УДК 53.05

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЭСТЕТИКИ ЗУБНОЙ ЭМАЛИ

© 2016 М. С. Гущин¹, Д. Л. Голощапов¹, П. В. Середин¹, Б. Р. Шумилович², Э. П. Домашевская¹

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006, Воронеж, Россия e-mail: ftt@phys.vsu.ru ²Воронежский государственный медицинский университет им. Н. Н. Бурденко, Студенческая ул., 10, 394036, Воронеж, Россия e-mail: ftt@phys.vsu.ru Поступила в редакцию 20.04.2016 г.

Аннотация. Исследованы атомный состав и структура образцов полимерных светоотверждаемых композитов (виниров), изготовленных в производственных и клинических условиях и используемых в зубоврачебной практике, методами рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии и ИК-спектроскопии. Установлено, что исследуемые материалы являются аморфными веществами. Сравнительный анализ поверхностных слоев виниров показал, что их формирование в клинических условиях приводит к появлению пузырьков воздуха и других дефектов поверхности: сколов и царапин, возникающих в результате изготовления и механической шлифовки.

Ключевые слова: винир, аморфный полимерный композит, дефекты поверхности, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия.

введение

Здоровое состояние зубов человека и красивая улыбка являются социально значимыми факторами для большого числа людей. Исправление эстетики зубного ряда, в частности блеск, цвет, форма и положение зубов, связано с группой мер по улучшению состояния и вида зубов в целом.

К сожалению, большинство существующих материалов, используемых при восстановлении эстетики эмали, не удовлетворяют всем требованиям стоматологов к таким характеристикам как длительность сохранения свойств и прочности [1, 2]. Идеальные реставрационные материалы должны иметь структуру, близкую или аналогичную твердым тканям человека [3—5]. Учитывая конституциональные особенности лица: развитость жевательно-мышечного аппарата, тип лица, очертание губ, положение углов рта, которые у всех людей являются индивидуальными, материалы для восстановления эстетики зубов должны обладать широким спектром как структурных, так и оптических характеристик [6]. Выполнение данного условия может быть достигнуто изготовлением широкого ряда материалов, которые, однако, не гарантируют идеального соответствия эмали каждого индивидуума. Для воспроизведения естественного цвета и блеска необходимо наличие оптических, структурных и морфологических характеристик у синтетических материалов, аналогичных зубной эмали.

В частности, виниры являются керамическими фарфоровыми или полимерными накладками, замещающими внешний слой эмали, когда выбор материала определяется видом нарушения. За последние 20 лет было представлено и изучено большое количество систем виниров разного состава и типа, относящихся как к керамическим, так и полимерным светоотверждаемым материалам [7, 8].

Керамические виниры успешно используются для реставрации обесцвеченных, искаженных или изношенных зубов [7]. Реставрация с помощью виниров данного типа является непрямым стоматологическим методом. В данном случае пациент вынужден посетить стоматолога несколько раз. Альтернативным решением реставрации являются прямые методы с использованием полимерных композитных виниров. В данном случае восстановление зуба производится непосредственно в полости рта и, в зависимости от объёма работ, может быть выполнено за один приём с использованием готовых виниров [8].

Применение керамических виниров в ряде случаев оказывается неприемлемым из-за механических характеристик или конечной стоимости для пациента. Кроме того, в результате индивидуального контактного статического и динамического соотношения зубов и / или недостаточной адгезии, часты случаи сколов, разломов и нарушения сцепления с зубом керамических виниров в пришеечной области зуба, а также в области режущего края [9]. Поэтому механические свойства виниров имеют важное значение для долгосрочного выполнения своих функций. Фотополимеризуемые композитные виниры могут быть обработаны по месту в клинических условиях с учетом индивидуальных особенностей пациента. С одной стороны, готовые накладки, созданные в производственных условиях, обладают рядом установленных характеристик, но с другой — не полностью соответствуют микрорельефу и кривизне зуба. Поэтому необходимо изучение возможности создания фотополимеризуемых виниров необходимой формы в клинических условиях.

В состав фотополимеризуемых композитов входят различные органические мономерные матрицы, диспергированный наполнитель с широким диапазоном разброса по размеру частиц (SiO₂, ZrO₂, силикаты циркония, цирконаты бария, бариевые алюмофториды и разнородные стекла), инициатор полимеризации — камфорохинон и связывающий агент — силан, обеспечивающий контакт между наполнителем и матрицей [10]. На сегодняшний момент состав композитов не соответствует эмали как по органической, так и по неорганической части. Данный факт может свидетельствовать об отсутствии между искусственным материалом и нативной тканью каких-либо обменных процессов. К тому же, заменяя часть эмали, такой материал создает необратимые условия развития кариозного процесса в случае повреждения границы эмаль/композит. В связи с необходимым условием удаления части эмали для нанесения накладок необходима оценка рисков, которые могут быть связаны с установкой как готового винира «по месту», так и полимеризованного в клинических условиях.

Представителями фотополимеризуемых композитов, применяющихся на практике для реставрации эмали, на данный момент являются: готовые виниры системы COMPONEER (Coltene/Whaledent) [8, 11], Venus (Heraeus Kulzer), Tetric Ceram (Ivoclar Vivadent), Filtek Supreme (3M ESPE) [10], Edelweiss (Ultradent Inc.) [12], Cerinate One-hour (DenMat) [13]. Использование данных материалов обосновывается подобранным составом наполнителей, адгезионными и эстетическими характеристиками [12—16].

Исследования, посвященные вопросам морфологии обработанных виниров, толщине сформированного слоя, факторов, влияющих на адгезию, крайне малочисленны. В то же время известно, что любые фотополимеризуемые системы имеют проблемы в отношении адгезии к нативным тканям зуба, зависящие как от применяемого материала, так и от методики его крепления. Существуют предположения, что смоделированный «на месте» и полимеризованный композит может иметь лучшую адгезию с учетом рельефа зуба.

Полимерный винир системы COMPONEER (Coltene/Whaledent) заявлен как удовлетворяющий большинству требований стоматологов. В готовом виде характеризуется толщиной 0.3 мм для проведения минимальных инвазивных операций. На физические свойства фотополимеризуемых композитов сильно влияет состав композита: используемая органическая матрица, тип наполнителя и связующего агента [17-19]. Для используемого наполнителя существует понятие базовой частицы частиц заданного размера, которых в процентном отношении больше, чем частиц с иными размерами. Наполнитель играет армирующую роль: гомогенно распределенные частицы максимально заполняют весь объем органической матрицы. Таким образом, повышается трещиностойкость, прочность на разрыв и на изгиб.

Однако при данных достоинствах готовых композитных виниров существуют и другие недостатки. Для установки накладки на зуб неизбежна ее механическая обработка: обтачивание и шлифовка стоматологическим инструментом для учета индивидуальных особенностей зубов, так как точное совпадение винира и зуба по форме десневого края невозможно. Несмотря на то, что готовые виниры в некоторых пределах позволяют адаптировать свои размеры и анатомическую форму под зуб [8, 20], вследствие механической обработки нарушается заданная морфология композитной накладки. К тому же для закрепления винира сточенный слой эмали обрабатываются адгезивной системой и неполимеризованным композитом того же состава, из которого состоит винир, с последующей полимеризацией. Это оставляет вопросы по адгезионной прочности и морфологической организации материала. Поэтому анализ структуры и морфологии композитных систем является востребованной и актуальной задачей современного материаловедения.

Целью данной работы являлось установление структурных и морфологических особенностей фотополимеризуемых композитов, изготовленных в производственных и клинических условиях, а также оценка рисков использования данных систем.

ЭКСПЕРЕМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ Методика получения образцов и методы исследования

В данной работе проводился анализ образцов эмалевых накладок — виниров системы СОМРО-NEER, полученных в производственных условиях и изготовленных вручную в клинических условиях ВГМУ им. Бурденко, и таких же виниров, нанесенных на срезы зубов. Следует отметить, что заявляемый состав композита является изученным и наследуемым от известных предшественников [13]. Коммерческие виниры системы СОМРОНЕЕК изготовлены из композита «Synergy D6» (Coltene/ Whaledent), которые полимеризуются и полируются в производственных условиях. Композит «Synergy D6», из которого были приготовлены исследуемые в работе виниры, по паспортным данным состоит из метакрилатов, бариевого стекла и силаназированного аморфного кварцевого стекла, а также камфорохинона. Подбор метакрилатов является, строго говоря, технической разработкой и индивидуален для каждой системы.

При изготовлении накладок в клинических условиях использовался тот же композит «Synergy D6», что и в коммерческих образцах, однако, производилась ручная моделировка: накладки формировались на модель зубов, изготовленную из оттиска челюсти, а затем подвергались фотополимеризации.

Использованные зубы до препарирования были удалены по ортодонтическим показаниям, а затем использованы при нанесении на их поверхность коммерческих и изготовленных вручную виниров. Закрепление виниров проводилось по следующей методике: на зуб наносилась адгезивная система «One Coat Bond» и полимеризовалась с помощью ультрафиолетового излучения с длиной волны 400—500 нм; затем еще не полностью полимеризованный, пастообразный композит «Synergy D6» наносился на внутреннюю сторону винира и предварительно закреплялся и выравнивался на подготовленном зубе для создания эстетики. После выравнивания окончательное закрепление всей системы производилось также с помощью ультрафиолетового излучения с длиной волны 400—500 нм [21]. После нанесения виниров была произведена стандартная обработка алмазной головкой и полировочными дисками.

Для определения фазового состава материалов использовалась рентгеновская дифрактометрия (РД). Образцы исследовались на дифрактометре ДРОН-4-07 с использованием Со Ка-1 излучения (λ=1.907 Å) в интервале углов 10—80° с шагом 0.1°. При регистрации инфракрасных (ИК) спектров использовался метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Исследования осуществлялись при помощи ИК-Фурье-спектрометра VERTEX-70 на приставке фирмы BRUKER. Регистрация спектров пропускания производилась в диапазоне 400—4000 см⁻¹ с шагом 2 см⁻¹. Химический состав образцов определялся методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на приставке-анализаторе INCA Energy 250 к микроскопу JEOL JSM-6380LV.

Для проведения РД и ИК исследований фотополимеризованные образцы коммерческого и клинического винира были измельчены, чтобы получить более интенсивную картину рентгеновской дифракции и более интенсивные ИК-спектры, а также избежать отрицательного влияния сильной кривизны и неоднородной поверхности виниров.

Анализ морфологии образцов производился на оптическом микроскопе ПМТ-3 и на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM-6380LV. В последнем случае на образцы наносился тонкий слой золота во избежание зарядки материалов и получения устойчивого изображения РЭМ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ 1. Результаты рентгеноспектрального микроанализа

Результаты исследования элементного состава винира ситемы COMPONEER методом рентгеноспектрального микроанализа (PCMA) представлены в табл. 1.

Полученные данные указывают на преобладание углерода и кислорода, что обусловлено наличием в составе композита метакрилатов (органика) и кварцевого стекла (SiO₂). Присутствие бария согласуется с составом, заявляемым производителем, однако такие элементы как алюминий, кальций и хлор, по-видимому, также являются сопровождающими примесями компонент наполнителя — бариевого и кварцевого стекол. Бариевый наполнитель помимо своей основной армирующей функции выполняет и дополнительную: повышает рентгеноконтрастность материала. Известно, что различные соединения бария являются рентгеноконтрастными агентами [22, 23] Содержание кремния также объясняется наличием в составе винира ещё одного наполнителя — аморфного кварцевого стекла.

Таблица 1. Элементный микроанализ винира системы COMPONEER

| Элемент | Усл. конц. | Весовой процент | Атомный процент | |
|---------|------------|--------------------|--------------------|--|
| С | 26.14 | 37.46 46.14 | | |
| 0 | 37.11 | 53.83 | 49.78 | |
| Al | 1.13 | 1.41 | 0.77 | |
| Si | 5.10 | 1.91 | 3.11 | |
| Cl | 0.06 | 0.08 | 0.03 | |
| Ca | 0.07 | 0.07 0.03 | | |
| Ba | 0.95 | 1.25 | 0.13 | |

2. Результаты рентгеновской дифрактометрии

Сравнительный анализ композитов двух виниров методом порошковой рентгеновской дифрактометрии показал, что материалы, изготовленные как в клинических, так и в коммерческих условиях, представляют собой аморфные вещества (рис. 1 кривые 1 и 2). На дифрактограммах образцов обоих виниров (рис. 1) присутствует ярко выраженное гало с максимумом интенсивности 20=25°, никаких других дифракционных линий от неорганического наполнителя не наблюдается. Поэтому факт отсутствия линий на дифрактограммах (рис. 1) можно связать с тем, что в исходном композите «Synergy D6» все компоненты являются аморфными. В работе [24] демонстрируются результаты исследования бариевых боросиликатных стекол, подобные нашим, в которых рентгеновская дифракция также содержит единственное гало.



 I — изготовленного в клинических условиях; 2 — изготовленного в производственных условиях

В то же время в работе [10] исследовано несколько полимерных композитов с различными составами неорганических наполнителей, среди которых встречаются как аморфные, так и кристаллические фазы с различными размерами базовых частиц.

3. Результаты ИК-спектроскопии

Для исследования состава молекулярных связей, присутствующих в изучаемых образцах, была использована ИК-Фурье спектроскопия.

На рис. 2 представлены нормированные ИК-спектры пропускания виниров, изготовленных в производственных и клинических условиях. В полученных спектрах были обнаружены связи заявленных производителем соединений, представлен-



Рис. 2. Нормированные инфракрасные спектры пропускания:

I — винира, изготовленного в клинических условиях; 2 — коммерческого винира

ных в табл. 2. Самые интенсивные моды колебаний, наблюдаемые в спектрах образцов в области 1060 см⁻¹, относятся к аморфному кварцевому стеклу — связям Si—O—Si. В отношении области от 1300—1700 см⁻¹ можно сказать, что она относится к различным связям соединений метакрилатов

и камфорохинона (табл. 2). Слабая широкая полоса поглощения в области 3200—3600 см⁻¹ относится к силанизирующему агенту кварцевого стекла, использование которого в композите обусловлено ролью связующего агента между органической матрицей и неорганическим наполнителем [25].

| 11 | | Наблюдаемые колебания, см-1 | | |
|--|---------------------------------|-----------------------------|-----------------|--|
| интерпретация полос | данные [20—30], см ⁻ | клинический винир | фабричный винир | |
| Оксид бария | 425 | 424 | 424 | |
| Камфорохинон, Кварцевое стекло | 440—474 | 441—471 | 441—471 | |
| Кварцевое стекло | 570 | 553 | 553 | |
| 2-гидроксипропилметакрилат | 666 | 672 | 675 | |
| Камфорохинон | 740 | 752 | 750 | |
| Кварцевое стекло | 803 | 802 | 802 | |
| Камфорохинон | 828 | 830 | 830 | |
| Кварцевое стекло | 1053—1060 | 1020 | 1045 | |
| Кварцевое стекло | 1188 | 1185 | 1185 | |
| Метакрилат | 1240 | 1241 1243 | | |
| 2-гидроксипропилметакрилат и 2-гидроксиэтилметакрилат | 1296 и 1032 | 1300 | 1315 | |
| Камфорохинон и 2-гидроксиэтилметакрилат | 1379 и 1378 | 1387 | 1377 | |
| Камфорохинон и 2-гидроксиэтилметакрилат | 1456—1454 | 1452 | 1452 | |
| Кварцевое стекло и метакрилат | 1632 и 1638 | 1610 1610 | | |
| 2-гидроксипропилметакрилат и 2-гидроксиэтилметакрилат | 1638 | 1640 | 1640 | |
| 2-гидроксипропилметакрилат и 2-гидроксиэтилметакрилат | 1720 | 1718 1724 | | |
| Камфорохинон и этилметакрилат | 2910 и 2908 | 2918 | 2920 | |
| Камфорохинон и этилметакрилат | 2968 и 2962 | 2958 | 2958 | |
| Силан | 3200—3600 | 3200—3600 | 3200—3600 | |

| 1 autinua. 2 . Woddi Koncoarchendix Mix-chekipob, naomodaewaie b binnpa | Таблица. 2. Моды | колебательных | ИК-спектров | , наблюдаемые | в винирах |
|--|------------------|---------------|-------------|---------------|-----------|
|--|------------------|---------------|-------------|---------------|-----------|

Следует отметить, что ИК-спектры коммерческого винира являются более интенсивными по сравнению с клиническим виниром. Такое различие в интенсивности полос поглощения ИК-спектров может быть связано с различной методикой приготовления образцов, что приводит к большей плотности коммерческих виниров.

4. Результаты оптической микроскопии

В отношении причин изменения цвета и блеска готовых композитов эстетика виниров может быть оценена с использованием оптической микросокопии. Данный метод анализа позволяет оценить влияние механической обработки, а также изучить приповерхностные слои полимеризованных материалов. В данной работе исследования поверхности материалов производились при увеличении в 156 раз в темнопольном и светлопольном режимах при соответствующей цене деления шкалы на снимке 60 мкм.

Результаты, представленные на рис. 3, показывают, что коммерческие фотополимеризованные виниры системы COMPONEER обладают относительно однородной морфологией поверхности с небольшими неровностями менее 10 мкм. Темнопольное изображение данного материала не выявило наличия значительных дефектов, частиц или пор на поверхности данного материала.



Рис. 3. Светлопольное и темнопольное изображения участка внешней стороны винира, изготовленного в производственных условиях

Однако в образцах виниров, изготовленных в клинических условиях, присутствуют 3D-дефекты в виде пузырьков воздуха с размерами от 10 до 60 мкм, которые распределены как по поверхности, так и во всем объеме образца (рис. 4). Данный тип дефектов может быть вызван несовершенством методики изготовления. Кроме того, отчетливо видны сколы и царапины во всем видимом поле зрения.



Рис. 4. Светлопольное и темнопольное изображения участка внешней стороны винира, изготовленного в клинических условиях

При рассмотрении морфологии образца зуба с нанесенным виниром системы COMPONEER видно присутствие следов полировки и грубого шлифования. Образец имеет сколы размерами ~10 мкм и царапины с размерами канавок более 400 мкм в длину и 30 мкм в ширину (рис. 5).



Рис. 5. Светлопольное и темнопольное изображения участка внешней стороны коммерческого винира, нанесенного на зуб

У образца зуба с виниром, изготовленным в клинических условиях, наблюдаются глубокие царапины длиной более 300 мкм и сколы с размерами ~10 мкм (рис. 6). Данные дефекты вызваны шлифовкой, полировкой и ручным исполнением



Рис. 6. Светлопольное и темнопольное изображения участка внешней стороны клинического винира, нанесенного на зуб

данного материала. Кроме того, на поверхности данного винира наблюдается большое количество инородных частиц с размерами в интервале от 1—10 мкм.

В отношении оптических свойств коммерческие виниры системы COMPONEER характеризуется стабильностью по цвету в течение длительного времени после фотополимеризации на зубе, а подобранный состав наполнителя позволяет задать необходимые эстетические характеристики. Однако на практике как коммерческие материалы, так и полученные в клинических условиях, подвергаются различной механической абразивной обработке при подгонке накладок под индивидуальные особенности зубов, что не исключает снижение эстетических характеристик.

5. Результаты растровой электронной микроскопии

Растровая электронная микроскопия использовалась для анализа гомогенности образцов на микронном и субмикронном уровне и установления различий между коммерческими и клиническими винирами (рис. 7—9), изготовленными из композитного материала «Synergy D6». На рис. 7 представлены образцы коммерческих и изготовленных в клинических условиях виниров до и после нанесения на зуб.



Рис. 7. Микрофотографии при увеличении ×11000:

a) образец коммерческого винира, *б*) образец винира, изготовленного в клинических условиях, *в*) образец зуба с наложенным коммерческим виниром, *г*) образец зуба с виниром, изготовленным в клинических условиях

Результаты РЭМ при увеличении $\times 11\,000$ для исходных виниров (до нанесения на зуб (рис. $7a, \delta$)) показывают, что материалы, сформированные в производственных и клинических условиях, от-

личаются по морфологии. В образце, созданном в клинических условиях, присутствуют неоднородности, которые являются следствием образования пузырьков воздуха. Кроме того, на поверхности как коммерческого, так и клинического виниров обнаруживаются отдельные частицы с размерами 0.01—0.1 мкм, а в последнем наблюдается формирование агломератов частиц ~0.5 мкм.

Результаты на рис. 7г для виниров, сформированных на зубе в клинических условиях показывают, что после абразивной обработки накладок, на винире отчетливо наблюдаются микроцарапины и сколы, которые появляются в результате шлифовки.

Кроме того, на этом же снимке (рис. 7*г*) видны поверхностные дефекты структуры пластинчатой формы размерами от 1 до 7 мкм, а также частицы наполнителя, вынесенные на поверхность, с размерами от 0.1 до 1 мкм. В случае же нанесения на зуб и обработки коммерческого винира (рис. 7*в*) подобных дефектов поверхности не наблюдается, но отдельные частицы ~0.1 мкм присутствуют на поверхности в произвольном порядке. Отсутствие дефектов винира, изготовленного в производствен-

ных условиях, отражает более высокую прочность данного образца.

На рис. 8 представлены микрофотографии образцов коммерческих и клинических виниров до и после нанесения на зуб при большем увеличении ×50000. Изображения показывают, что как в исходных образцах (рис. 8a, δ), так нанесенных на зубы (рис. 86, г) наблюдается распределение по размерам частиц наполнителя. Однако в образцах коммерческого винира распределение частиц по размерам более равномерно. Основную часть ~58 % составляют частицы с размерами 0.005-0.010 мкм, 29 %, — частицы с размерами 0.01—0.05 мкм и 13 % — частицы с размерами 0.001—0.005 мкм. В клиническом винире помимо неоднородного распределения частиц разного размера, наблюдаются нарушения гладкого рельефа поверхности с перепадом по глубине от поверхности образца до ~1 мкм, чего не наблюдается в коммерческом материале.



Рис. 8. Микрофотографии при увеличении ×50 000:

a) образец коммерческого винира, *б*) образец винира, изготовленного в клинических условиях, *в*) образец зуба с наложенным коммерческим виниром, *г*) образец зуба с виниром, изготовленным в клинических условиях

М. С. ГУЩИН, Д. Л. ГОЛОЩАПОВ, П. В. СЕРЕДИН, Б. Р. ШУМИЛОВИЧ, Э. П. ДОМАШЕВСКАЯ

Представленные микрофотографии тех же материалов на рис. 9, полученные при еще большем увеличении, продолжают показывать различия между образцами виниров, созданных в коммерческих и клинических условиях. При этом у образцов, нанесенных на зуб и подвергнутых светоотверждению, отличия наблюдаются как в характере дефектов, так и в степени агломерации материалов после полимеризации. На микрофотографиях 9*в*, *г* видно, что на поверхности коммерческого образца, частицы собраны в агломераты размерами ~0.4 мкм, в то время как для образца, изготовленного в клинических условиях, эти размеры меньше 0.1 мкм. Такое различие определяется как равномерным распределением, так и плотностью расположения частиц наполнителя при полимеризации.



Рис. 9. Микрофотографии при увеличении ×100000:

a) образец коммерческого винира, *б*) образец винира, изготовленного в клинических условиях, *в*) образец зуба с наложенным коммерческим виниром, *г*) образец зуба с виниром, изготовленным в клинических условиях

Микроскопические дефекты поверхности винира, изготовленного в клинических условиях, могут привести к ухудшению адгезии винира к поверхности зуба, а также его прочности и последующему нарушению эстетических характеристик реставрационного материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

РФА и ИК исследования показали идентичность состава виниров, несмотря на различные способы формирования и обработки при изготовлении в производственных и клинических условиях. Результаты рентгеновской дифракции свидетельствуют о том, что стоматологические полимерные композиты являются аморфными материалами. При сравнении ИК спектров образцов, изготовленных в производственных и клинических условиях, разница в интенсивности колебательных мод обуславливается большей плотностью коммерческого винира.

Изучение и сопоставление морфологии образцов показало, что виниры, изготовленные в клинических условиях, обладают более существенными несовершенствами поверхности по сравнению с коммерческими: на его поверхности имеются сколы размерами ~10 мкм и царапины с размерами канавок более 400 мкм в длину и 30 мкм в ширину. Кроме того, в образцах клинических виниров присутствуют 3D-дефекты в виде пузырьков воздуха с размерами от 10 до 60 мкм, которые распределены произвольным образом во всем объеме винира. На поверхности зуба с нанесенным коммерческим виниром также наблюдаются сколы и царапины, вызванные последующей шлифовкой материала.

Следует отметить, что на поверхности образца, изготовленного в производственных условия, частицы собраны в агломераты ~0.4 мкм, в то время как для образца, изготовленного в клинических условиях, агломераты имеют меньший размер ~0.1 мкм. Поскольку на полимеризацию влияет плотностью расположения частиц наполнителя, то видно, что в коммерческом материале агломерация выше.

БЛАГОДАРНОСТИ

Результаты исследований получены на оборудовании ЦКП НО ВГУ.

Исследование выполнено частично при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы, проект № 757.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Uskoković V. *Biomineralization and biomimicry of tooth enamel*. Elsevier, 2013, 20–44 p.

2. Zhang L., Webster T. J. // *Nano Today*, 2009, vol. 4, № 1, pp. 66—80.

3. Баринов С. М., Комлев В. С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. Москва, Наука, 2005, 201 с.

4. Seredin P. V., Ippolitov Y. A., Ippolitov I. Y., Goloshchapov D. L., Lenshin A. S., Al-Zubaidi Asaad Abdulhussein // Конденсированные среды и межфазные границы, 2014, т. 16, № 2, с. 142—146.

5. Goloshchapov D. L., Kashkarov V. M., Rumyantseva N. A., Seredin P. V., Lenshin A. S., Agapov B. L., Domashevskaya E. P. // *Ceram. Int*, 2013, vol. 39, № 4, pp. 4539—4549.

6. Ломиашвили Л. М., Аюпова Л. Г. *Художественное моделирование и реставрация зубов*. Москва, Медицинская книга, 2004, 252 с.

7. Peumans M., Van Meerbeek B., Lambrechts P., Vanherle G. // J. Dent, 2000, vol. 28, № 3, pp. 163–177.

8. Юдина Н. А. // Стоматологический журнал, 2013, № 3, с. 137—143.

9. Stappert C. F. J., Stathopoulou N., Gerds T., Strub J. R. // *J. Oral Rehabil*, 2005, № 32, pp. 266–272.

10. Lungu A., Ghitulică C., Gârea S., Voicu G., Iovu H., Neagu C. // UPB Sci Bull Ser. B, 2008, vol. 70, N_{D} 1. pp. 3—14.

11. Gomes G., Perdigão J. // J. Esthet. Restor. Dent, 2014, vol. 26, № 5, pp. 302—313.

12. Dietschi D., Devigus A. // Eur. J. Esthet. Dent, 2011, vol. 6, № 2. pp. 2—11.

13. Perdigao J., Sezinando A., Munoz M. A., Luque-Martinez I. V., Loguercio A. D. // J. Adhes. Dent, 2013, № 2, pp. 137—146.

14. Cardoso Bezerra S., Fioranelli Vieira G., Eduardo C. de P., de Freitas P., Moreira C., Aranha A. C.C. // *Case Rep. Dent. Case Rep. Dent*, 2015, vol. 2015, pp. 1–6.

15. Cardoso P. E.C., Sadek F. T. // Braz. J. Oral Sci, 2015, vol. 2, № 4, pp. 156—159.

16. GüRay Efes B., Yaman B. C., GüMüşTaş B., Tiryaki M. // Dent. Mater. J., 2013, vol. 32, № 6. pp. 877—882.

17. Cardoso Ferreira J., Teixeira Pires P., Ferreira Azevedo A., Arantes Oliveira S., Ribeiro Melo P., Jorge Silva M. // J. Contemp. Dent. Pract., 2013, c. 691–699.

18. Wan Q., Ramsey C., Baran G. // J. Therm. Anal. Calorim, 2010, vol. 99, № 1, pp. 237–243.

19. Gajewski V. E.S., Pfeifer C. S., Fróes-Salgado N.R.G., Boaro L. C.C., Braga R. R. // *Braz. Dent. J*, 2012, vol. 23, № 5. pp. 508—514.

20. Шумилович Б. Р., Красноштанова И. А., Потапов А.В, Бессонова Л. В. // *Dental Market*, 2012, № 2, с. 33—40.

21. Официальный сайт виниров системы СОМРО-NEER Режим доступа: http://www.componeer.info (дата обращения 18.04.2016).

22. Alper Y., Sprecher E., Bergman R., Birnbaum R. F. // J. Am. Acad. Dermatol, 2008, vol. 58, № 3, pp. 488—489.

23. Grabherr S., Dominietto M., Yu L., Djonov V., Müller B., Friess S. // *Proc. of SPIE*, 2008, vol. 7078, pp. 1–8.

24. Kumar V., Pandey O. P., Singh K. // Phys. B Condens. Matter, 2010, vol. 405, № 1, pp. 204–207.

25. Xie Y., Hill C. A.S., Xiao Z., Militz H., Mai C. // *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, 2010, vol. 41, № 7, pp. 806—819.

26. Леньшин А. С., Кашкаров В. М., Голощапов Д. Л., Середин П. В., Полуместная К. А., Мараева Е. В., Солдатенко С. А., Юраков Ю. А., Домашевская Э. П. // *Неорг. матер.*, 2012, т. 48, № 10, с. 1—6.

27. Lomax S. Q., Fisher Sarah L. // J. Am. Inst. Conserv, 1990, vol. 29, № 2, pp. 181—191.

28. Musić S., Filipović-Vinceković N., Sekovanić L. // Braz. J. Chem. Eng, 2010, vol. 28, № 01, pp. 89–94.

29. AIST: Spectral Database for Organic Compounds, SDBS Режим доступа: http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgibin/direct_frame_disp.cgi?sdbsno=2820 (дата обращения: 18.04.2016).

30. Айкашева О. С. Дисс. ... канд. техн. наук. Санкт-Петербург, 2012, 127 с.

THE USE OF POLYMER COMPOSITES FOR TOOTH ENAMEL'S AESTHETIC RESTORATION

© 2016 M. S. Gushchin¹, D. L. Goloshchapov¹, P. V. Seredin¹, B. R. Shumilovich², E. P. Domashevskaya¹

¹Voronezh State University, Universitetskaya pl.,1,394006 Voronezh, Russia e-mail: ftt@phys.vsu.ru ²Voronezh State Medical University named after N. N. Burdenko, Str. Studencheskaja, 10, 394036 Voronezh, Russia e-mail: ftt@phys.vsu.ru Received 20.04.2016

Abstract: The aim of this study is to define the structure and morphology of polymer resin composite veneers. The difference of veneers was in the preparing processes in factory and clinical conditions. Polymer composite «Synergy D6» was the basic substance for both types of veneers. The study also included the investigation of the teeth slice with applied veneers. In the clinical conditions sample veneers was formed by manual modeling.

The investigation of phase composition and the infrared (IR) spectra was carried out using X-ray diffraction (XRD) (DRON4—07 with Co K α -1 radiation) and FTIR spectrometer (Bruker VERTEX 70) respectively. The analysis of the samples morphology was provided by optical microscopy with applying a laboratory light microscope PMT-3 and scanning electron microscopy (SEM) using a JEOL JSM-6380LV. Elemental composition of the veneers were determined by X-ray microanalysis on the console analyzer INCA Energy 250 to the microscope JEOL JSM-6380LV. Conclusions:

— XRD and IR studies show identical composition of the veneers. The preparation in the factory and clinical conditions affected only on the intensity of the IR vibrational modes. This difference arises from unequal density of veneers due to the different preparing techniques.

— The veneer prepared in clinical conditions has significant surface imperfections. There are chips and scratches on its surface and on the surface of the tooth with such type applied veneer. It can act the deterioration of the mechanical strength and the lack of adhesion to the tooth enamel of restorative materials. On the surface of the tooth coated by factory veneer there are chips and scratches too. These defects can be explained by treatment with diamond discs. The morphology of the factory veneer also has surface imperfections, but in smaller quantities. This one has a relatively uniform morphology without significant deformation of the surface.

Keywords: veneer, amorphous polymer composite, surface defects, X-ray diffraction and microanalysis, infrared spectroscopy.

REFERENCES

1. Uskoković V. *Biomineralization and biomimicry of tooth enamel*. Elsevier, 2013, 20–44 p.

2. Zhang L., Webster T. J. // *Nano Today*, 2009, vol. 4, no. 1, pp. 66—80. DOI: 10.1016/j.nantod.2008.10.014 Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/ S1748013208000182 (accessed 18.04.2016).

3. Barinov S. M., Komlev V. S. *Calcium Phosphate Dased Bioceramics*. Moscow, Science Publ., 2005, 201 p.

4. Seredin P. V., Ippolitov Y. A., Ippolitov I. Y., Goloshchapov D. L., Lenshin A. S., Al–Zubaidi Asaad Abdulhussein // *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2014, vol. 16, № 2, pp. 142—146. Available at: http://www.kcmf. vsu.ru/resources/t 16 2 2014 004.pdf

5. Goloshchapov D. L., Kashkarov V. M., Rumyantseva N. A., Seredin P. V., Lenshin A. S., Agapov B. L., Domashevskaya E. P. // *Ceram. Int*, 2013, vol. 39, no. 4, pp. 4539—4549. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.11.050 Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884212013065 (accessed 18.04.2016).

6. Lomiashvili L. M. Ayupova L. G. *Khudozhestvennoe modelirovanie i restavratsiya zubov* [Art Modeling and Tooth Restoration] Moscow, Meditsinskaya kniga Publ., 2004, 252 p.

7. Peumans M., Van Meerbeek B., Lambrechts P., Vanherle G. // *J. Dent*, 2000, vol. 28, no. 3, pp. 163—177. DOI: 10.1016/S0300—5712(99)00066—4 Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/ S0300571299000664 (accessed 18.04.2016). 8. Yudina N. A. // *Stomatologicheskii zhurnal*, 2013, no. 3, pp. 137—143.

9. Stappert C. F. J., Stathopoulou N., Gerds T., Strub J. R. // *J. Oral Rehabil*, 2005, no. 32, pp. 266–272.

10. Lungu A., Ghitulică C., Gârea S., Voicu G., Iovu H., Neagu C. // UPB Sci Bull Ser. B, 2008, vol. 70, no. 1. pp. 3—14.

11. Gomes G., Perdigão J. // J. Esthet. Restor. Dent, 2014, vol. 26, no. 5, pp. 302—313. DOI: 10.1111/jerd.12114 Available at: http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/jerd.12114/abstract (accessed 18.04.2016).

12. Dietschi D., Devigus A. // Eur. J. Esthet. Dent, 2011, vol. 6, no. 2, pp. 2–11.

13. Perdigao J., Sezinando A., Munoz M. A., Luque-Martinez I. V., Loguercio A. D. // J. Adhes. Dent, 2013, no. 2, pp. 137—146. DOI: 10.3290/j.jad.a30689 Available at: https://www.researchgate.net/publication/258216790_Prefabricated_Veneers_-_Bond_ Strengths_and_Ultramorphological_Analyses (accessed 18.04.2016).

14. Cardoso Bezerra S., Fioranelli Vieira G., Eduardo C. de P., de Freitas P., Moreira C., Aranha A. C.C. // *Case Rep. Dent. Case Rep. Dent*, 2015, vol. 2015, pp. 1—6. DOI: 10.1155/2015/132656 Available at: http://www.hindawi. com/journals/crid/2015/132656/abs/ (accessed 18.04.2016).

15. Cardoso P. E.C., Sadek F. T. // Braz. J. Oral Sci., 2015, vol. 2, no. 4, pp. 156–159.

16. GüRay Efes B., Yaman B. C., GüMüşTaş B., Tiryaki M. // *Dent. Mater. J.*, 2013, vol. 32, no. 6. pp. 877—882. DOI: 10.4012/dmj.2013—053 Available at: https://www. jstage.jst.go.jp/article/dmj/32/6/32_2013—053/_article (accessed 18.04.2016).

17. Cardoso Ferreira J., Teixeira Pires P., Ferreira Azevedo A., Arantes Oliveira S., Ribeiro Melo P., Jorge Silva M. // J. Contemp. Dent. Pract., 2013, pp. 691—699. DOI: 10.5005/jp-journals-10024—1386 Available at: http://www.jaypeejournals.com/eJournals/ShowText.aspx? ID=5318&Type=PAID&TYP=TOP&IN=~/eJournals/images/JPLOGO.gif&IID=407&isPDF=YES (accessed 18.04.2016).

18. Wan Q., Ramsey C., Baran G. // *J. Therm. Anal. Calorim*, 2010, vol. 99, no. 1, pp. 237—243. DOI: 10.1007/s10973—009—0139—8 Available at: http://www.ncbi.nlm. nih.gov/pmc/articles/PMC2863149/ (accessed 18.04.2016).

19. Gajewski V. E.S., Pfeifer C. S., Fróes-Salgado N.R.G., Boaro L. C.C., Braga R. R. // *Braz. Dent. J*, 2012, vol. 23, no. 5, pp. 508—514.

20. Shumilovich B. R., Krasnoshtanova I. A., Potapov A. V., Bessonova L. V. // *Dental Market*, 2012, no. 2, pp. 33–40.

21. Ofitsial'nyi sait vinirov sistemy COMPONEER (The official website of COMPONEER veneers) Availiable at: http://www.componeer.info (accessed 18.04.2016).

22. Alper Y., Sprecher E., Bergman R., Birnbaum R. F. // J. Am. Acad. Dermatol, 2008, vol. 58, no. 3, pp. 488—489. DOI: 10.1016/j.jaad.2006.07.001 Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0190962206018779 (accessed 18.04.2016).

23. Grabherr S., Dominietto M., Yu L., Djonov V., Müller B., Friess S. // *Proc. of SPIE*, 2008, vol. 7078, pp. 1—8. DOI: 10.1117/12.792077 Available at: http://www. mouseimaging.ca/publications/assets/archive/2008 %20 SPIE%207078 %20Grabherr.pdf (accessed 18.04.2016).

24. Kumar V., Pandey O. P., Singh K. // *Phys. B Condens. Matter*, 2010, vol. 405, no. 1, pp. 204—207. DOI: 10.1016/j.physb.2009.08.055 Available at: http://linkinghub. elsevier.com/retrieve/pii/S0921452609007923 (accessed 18.04.2016).

25. Xie Y., Hill Callum A. S., Xiao Z., Militz H., Mai C. // Composites: Part A, 2010, vol. 41, no. 7, pp. 806—819. DOI:10.1016/j.compositesa.2010.03.005 Available at: http://www.researchgate.net/publication/223228613 (accessed 18.04.2016).

26. Len'shin A.S., Kashkarov V. M., Goloshchapov D. L., Seredin P. V., Polumestnaya K. A., Maraeva E. V., Soldatenko S. A., Yurakov Yu.A., Domashevskaya E. P. // *Neorganicheskie Materialy* [Inorganic Materials], 2012, vol. 48, no. 10, pp. 1—6.

27. Lomax S. Q., Fisher Sarah L. // J. Am. Inst. Conserv., 1990, vol. 29, no. 2, pp. 181–191.

28. Musić S., Filipović-Vinceković N., Sekovanić L. // *Braz. J. Chem. Eng.*, 2010, vol. 28, no.01, pp. 89—94.

29. AIST: Spectral Database for Organic Compounds, SDBS Available at: http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/ direct frame disp.cgi?sdbsno=2820 (accessed: 18.04.2016).

30. Aikasheva O. S. Diss. ... cand. tech. nauk. Saint-Petersburg, 2012, 127 p.

Гущин Максим Сергеевич — магистрант, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет

Голощапов Дмитрий Леонидович — к. ф.-м. н., ведущий инженер, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет

Домашевская Эвелина Павловна — д. ф.-м. н., профессор, зав. кафедрой физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет: тел.:+7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Середин Павел Владимирович — д. ф.-м. н., с. н. с., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет

Шумилович Богдан Романович — д. м. н., профессор, зав. кафедрой стоматологии института последипломного медицинского образования, Воронежский государственный медицинский университет им. Н. Н. Бурденко *Gushchin Maxim S.* — Master, Senior Researcher, Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University

Goloshchapov Dmitry L. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Chief Engineer, Senior Researcher, Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University

Domashevskaya Evelina P. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Head of Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208363; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Seredin Pavel V. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University

Shumilovich Bogdan R. — Dr. Sci. (Med.), Full Professor, Head of Dentistry Institute of Postgraduate Medical Education Department, Voronezh State Medical University named after N. N. Burdenko