفلور لـ مونومير Bis–GMA مفلور مع مونوميرات أخرى، وتأثيرها في الخواص الميكانيكية والفيزيائية للحشوات الراتنجية السنّية

جهاد حربالي* **عرفان البوشي****

الملخص

استخدم المونومير Bis GMA المفلور مع مونوميرات أخرى (Bis-GMA بشكل أساسي) وممددات أخرى لتحضير كومبوزيت سنّي كاره للماء.

صُمِّمَ هذا الكومبوزيت على هيئة مادة معجونية Paste واحدة قابلة للتعبئة في محاقن (سيرنغات) سعة الواحدة منها (5 ml)، وقد أُجْرِيَتْ عملية التماثر الضوئي باستخدام الضوء المرئي الأزرق بطول موجة 400-500 nm.

حُدِّدَتِ العلاقة بين الخواص الميكانيكية مع كمية الماء الممتصة، وقد تبيّن أن استبدال الهيدروجين في المونومير Bis-GMA بعنصر الفلور يقود إلى تحسين مواصفات المنتج النهائي، ولاسيَّما خفض امتصاصه للماء، كما تبيّن أنه لا يوجد أي تأثير واضح في الخواص الميكانيكية والفيزيائية.

كلمات مفتاحية: مواد سنية، كومبوزيت سني، ميتاكريلات، جهد التقلص، مونوميرات مفلورة، بلمرة ضوئية.

* كلية الصيدلة– جامعة دمشق.

** كلية الصيدلة– الجامعة الدولية الخاصة للعلوم والتكنولوجيا.

Mechanical and Physical Properties of Fluorinated Composite Prepared by Fluorinated Bis-GMA with other Monomers

Jihad Harbale* **Arfan Alboshe****

Abstract

Fluorinated Bis-GMA was used with other available monomers and diluents to prepare hydrophobic composites.

The composites were formulated as one – paste systems, that can be filled as 5 ml syringes; and were polymerized using blue light (400-500 n.m).

The relationship between Mechanical properties and water- related qualities were determined.

The Hydrogen' substitution in monomer by Fluor improved the hydrophobicity of the composite, but there was no clear effect on physical and mechanical properties.

Key Word: Dental material , Dental composite , methacrylates , Shrinkage stress, Fluorinated monomers, Photo-polymerization.

* Faculty of pharmacy, Damascus University.

** Faculty of pharmacy, the International University for science and technology (IUST).

مقدمة:

تعدُّ الترميمات الراتنجية السنية من المواد الكيميائية الحيوية، وهي ذات تمازج حيوي حساس مع اللب السني. تتصلب هذه الترميمات عند تعرضها للضوء المرئي بطول موجة معين [1]، وذلك بتأثير بادئات التماثر الموجودة ضمن المونومير.

يدرس الأداء التجميلي للحشوة بحيث يمكن إعطاؤها اللون المناسب للسن؛ هذا وتعدُّ الدراسات التي تستهدف الخواص الفيزيائية والميكانيكية للحشوة النهائية، من أهم الأعمال التي تهدف إلى التقليل من المشكلات الناتجة عن الاستعمال أو إلغائها؛ وتتعلق هذه الخواص بسلوك المادة عند تعرضها للأحمال المؤثرة، من حيث قوة الضغط، والالتواء، والاهتراء، وتأثير الأحماض والقلويات، ثم تأثير الحرارة أو تأثير التقلص الناتج عن الإجهاد في أثناء عملية التماثر، ويعدُّ هذا الأخير من أهم المشكلات المرافقة لتحضير الكومبوزيت، لما له من آثار سيئة في شكل المنتج النهائي، الأمر الذي يؤدي إلى التأثير في الخواص الأخرى من حيث قوة الشد، والانضغاط، والتقلص، والمتانة [2].

تعدُّ الخواص الميكانيكية للحشوة النهائية من الأهمية بمكان، من الناحية التطبيقية، ولاسيَّما معرفة التغيرات الملائمة للاستخدام. من الخواص التي تتعلق بتركيب الحشوة نذكر:

الوزن الجزيئي للمركب المتماثر، ومعدل الأطوار الجزيئية له، والتشابك بين السلاسل، والشبكة البلورية، وأنواع تفاعل التماثر، وتفاعلات التماثر المشترك، ثم المواد المالئة والتركيبة الكيميائية [3، 4، 5].

أمَّا العوامل البيئية المؤثرة في عملية التماثر فهي: درجة الحرارة، وزمن الإجهاد، وسعة الإجهاد، والضغط، ونوع التشوه (التقلص)، والانسيابية، وشدة الالتواء، والتمدد الحراري، ثم طبيعة الظروف المحيطة [6].

جرى التركيز على هذه العوامل في بحوث عديدة، وذلك بهدف تحسين الترميمات السنية وتطويرها عبر تبديل الأنظمة المشكلة للقالب الراتنجي. من هذه الأنظمة نذكر:

1ــ المونومير؛ وذلك بتأثير بادئات التماثر الموجودة ضمن المونومير (نظام المبادرة/ التنشيط)،

2– المواد المالئة، وهي مواد لا عضوية تعطي للمنتج النهائي المتانة والقساوة ومقاومة الاهتراء اللازمة،

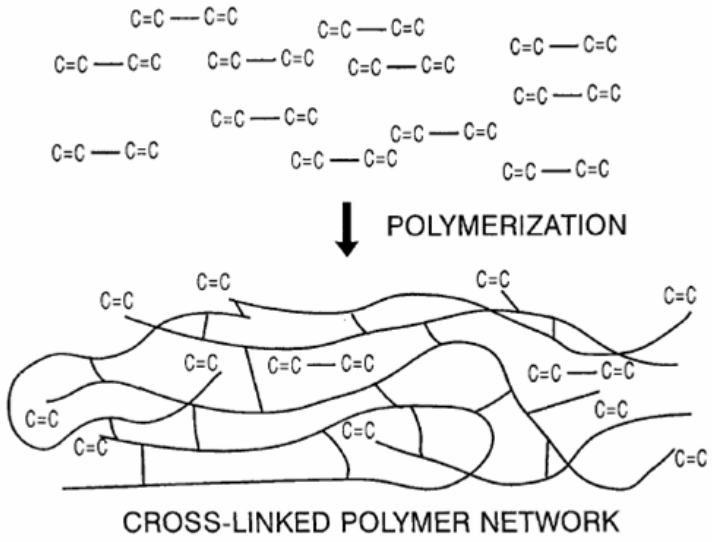
3– العامل المزاوج (أو المواد الرابطة)، وهي من المواد التي تربط سطح المواد المالئة اللاعضوية مع سطح الراتنجات (العضوية) بهدف زيادة قوة اللصق بين الطورين، وتشكيل قالب متماسك يشكل مع السن شكلاً متكاملاً.

موضوع البحث:

تهتم البحوث بتطوير استراتيجية عمليات تماثر مثالية للمونوميرات، مع إيجاد بدائل للمكونات الثلاث للكومبوزيت، بهدف الوصول إلى أفضل النتائج، والاقتراب من الحالة المثالية والسعي نحو كومبوزيت ذي عمر أطول.

أظهرت الدراسات أن عمليات التطوير التي طرأت على مكونات الكومبوزيت كانت نتيجة فهم واسع لدور كل مكون من مكونات الكومبوزيت، مع الأخذ بالحسبان طرائق كل تبديل أو تعديل للمكونات وأساليبه وآثاره في الخواص النهائية.

تجري عملية تماثر المونوميرات بنظام التماثر بإضافة addition polymerisation إلى مقطع الميتاكريلات بواسطة بادئات البلمرة initiation التي تعطي جذوراً حرةً، حيث تنشط البادئات بمواد أمينية، بواسطة الضوء بطول موجي معين. تكون هذه المونوميرات في الحالة السائلة، ثم تتصلب بتفاعل التماثر، ويكون الناتج النهائي بحالة تشابكية كبيرة (كلما ازدادت الروابط بين الجزيئات ازدادت متانة المنتج النهائي (انظر الشكل–1).



الشكل –1 الحالة التشابكية وتشكل المنتج النهائي

أمَّا المواد المالئة، فهي تعطي المتانة اللازمة للقالب الراتنجي، إذْ ينبغي أن تملك قرينة انكسار قريبة من قرينة انكسار المونوميرات المتمازجة معها، من أجل انتشار الضوء اللازم لعملية التماثر؛ كما تنظم المواد المالئة سلوك التمدد الحراري وتخفض من نسبة التقلص، و من جهد التقلص، الناتجين عن عملية التماثر، من خلال خفض نسبة الراتنج ورفع نسبة المواد المالئة [7].

أمَّا العامل المزاوج (المواد الرابطة) فهي التي تشكل جسور الربط بين الطورين العضوي (الراتنجي) واللاعضوي (المادة المالئة)، و تكون عبارة عن مواد عضوية مرتبطة بواسطة جسور من السيليكون.

ركزنا في هذه الدراسة على السلوك العام لعملية التماثر الضوئي، متضمنة سبب التقلصات والجهود الناتجة عنها، مع البحث بنظام المبادرات الضوئية، من أجل تطوير سلوك التصلب. سعت العديد من الدراسات، في هذا المضمار، لإيجاد مونوميرات جديدة تتمتع بخصائص تفي بالغرض المطلوب، لاستثمارها في تطوير آلية تماثر مناسبة للتركيبة العامة للكومبوزيت (الكومبوزيت المفلور) [8–13].

ذُلِّلتِ الصعوبات المرتبطة بترميم الأسنان من حيث المظهر، إذْ ركزت عدة بحوث على تطوير واحدة أو أكثر من المركبات المناسبة لهذا الغرض؛ وقد تناولت مثل هذه الدراسات طرائق التماثر الضوئية للمونوميرات Photopolymerisation.

يتصلب الكومبوزيت باستخدام الضوء المرئي الأزرق بطول موجي معين، محرضاً عملية التماثر الضوئي في المونوميرات ثنائية الميتاكريلات، ثم تتشابك الجزيئات بعد ذلك في أثناء عملية التماثر لتشكل شبكة متينة من الترابطات بين الجزيئات.

تجري عملية التماثر بشكل عام على ثلاث مراحل: البدء – وتفاعلات النمو والانتشار – ثم تفاعلات الانتهاء. هذا ويرتبط نجاح هذه المراحل بحركية التماثر، وبمعدل التحول في التماثر، وبخواص المواد النهائية التي هي من أهم التعقيدات المصادفة في عملية تحسين المنتج النهائي [14].

تأثير تفاعل التماثر في جهد التقلص:

يعدُّ جهد التقلص من أهم المشكلات التي تعترض صناعة الكومبوزيت، وهي تؤثر في خواصه الميكانيكية والفيزيائية، كما أنها تؤدي إلى تشقق المادة النهائية، وتشوه في

التركيبات السنية، كما تعمل على إنشاء تكسرات ميكرونية مع تشققات في المواد اللاصقة [4].

يؤدي جهد التقلص دوراً معقداً، من خلال عامل اللزوجة، وحجم التقلص، ومعدل التماثر، ودرجة التحول، وتطورات معامل الشد، ثم تغيرات التركيبة الشبكية؛ هذا ولا يمكن دراسة كل واحدة من هذه الخواص بمعزل عن الأخرى.

الهدف من هذه الدراسة هو تطوير مونوميرات جديدة تتميز بتخفيض الجهد الناتج عن التماثر، مع الحفاظ على الخواص الأخرى جميعها للمادة الأخرى المرغوب فيها؛ وقد تم التركيز على الأمور الآتية:

1- هيكل معين من طرائق التصلب، مع زمن مناسب لإنجاز ذلك، بهدف الالتزام بحالة الراحة والسيولة للشبكة البوليميرية، قبل الوصول إلى حالة تشكل الهلام.

2- التأثير في التقلصات الحادثة في أثناء التغيير في المونوميرات، أو في كثافة الزمر الوظيفية.

3- تغيير آلية البلمرة، من خلال تفاعلات النمو بالجذور الحرة.

تركيبات المونوميرات الميتاكريلية

يمثل الطور الراتنجي في الكومبوزيت (المونوميرات) الحقل الذي يمكن من خلاله إحداث التغيرات الكبيرة في المادة السنية، ومن المتطلبات الواجب إنجازها، بما يخص طور الريزين (الراتنج) نذكر:

1ـ أن تكون ثابتة ومستقرة عدة سنوات.

2 ـ أن تتفاعل بسرعة، لتشكيل متماثر بشبكية عالية، مع خواص ميكانيكية وفيزيائية متميزة، كالقساوة العالية، ودرجة حرارة الانتقال الزجاجي العالية في أثناء التمدد الحراري للأسنان.

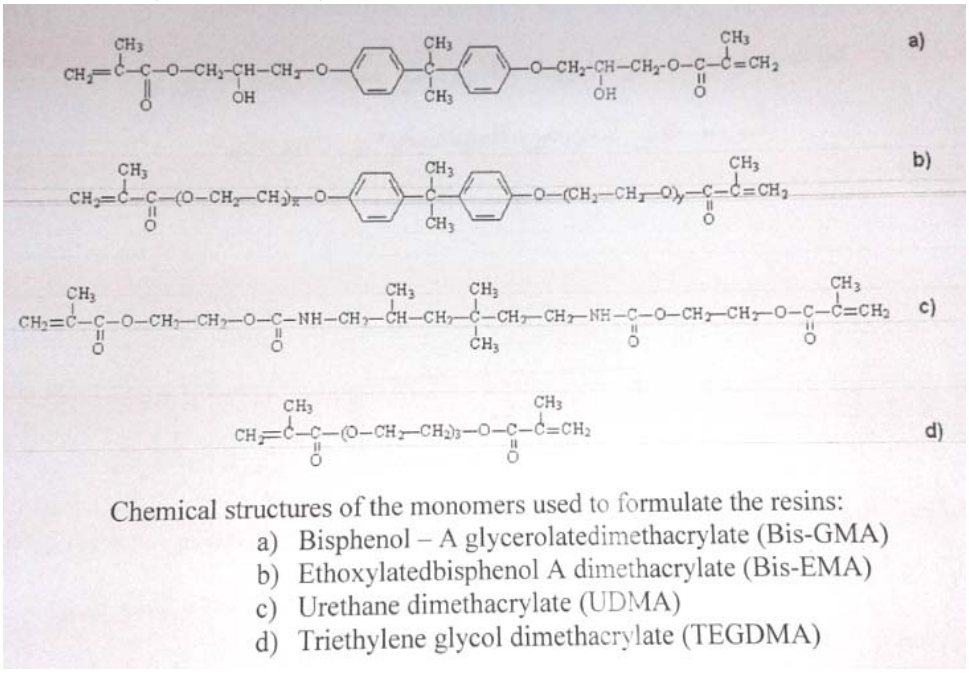
3 ـ أن تشكل نواتج غير مزاحة وغير متسربة، وألا تستخلص بسهولة، وأن تكون قليلة التأثر بالرطوبة، وخاملة كيميائياً، وألا تتأثر بالأحماض والأسس والمواد الكيميائية الأخرى.

4 ـ أن يكون لها تقلص، وجهد تقلص، منخفضين نسبياً.

تناولت بحوث عديدة المونوميرات الميتاكريلية، ولاسيما الـ Bis GMA، Bis EMA، UDMA ، TEGDHA (كما في الجدول 1). تعطي هذه المونوميرات خواص ميكانيكية ممتازة، ولاسيَّما:

التماثر السريع، والتقلص المحدود، في حين أن من أكثر مساوئ هذه المونوميرات، أن لها معدل تحول تماثر قليلاً نسبياً؛ الأمر الذي يؤدي إلى بقاء كمية من المونومير دون تفاعل (أي غير متماثرة)، ويؤدي بذلك إلى بقائها غير متجانسة مدة طويلة من الزمن، الأمر الذي يقود إلى نتائج سيئة في عملية التمازج الحيوي، كما أن لزوجتها العالية (عدا الأخيرة منها) تعطي نتائج سلبية، من حيث احتوائها على كمية كبيرة من المواد المالئة، ومن حيث الوصول إلى حجم تقلص ضعيف [15]. عادة ما تضاف مواد راتنجية ممددة لخفض اللزوجة مثل TEGDMA بهدف الاحتواء الأكبر للمواد المالئة.

الشكل رقم(2): البنية الكيميائية للمونوميرات المستخدمة في الكومبوزيت السنّي



Chemical structures of the monomers used to formulate the resins:
a) Bisphenol – A glycerolatedimethacrylate (Bis-GMA)
b) Ethoxylatedbisphenol A dimethacrylate (Bis-EMA)
c) Urethane dimethacrylate (UDMA)
d) Triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA)

من مساوئ الممددات المونوميرية المذكورة أعلاه، إضعاف الخواص الميكانيكية، كالمتانة، وقوة التحمل، كما أنها ترفع من حجم التقلص.

يعتمد الميزان النسبي لتشكيل لزوجة مناسبة، والخواص المناسبة للناتج النهائي مع معدل تحول تماثري ملائم، على التركيبة الحاوية على مونوميرات عالية اللزوجة مع مونوميرات ممددة.

استخدمت التركيبات السابقة، المذكورة بالشكل–2– أعلاه، عدة عقود من الزمن، كما درست التأثيرات المتبادلة بين هذه المواد، في بنية الكومبوزيت المصنع، وفي حركية تفاعل التماثر، وفي خواص المنتج النهائي. هذا وتتركز معظم البحوث الحديثة على فهم العلاقة القائمة بين كل من: التراكيب، ولزوجة المونومير، ومعدل التحول، والتقلص، ومقاومة التشقق، والمتانة ، ومقاومة الفتل، والامتصاصية، والانحلالية في الماء [16-17]. بيّنت هذه البحوث أنه يمكن استخدام مونوميرات ثنائية الميتاكريلات للحفاظ على الخواص المثلى للمنتج النهائي، ولتحسين المواصفات التقنية، وتحقيق شروط استخدام طويل الأمد للحشوات المصنعة.

كما بيّنت هذه البحوث أن المونومير Bis-GMA يتميز بإعطائه للمنتج النهائي، متانة ومقاومة عاليتين، عند التماثر، وذلك بفضل احتوائه على حلقات عطرية، الأمر الذي وجه البحوث التالية نحو هذه الصفة بالذات. أجريت دراسات لاحقة على خلائط من هذا المركب مع مونوميرات ذات طبيعة أليفاتية أو مونوميرات أوريثانية، وذلك في محاولة لزيادة الوزن الجزيئي مع خفض معدل التقلص في آنٍ واحدٍ؛ إلا أن من مساوىء هذا المونومير احتواءه على ثنائي الفينول–A (Bis-phenol-A)، مرتفع السمية، لدى ارتشاحه من بنية الكومبوزيت المستخدم.

أدت إضافة الممدات المونوميرية، مثل أكسيد الإيتيلين، إلى زيادة طول سلسة المونومير، وإلى زيادة امتصاصية الماء، بسبب ارتفاع القطبية في الزمر الهيدروكسيلية للزمر المضافة، كما أدت إلى خفض مقاومة الفتل[18]؛ وفي بحثنا هذا، استخدمنا المشتقات الفلورية للمونومير Bis-GMA، بهدف الحصول على منتجات كارهة للماء، مع

انخفاض في امتصاصية الماء، دون تأثير في الخواص الميكانيكية [19].

اِسْتُخْدِمَ في العديد من البحوث، نظام المبادرة في عملية تماثر المقاطع الميتاكريلية [20]، وتبين أن استخدام نظام كامفوركينون/أمين (CQ/Amine) هو الأفضل في هذا المجال [21]؛ وذلك بمساعدة الضوء المرئي الأزرق، لتنشيط نظام المبادرة، إذْ يمتص المبادر الفوتونات لتوليد مراكز مثارة (بعمر قصير– الجذور الحرة).

السيلان:

تسهم هذه المركبات بربط الطورين العضوي واللاعضوي. ويؤدي السيلان إلى تغيرات في السطح الفاصل بينهما التي تعدُّ ضرورية في:

1- تخفيض التوتر السطحي للمادة المالئة، وفي تخفيض فعالية المركبات المحبة للماء في أثناء بعثرة المادة المالئة في المونومير.

2- تحضير سطح وظيفي يسمح بالارتباطات بين المادة المالئة مع قالب المونومير للتقوية والمتانة العالية.

يعدُّ مركب MPS- methcryloxypropyltrimehtoxy ميتا كريل أوكسي بروبيل تري ميتوكسي، الأكثر استخداماً في هذا المجال. وقد بيّنت تحاليل الـ NMR المسجلة لمركب MPS، أن الارتباطات مع المركب هي من الشكل -T2] $[CH_2SiO_2(OH)]$، كما بيّنت تحاليل الـ FTIR الطيفية التحولات الجارية على الكومبوزيت كلّها بوجود المادة المالئة [22-24].

هدف البحث:

هَدَفَ البحث المقدم إلى تصنيع كومبوزيت Bis-GMAيحتوي على عنصر الفلور ودراسته، بقصد الحصول على منتج نهائي قليل الامتصاص للماء، ودراسة تأثير ذلك في الخواص الميكانيكية والفيزيائية.

المواد المستخدمة في البحث:

1- المونوميرات Monomers:

TEGDMA, TEGDA, Bis-GMA, HF-Bis-DA, Bis-DMA, Bis-DA, OFHMDA, HMDMA, HMDA ,HF-Bis-DMA, OFHMDMA.

المصنعة في الشركتين:

Esschem co, Essington PA. USA.

. Monomer Polymers Laboratories Windham USA

2- المبادرات Initiators:

CQ – camphorquinon من شركة:Aldrich

3- والمنشطات activators:

DMAMA –dimethylaminomethyl methacrylate

من شركة:Aldrich

4- المواد المالئة Fillers:

Zirconium silicate

إنتاج شركة.3M Dental Produas .St. Paul. USA+

5- السيلان Silanes:

MAOPTMS من شركة: Huls

الأدوات المستخدمة:

1– خلاط ميكانيكي سريع لعملية سيلنة المواد المالئة.

2– قالب إسطواني الشكل بقياس 6mm x3mm للقياسات الميكانوفيزيائية.

3ـ قالب إسطواني الشكل بقياس 2cm x 0.2cm، لقياس إمتصاصية الماء والانحلالية.

4 ـ جهاز تصلب مزود بلمبة UV-Vis لإجراء عملية التصلب الضوئي في مجال الطول الموجي 400 – 500 نانومتر.

طرائق العمل:

ـ يحضر الكومبوزيت السني بمزج المونومير الأول مع المونومير المرافق، بالنسب المبينة في الجداول 2 و3 ، وباستخدام خلاط توربيني سريع، بعد إضافة المبادر والمنشط. ثم تجري عملية السيلنة للمواد المالئة مع مركب السيلان MAOPTMS بوجود الايتانول مدة 90 دقيقة، باستخدام الخلاط الميكانيكي.

ـ تجري عملية التصلب الضوئي بعد مزج السيلان الحاوي على المركبات المالئة مع المونوميرات، وقد كانت نسبة المونومير إلى الممدد المونوميري 70 / 30 ، وكانت نسبة المادة المالئة / المونوميرات المستخدمة 80 / 20.

ـ ولحساب قوة الشد القطرية Dimetral Tensile Strength (DTS) يعبأ القالب

6mm x3mm بالخليط وفق الجداول 2 و3 ، وتجرى عملية التصلب الضوئي ضمن القالب من خلال لوحة زجاجية من متعدد الكربونات النافذ للضوء؛ وذلك على مرحلتين:

= أولاهما استخدام ضوء لمبة UV-Vis فوق البنفسجي بطول موجي 470 nm مدة 90 ثانية.

= وثانيتهما استخدام الضوء المرئي مدة 60 دقيقة.

يُعَرَّضُ بعد ذلك القالب للضغط حتى يصل إلى مرحلة التكسر failur بواسطة رأس محمل بقوة 25 كيلو نيوتن.

وتحسب دقة التحمل القطري (DTS) من العلاقة:

$$(DTS) = 2\ f\ (\pi\ d\ l)$$

إذْ

f هي قوة التحمل حتى التكسر.

d هي قطر القالب (.6 mm).

l هي سماكة القالب(.3mm).

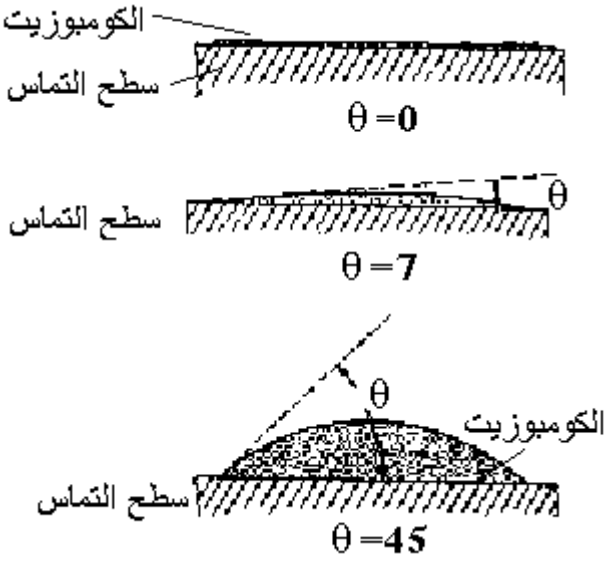
من الضروري للحصول على قيم موثوق بها، إعادة التجربة الواحدة خمس مرات، واستخدام الأرقام الوسطية للحسابات.

يبيّن الجدولان 2 و3 النتائج التي تم الحصول عليها.

ـ لحساب امتصاصية الماء، تجري عملية التصلب باستخدام القالب 2cm x 0.2cm وفق الخطوات التي استخدمت لإجراء عملية التصلب الضوئي السابقة. وتُعَايَرُ الامتصاصية بتحديد التغيرات في وزن الكومبوزيت المدروس، قبل نقعه، وبعد نقعه في الماء مدة 24 ساعة في الدرجة $37C^{o}$.

ـ لتحديد الانحلالية، يُجَفَّفُ الكومبوزيت المدروس باستخدام مخلية هوائية (ضغط منخفض)، وفي درجة حرارة الغرفة. وتحسب درجة الانحلالية بفرق الوزن قبل التجفيف وبعده.

ـ حساب زاوية التماس: تقاس زاوية التماس بالفرق بين سطح القالب 2cm x 0.2cm وتحدب الكومبوزيت المتشكل (الشكل -3-).



النتائج:

صادفتنا مشكلة مهمة في البوليمير المفلور bis–GMA ، إذْ إنَّه لم يمتزج امتزاجاً جيداً مع الممددات الميتاكريلية، ولذلك استخدم في العمل مزيج من تركيبة bis–GMA المفلور وغير المفلور بنسبة 1:1 ، كما يبيّن الجدول–1– الآتي.

الجداول –1– تراكيب الكومبوزيت Bis–GMA وخواصه مع مونوميرات مرافقة مفلورة أو غير مفلورة

المركب (غرام)	التركيبة –1–	التركيبة –2–
Bis–F–GMA	1.386	0.00
Bis–GMA	1.386	2.772
سيليكات الزركونيوم	16.00	16.00
TEGDMA	1.188	1.188
CQ	0.30	0.30
DMAMA	0.02	0.02
الخواص الميكانيكية والفيزيائية		
قوة التحمل القطري كغ/سم^2	360	505
امتصاصية الماء ملغ/سم^2	1.00	1.1
النسبة المئوية %	0.60	0.70
الانحلالية بالماء ملغ/سم^2	0.03	0.10
النسبة المئوية %	0.02	0.06
زوايا التماس	100	110

أمَّا فيما يتعلق بالخواص الميكانيكية والفيزيائية، من حيث قوة الشد، وامتصاصية الماء، والانحلالية فقد سُجِّلَتِ الملاحظات الآتية:

1 ــ تمتاز تركيبة العينة-1- في الجدول بامتصاصية وانحلالية منخفضة في الوسط المائي مع خسارة في قوة الشد.

2 ـ يترافق ذلك بانخفاض قوة الشد مقارنة بالعينات الحاوية على bis–GMA غير المفلور فقط.

3 ـ أمَّا فيما يتعلق بزوايا التماس في نماذج البوليمير من دون مواد مالئة فقد راوحت بين 50 و 60 درجة.

مفعول المونوميرات المفلورة على bis–GMA في الكومبوزيت:

تتميز المركبات OF bis-DA و OF bis-DMA بكونها مركبات صلبة بدرجة حرارة الغرفة، وعديمة الانحلال بالممددات HDMA و TEGDA، كما أنها تستخدم كمونوميرات مترافقة مع Bis–GMA وفق النسبة الآتية: Bis-GMA /OF Bis-DMA / OF Bis-DA 1/1/2. يبيّن الجدول –3 تراكيب المركبات المذكورة أعلاه وخواصه:

تكون خواص امتصاصية الماء والانحلالية للعينات 5 و 6 الحاويتين على مركبات فلورية أخفض من تلك التي لا تحتوي على الفلور، كما كانت زوايا التماس مراوحة ما بين 65 و80 . ولهذه العينات مقاومة تكسر أعلى من تلك الحاوية على مونوميرات فلورية (جدول–3).

الجدول-2- تراكيب الكومبوزيت Bis-GMA وخواصه مع مونوميرات مفلورة وغير مفلورة

	المركب (غ)	التركيبة -3-	التركيبة -4-	التركيبة -5-	التركيبة -6-
1	Bis-GMA	2.772	2.772	2.772	2.772
2	Bis-DMA	1.386	1.386	0.0	0.0
3	Bis-DA	1.386	1.386	0.0	0.0
4	OF Bis-DMA	0.0	0.0	1.386	1.386
5	OF Bis-DA	0.0	0.0	1.386	1.386
6	HMDMA	1.188	0.0	1.188	0.0
7	HMDA	1.188	0.0	1.188	0.0
8	HFHMDMA	0.0	1.188	0.0	1.188
9	HFHMDA	0.0	1.188	0.0	1.188
10	سيليكات الزركونيوم	32.00	32.00	32.00	32.00
11	CQ	0.06	0.06	0.06	0.06
12	DMAMA	0.04	0.04	0.04	0.04
	الخواص الميكانيكية والفيزيائية				
	قوة التكسر القطري كغ/سم^2	495	340	450	360
	امتصاصية الماء ملغ/سم^2	0.65	0.50	0.06	0.06
	النسبة المئوية %	0.40	0.33	0.39	0.35
	الانحلالية بالماء ملغ/سم^2	0.08	0.02	0.06	0.05
	النسبة المئوية %	0.06	0.01	0.04	0.03
	زوايا التماس للماء	65.0	80.0	70.0	70.0

وبالنظر إلى الجدول رقم (2) نجد أن المواد من الرقم(7) وحتى (9) هي ممددات لخفض اللزوجة، ومن ثَمَّ يعطي جمع المواد من (1) وحتى (9) وزن المونوميرات جميعها، في حين يعطي جمع المواد من (1) وحتى (6) وزن المونوميرات دون ممددات، وبإجراء حساب بسيط على النحو الآتي:

(9+8+7) / (9+8+7+6+5+4+3+2+1) = نسبة الممددات، وهي تساوي 30%

في حين أن:

(6+5+4+3+2+1) / (9+8+7+6+5+4+3+2+1) = نسبة المنوميرات الأصلية، وهي تساوي 70%

80% تمثل نسبة المواد المالئة (سيليكات الزركونيوم) وتحسب على النحو التالي:

(32) / (32)+ (9+8+7+6+5+4+3+2+1) = 80%

والباقي هو 20% وهي تحسب كما يأتي:

(32)+ / (9+8+7+6+5+4+3+2+1)

(9+8+7+6+5+4+3+2+1) = 20%

المناقشة:

إن الهدف الأساسي من استخدام الترميمات الراتنجية السنية composite هو الحصول على مواد تملك خواص فيزيائية وميكانيكية وحيوية ممتازة ومثالية. تتعلق هذه الخواص بسلوك المادة المستخدمة عند تعرضها للقوى المختلفة (قوى الشد، والفتل، والسحل، والانضغاط، وغيرها من القوى، وتأثيرات كل من الحرارة والبرودة، وكذلك تأثير المواد الكيميائية المختلفة من أحماض وأسس، وامتصاصيتها للماء، وتأثير زوايا التماس في التسرب من الحافات)؛ أمَّا التقلص الناتج عن عملية التصلب، فهو من أهم المشكلات التي تعترض تطبيقات الكومبوزيت السنية.

إن الوصول إلى منتج نهائي مثالي هو أمر معرض لكثير من التعقيدات المتشابكة، لذلك يجب تجزئة المشكلات (المصاعب) وحل كل واحدة منها على حدة، ودراسة تأثيرها في بقية المشاكل، للحصول على راتنج ينخفض فيه حجم التقلص إلى أقل قيمة ممكنة، والحفاظ على الخواص الميكانيكية والفيزيائية والكيميائية قدر الإمكان.

تحتوي المونوميرات المستخدمة في العمل على مقطع bisphenol A، المكون من حلقات عطرية، قادرة على

تشكيل أعداد كبيرة من الروابط الهيدروجينية بين جزيئات المونومير؛ ممَّا يعطي المنتج النهائي خواصَّ ميكانيكية عالية. إلا أن المشكلة الرئيسة لهذا المونومير هي أنه يتميز بلزوجة عالية تعيق تقدم تفاعل التماثر، الشيء الذي قاد إلى التفكير بضرورة خفض هذه اللزوجة عن طريق إضافة ممددات مونوميرية مثل (ثلاثي الإيتيلن غليكول ثنائي الميتاكريلاتTEGDMA)، بنسب مختلفة بهدف الوصول إلى منتج نهائي يلائم عملية التماثر المرغوب فيها، مع الحفاظ على الخواص الميكانيكية والفيزيائية المطلوبة ما أمكن، ومع أقل قدر من حجم التقلص.

هنا تبرز مشكلة زيادة الامتصاصية للماء، التي تؤدي إلى تلدن المنتج النهائي وخفض مقاومة الفتل [18]، ولتلافي هذه المشكلة، جرى التفكير بإدخال زمر ميتيلية وإبدال ذرات الفلور مكان ذرات الهيدروجين في المونومير BisGMA والممددات TEGDMA، بهدف الحصول على مركبات كارهة للماء وقليلة الامتصاص، ومن ثم دراسة تأثير ذلك في الخواص الميكانيكية والفيزيائية وحجم التقلص للمنتج النهائي.

لوحظ من خلال الدراسة الحالية، أن إدخال مركبات عضوية تحتوي على عنصر الفلور ضمن التركيبة المحضرة، يعطي نتائج إيجابية وخواص هيدروفوبية (كارهة للماء) للقالب الراتنجي، مع انخفاض في انحلاليته في الأوساط المائية. وبالنتيجة تبيّن أن استخدام الكومبوزيت المفلور هو أكثر فاعلية من استخدام الممددات المفلورة.

تميزت بحوث دوغلاس [13] بإمكانية الحصول على زوايا تماس بحدود 110° تمنع تسرب السوائل من الحافات بين الأسنان، وهذا يعني أن استخدام المونوميرات Bis GMA الفلورية ستقودنا إلى نتائج مشابهة، حيث زوايا التماس تساوي 110°.

كما أن من نتائج استخدام المونوميرات الفلورية، خفض قوى التحمل القطري بنسبة تراوح ما بين 10–30%، وهي مشكلة جدية للكومبوزيت الفلوري. كما لوحظ أيضاً أن Bis GMA لا يمتزج مع الممددات الميتاكريلية، لذلك استخدمنا مزيجاً من Bis GMA الفلوري مع Bis GMA الأساسي بنسبة 1:1 مع الممدات للحصول على مزيج متجانس.

ليس للمونومير BisGMA المفلور أية خواص بلاستيكية لدنة، وذلك لانخفاض امتصاصيته للماء، الأمر الذي ميزه بخواص مقاومة الزحف والانسيابية.

إن للعلاقة بين الترطيب ودفع الماء، دوراً كبيراً في نشوء توتر سطحي ملائم، الأمر الذي يعدُّ ذا أهمية كبيرة في ثباتية الكومبوزيت المستخدم في السن المعالج، مع تشكل زاوية تماس مناسبة، وتسرب أقل من الحافات، وقوة لصق أفضل.

تحسب امتصاصية الماء بحسب نظام الإيزو للكومبوزيت التجميلي السني، بحيث يكون امتصاص الماء أقل من $50\mu g/mm^3$. كما أن الانحلالية يجب أن تكون أقل من $5\mu g/mm^3$.

References

1-Sadowsky S.I (2006), an overview of treatment considerations for esthetic restorations : a review of the literature. J. Prosthet. Dent. 96:433-442.

2- Drummond J.L (2008), degradation, fatigue and failure of resin dental composite materials . J. Dent. Res 87:710-719.

3 -Ferracane J.L (2005), developing a more complete understanding of stresses produced in dental composite during polymerization . Dent. Mater. 21:36-42.

4- Ferracane J.L (2008). Placing dental composite – a stressful experience. Oper. Dent. 33:247-257.

5 -Anseth K. S. et al (1995), polymeric dental composites, properties and reaction behavior of multi-methacrylate dental restorations. Adv. Poly. Sci 122:177-217.

6- أ.د. صفوح البني 2009، العوامل البيئية المؤثرة في الكومبوزيت، كتاب علم المواد السنية الترميمية ص 41 –51.

7- Truffier – boutry dental (2006), a physico – chemical explanation of the poste – polymerization shrinkage in dental resins, Dent. Mater. 22:405-412.

8- T.M. Roshchina, L.E. Kitaev, S.V. Glazkova, Yu.V. Gur'ev, 2010, published in Fizikokhimiya Poverkhnosti i Zashchita Materialov, Composites based on fluorinated carbon fiber and polytetrafluoroethylene: Adsorption properties and heat stability, 2010, Vol. 46, No. 4, pp. 353–360.

9- Gajendra Pandey, Chirag Kareliya, Jeffrey Hinkley and Raman P. Singh, terfacial micromechanics and effect of moisture on fluorinated epoxy carbon fiber composites, polymer composites, Volume 32, Issue 12, December 2011, Pages: 1961–1969, Article first published online : 3 NOV 2011, DOI: 10.1002/pc.21227.
10- Andrea D. Adamczak, Adam A. Spriggs, Danielle M. Fitch, Chris Burke, Eugene E. Shin and Jaime C. Grunlan, Blistering in carbon-fiber-filled fluorinated polyimide, Polymer Composites, Volume 32, Issue 2, February 2011, Pages: 185–192,
11- Lijuan Luo, Yan Meng, Teng Qiu, Zhuoxin Li, Jing Yang, Xingzhong Cao and Xiaoyu Li, Dielectric and mechanical properties of diglycidyl ether of bisphenol a modified by a new fluoro-terminated hyperbranched poly(phenylene oxide), Polymer Composites, Volume 34, Issue 7, July 2013, Pages: 1051–1060, Article first published online : 10 MAY 2013, DOI: 10.1002/pc.22512.
12- Wei-I Hung, Chang-Jian Weng, Yen-Hao Lin, Pei-Ju Chung, Sheng-Feng Tsai, Jui-Ming Yeh and Mei-Hui Tsai, Enhanced anticorrosion coatings prepared from incorporation of well-dispersed silica nanoparticles into fluorinated polyimide matrix, Polymer Composites, Volume 31, Issue 12, December 2010, Pages: 2025–2034, Article first published online : 28 JUN 2010, DOI: 10.1002/pc.21000.
13- Weiming Chen, Zhiqiang Tao, Lin Fan, Shiyong Yang, Wenge Jiang, Junfeng Wang and Yanli Xiong, Synthesis and characterization of fluorinated poly(etherimide)s toughening for carbon fiber-reinforced epoxy composites, Polymer Composites, Volume 31, Issue 4, April 2010, Pages: 666–673, Article first published online : 30 MAR 2009, DOI: 10.1002/pc.20856.
14- أ.د. فواز الديري 1996، عملية البلمرة، حركية البلمرة وخواص المواد النهائية، كتاب الجزيئات الضخمة والصناعات البلاستيكية، ص 147 – 180.
15 - Lohbauer et al (2006). Strength and fatigue performance versus filler fraction of different types of direct dental restoratives. J. Biomed. Mater. Res. Part B 76:114-120.
16 - Siderou I. et al (2003), study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light – cured dimethacrylate – based dental resins. Biomaterials, 24:655-665.
17 - Charton C, et al (2007), influence of Tg viscosity and chemical structure of monomers on shrinkage stress in light –cured dimethacrylate – based dental resins. Dent. Mater. 23:1447-1459.
18 - Craig R.G (1993), restorative dental materials 9 thednpp 135-36, 249-52 mastry – year book inc.st. Louis MO.
19 - Douglas W.H et al (1980). Neutron activation analysis of microleakage around a hydrophobic composite. J. of Dent. Res. 59, 150.
20 -Musanj L, Ferracane J.L et al (2009), determination of the optimal photoinitiator concentration in dental composites based on essential material properties, Dent. Mater. 25:995-1000.
21 - Viljanen E.K et al (2005), degree of conversion and flexural properties of dendrimer / methyl methacrylate copolymer : design of experiments and statistical screening . Dent. Mater. 21:172-177.
22 - Ogunyinka A. et al (2007), photoinitiation chemistry affects light transmission and degree of conversion of curing experimental dental resin composites , Dent. Mater. 23:807-813.
23 - Klapdohr S, moszner N (2005), new inorganic components for dental filling composites. Monatshefte fur chemie , 136:21-45.
24 - Ogliari. F A .et al. , (2008). Influence of chain extender length of aromatic dimethacrylates on polymere network development –extending ethylene oxide chain length increases conversion , but increases water sorption and decreases flexural strength . Dental Material 24: p165-171.

تاريخ ورود البحث إلى مجلة جامعة دمشق 2014/10/29.
تاريخ قبوله للنشر 2015/1/13 .