

## کامپوزیت / فصل ۹ کتاب کریگ

## سطح اهمیت: A

## بیومتریال کامپوزیت

ماده جامدی که شامل دو یا چند ماده یا فاز تشکیل دهنده مشخص است. توانایی تغییر خواص بر اساس کنترل اجزای تشکیل دهنده آن‌ها، یک مزیت مهم در استفاده از این مواد است. طبق این تعریف مینا، عاج، استخوان و پلیمرهای تقویت شده مثال هایی از کامپوزیت ها هستند. آلیاژ برنج کامپوزیت نیست.

رزین کامپوزیت‌ها نسبت به آکريل‌ها و سیلیکات‌ها:

(۱) ضریب انبساط حرارتی کم تر

(۲) تغییرات ابعادی کم تر حین ستینگ

(۳) مقاومت به سایش بیش تر

(۴) عملکرد کلینیکی بهبود یافته دارند.

TABLE 9.1 Types of Restorations and Recommended Resin Composites

Type of Restoration	Recommended Resin Composite
Class 1	Multipurpose, nanocomposite, bulk filled, microfilled (posterior), <sup>a</sup> compomer (posterior) <sup>a</sup>
Class 2	Multipurpose, nanocomposite, bulk filled, laboratory, microfilled (posterior), <sup>a</sup> compomer (posterior) <sup>a</sup>
Class 3	Multipurpose, nanocomposite, microfilled, compomer
Class 4	Multipurpose, nanocomposite
Class 5	Multipurpose, nanocomposite, microfilled, resin-modified glass ionomer, compomer
Class 6 (MOD)	Bulk filled, nanocomposite
Cervical lesions	Flowable, resin-modified glass ionomer, compomer
Pediatric restorations	Flowable, resin-modified glass ionomer, compomer
3-unit bridge or crown	Laboratory (with fiber reinforcement)
Alloy substructure	Laboratory (bonded)
Core build-up	Core
Temporary restoration	Provisional
High caries-risk patients	Glass ionomers, resin-modified glass ionomer

سؤال: طبق جدول شماره ۱-۹ فصل کامپوزیت، کدامیک از کامپوزیت‌های زیر برای ترمیم حفره CHI مناسب نمی‌باشد؟

الف) چند منظوره  
ب) میکروفیلد  
ج) لابراتوری  
د) کامپومر

جواب: گزینه ج

جدول ۲-۹: ویژگی انواع کامپوزیت رزین‌ها

نوع کامپوزیت	سایز پارتیکل‌های فیلر	حجم فیلرهای غیر آبی (%)	ویژگی‌ها و خصوصیات handing
multipurpose	۰/۰۴، ۰/۲-۳/۰	۶۰-۷۰	مزایا: استحکام بالا، مدلوس بالا معایب:
Nanocomposite	۰/۰۰۲، ۰/۰۷۵	۷۲-۷۹	پالیش بالا، استحکام بالا، مدلوس بالا، ماندگاری پالیش
microfilled	۰/۰۴	۳۲-۵۰	بهترین پالیش، بهترین زیبایی
Bulk, filled	۰/۰۴، ۰/۲-۲۰	۵۹-۸۰	کیور عمیق، مراحل کار کاهش یافته
flowable	۰/۰۴، ۰/۲-۳/۰	۴۲-۶۲	سرنگی، مدلوس کمتر
laboratory	۰/۰۴، ۰/۲-۳/۰	۶۰-۷۰	بهترین آناتومی و کانتکت، سایش کمتر

انقباض بیشتر، استحکام کمتر  
تطابق مارژینال مورد سوال (questionable)  
سایش بیشتر  
هزینه لابراتوری، نیاز به تجهیزات خاص، نیاز به سمان رزینی

نکته: در این جدول ستون‌های مربوط به مزایا و معایب انواع کامپوزیت‌ها مهم می‌باشد.

سؤال: کدام یک از معایب کامپوزیت میکروفیلد می‌باشد؟

الف) سایش بیشتر  
ب) تطابق مارژینال نامناسب  
ج) انقباض بیشتر  
د) نیاز به سمان رزینی

جواب: گزینه ج

اجزای اصلی تشکیل دهنده رزین کامپوزیت‌ها:

۱- ماتریکس پلیمری آلی

۲- ذرات فیلر غیر آلی

۳- عامل کوپلینگ

۴- سیستم آغازگر-تسریع کننده

ماتریکس رزینی می‌تواند از جنس:

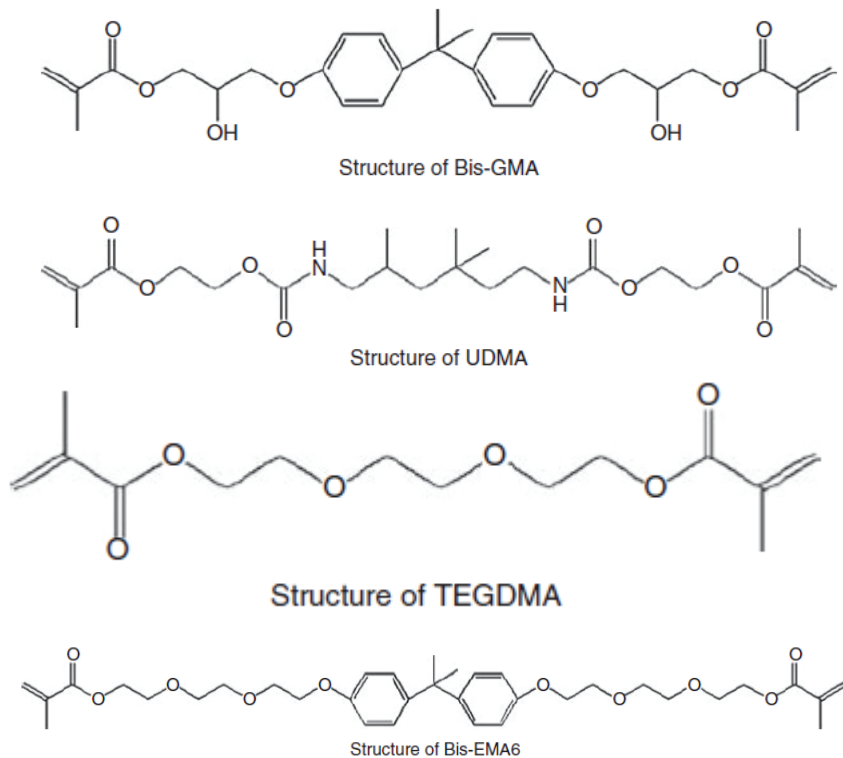
۱. مونومرهای متاکریلاتی

۲. مونومرهای متاکریلاتی با انقباض کم

۳. مونومرهای سیلوران با انقباض کم باشد.

### • مونومرهای متاکریلاتی

اکثر مونومرهای مورد استفاده برای ماتریکس رزینی ترکیبات دی متاکریلات هستند. **UDMA** و **BisGMA** دو مونومر رایج مورد استفاده هستند. در هر دو مونومر پیوندهای فعال دوگانه کربن در انتهای زنجیره تحت واکنش پلیمریزاسیون افزایشی آغاز شده توسط رادیکال‌های آزاد قرار می‌گیرند. استفاده از گروه‌های **آروماتیک**، باعث **تطابق خوب ضریب شکست با گلاس‌های رادیوپاک شده** و بنابراین خواص نوری را بهبود می‌بخشند. ویسکوزیتی مونومرها (به خصوص BisGMA) زیاد است. ترکیباتی با وزن ملکولی پایین و پیوندهای دوگانه کربن دو عاملی مانند **TEGDMA** یا **Bis-EMA6** به عنوان **رقیق‌کننده**، جهت کاهش ویسکوزیتی اضافه می‌شوند.



### • مونومرهای متاکریلاتی با انقباض کم

این مونومرها جهت کنترل انقباض حجمی و استرس پلیمریزاسیون کامپوزیت‌ها استفاده می‌شوند. افزایش فاصله بین گروه‌های متاکریلاتی در این مونومرها منجر به کاهش تراکم کراس‌لینک یا افزایش سفتی مونومرها می‌شود. برخی نمونه‌ها شامل استفاده از اسیدهای دایمر، افزودن واحدهای سیکلوآلیفاتیک و واحدهای **photocleavable** برای حذف استرس پلیمریزاسیون است. در عوامل باندینگ مورد استفاده در این کامپوزیت‌ها نیز به منظور سازگاری با آن‌ها از مونومرهای آلی مشابه استفاده می‌شود.

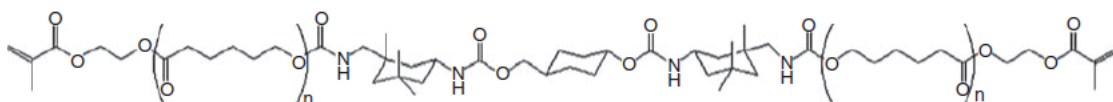
### • مونومرهای سیلوران با انقباض کم

هدف: کاهش انقباض و استرس پلیمریزاسیون

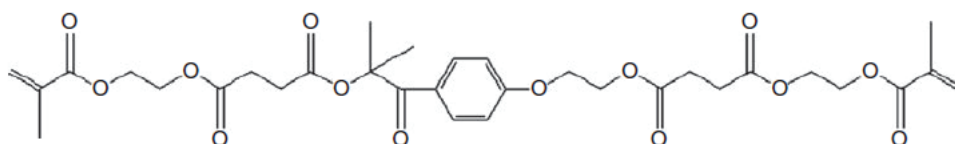
اجزای ساختار شیمیایی: سایلوکسان و اکسیران (oxirane به عنوان اپوکسی نیز شناخته می‌شود).

سایلوکسان باعث هیدروفوب شدن کامپوزیت شده و اکسیران از طریق پلیمریزاسیون کاتیونی، تحت کراس لینک ring opening قرار می‌گیرد.

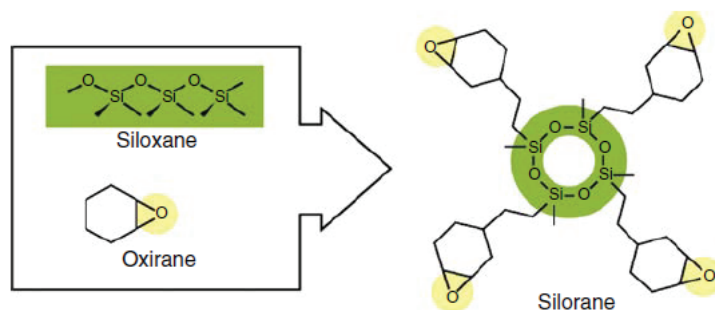
باقی ماندن هر گونه خاصیت قلیایی در سطح فیلرهای استفاده شده (بعضی گلاس‌ها و سیستم‌های مشتق شده از سل-ژل) در این کامپوزیت‌ها باعث ناپایداری آن‌ها می‌شود. برای استفاده از این کامپوزیت‌ها سیستم‌های آغازگر-ادهزیو اختصاصی مورد نیاز است.



Structure of a Monomer with Cycloaliphatic Units



Structure of Monomer with Photocleavable Units



Structure of Silorane

## فیلرها

عملکرد فیلرها به عنوان جزیی که بخش عمده ای از وزن یا حجم کامپوزیت‌ها را تشکیل داده‌اند شامل: (۱) تقویت ماتریکس (۲) ایجاد ترانسلسنسی مناسب (۳) کنترل انقباض حجمی کامپوزیت در حین پلیمریزاسیون می‌باشد. ذرات فیلر اغلب از مواد معدنی مانند گلاس، کوارتز یا سرامیک‌های مشتق از سل-ژل، سیلیکای میکروفاین و یا اخیراً از نانو ذرات به دست می‌آیند. اغلب گلاس‌ها به منظور ایجاد رادیوپاسیتی حاوی اکسیدهای فلزی سنگین مانند باریم یا روی می‌باشند.

یکی از روش‌های تقسیم بندی کامپوزیت‌ها بر اساس سایز و شکل ذرات و توزیع ذرات فیلر است:

### • ماکروفیلدها

دارای ذرات کروی یا نامنظم بزرگ با میانگین قطر ذرات ۲۰-۳۰ میکرون این کامپوزیت‌ها تقریباً اپک بوده و مقاومت به سایش کمی داشتند.

### • کامپوزیت‌های هیبرید و میکروهیبرید

کامپوزیت‌های هیبرید از ترکیب ۲ نوع فیلر تشکیل شده اند:

۱- ذرات فاین با میانگین سایز ذرات ۴-۲ میکرون

۲- ذرات میکروفاين معمولاً سیلیکا با میانگین سایز ذرات ۰/۲-۰/۴ میکرون (۱۵-۵٪).

در مورد کامپوزیت‌های میکروهیبرید ذرات فاین با میانگین سایز ذرات کوچکتر ۰/۴ تا ۱ میکرون استفاده می‌شود.

(II/III<sup>+</sup>) ذرات از سایش گلاس (بروسیلیکات گلاس، لیتیوم یا باریم آلومینیوم سیلیکات گلاس، استرانسیوم یا زینک

گلاس)، کوارتز یا مواد سرامیکی به دست می‌آیند. این نحوه توزیع ذرات فیلر در این کامپوزیت‌ها امکان وارد کردن فیلر بیشتر و handling خوب کامپوزیت را فراهم کرده است. کامپوزیت‌های میکروهیبرید ممکن است دارای ۶۰-۷۰٪ حجمی (معادل ۷۷-۸۴٪ وزنی در کامپوزیت) فیلر باشند.

این دسته از کامپوزیت‌ها مقاومت به سایش و خصوصیات مکانیکی خوبی دارند و برای کاربردهای تحت

استرس مطلوب هستند، اما به تدریج پالایش سطحی خود را از دست داده و خشن و کدر می‌شوند.

### • نانوفیلرها و نانوکامپوزیت‌ها

نانوتکنولوژی عبارت است از ایجاد ساختارها و مواد فانکشنال در مقیاس نانو (۱۰۰-۱ نانومتر)، با استفاده از روش‌های

فیزیکی و شیمیایی مختلف به منظور ایجاد ساختارهایی با خصوصیات جدید.

دو نوع متمایز از نانوکامپوزیت‌های دندان‌کریگ است: ۱- نانوفیلدها ۲- نانوهیبریدها

کامپوزیت‌های نانوفیلد: این کامپوزیت‌ها حاوی ذرات نانومتری (۱۰۰-۱ nm) در سراسر ماتریکس رزینی بوده و ذرات

بزرگتر اولیه ندارند.

اندازه ذرات نانومتری کم تر از نورمرئی (۸۰۰-۴۰۰ nm) بوده و بنابراین فرصت ایجاد مواد بسیار شفاف را فراهم

می‌کنند. به علاوه، نسبت سطح به حجم نانوذرات بسیار بزرگ است. اندازه ی کوچکترین نانوذرات، نزدیک به

مولکولهای پلیمری است بنحویکه می‌توانند در مقیاس مولکولی تعاملی را با ماتریکس رزینی برقرار کنند.

۲ نوع از نانو ذرات برای این دسته از کامپوزیت‌ها استفاده می‌شوند. نوع اول ذرات نانومتری با جرم یکسان، متراکم نشده و

غیر آگلومره سیلیکا یا زیرکونیا است. سطح نانوذرات، تحت تاثیر عوامل کولپینگ سیلان قرار گرفته است که پس از قرار دادن و

کیور کردن کامپوزیت، امکان باند شدن ذرات به ماتریکس رزینی را فراهم می‌کند. سنتز این نانومرها بوسیله پدیده سل بوده و ذراتی

هم اندازه تولید می‌شود. بنابراین اگر این ذرات به تنهایی برای ساخت کامپوزیت‌های پرفیلر استفاده شوند خصوصیات رئولوژیک به

دست آمده ضعیف خواهد بود. (تعریف رئولوژیک در کتاب نیست. رئولوژیک: ویسکوالاستیک. رئولوژی: مطالعه دفورمیشن و flow مواد).

برای حل این مشکل نوع دوم ذرات با عنوان نانوکلاسترها طراحی شدند. نانوکلاسترها از سل سیلیکا یا مخلوطی

از اکسیدهای سیلیکا و زیرکونیا و با روش سینترینگ سبک اکسیدهای نانومتری ساخته می‌شوند. اندازه ذرات

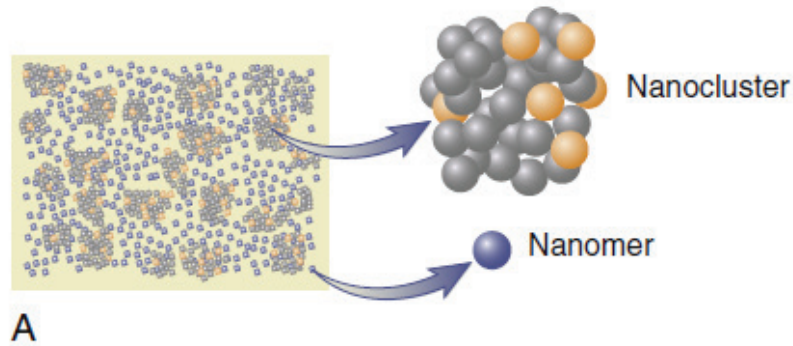
اولیه برای تولید آن‌ها ۷۵-۵ نانومتر است. کلاسترها می‌توانند به گونه ای ساخته شوند که توزیع وسیعی از سایز ذرات

در محدوده ۱۰۰ nm تا مقادیر زیر میکرون و میانگین سایز ۰/۶ میکرون را داشته باشند.

منحصر به فرد بودن کامپوزیت‌های نانوفیلد در این است که استحکام مکانیکی میکروهیبریدها را دارا بوده، به علاوه پالایش

سطحی خود را در حین سرویس دهی حفظ می‌کنند. این به دلیل آن است که نانوکلاسترها در حین ابریژن، با سرعتی مشابه

ماتریکس اطراف دچار shear می‌شوند و بنابراین سطح صاف ترمیم برای مدت طولانی تری حفظ می‌شود.



شکل ۱-۱: دیاگرام شماتیک یک کامپوزیت نانوفیلد متشکل از نانوکلاسترها و نانومرها

نانو فیلرها باعث بهبود خواص نوری نیز می‌شوند. در کامپوزیت‌های هیبرید سایز ذرات فیلر ۳-۴ میکرون می‌باشد. در صورت عدم تطابق ضریب شکست (توانایی یک ماده برای انتقال نور) ذرات و رزین، ذرات به دلیل پراکنده کردن نور، موادی اپک ایجاد می‌کنند.

**نانوفیلرها بسیار کوچک تر از طول موج نور بوده و بنابراین با ضریب شکست قابل اندازه گیری نمی‌باشند. پس از برخورد نور، نور با طول موج بلند از ماده عبور کرده و ترانس لوسنسی بیشتر به نظر می‌رسد.**

هم چنین با قرار گرفتن کامپوزیت‌های نانوفیلد روی یک پس زمینه ی سیاه، نانوذرات و نانوکلاسترها، ترجیحاً نور آبی را پراکنده کرده و اثر **opalescent** را در کامپوزیت ایجاد می‌کنند. این اثر، ظاهر زنده تری که مطابق با مینای طبیعی است را ایجاد می‌کند.

مقاومت به سایش این کامپوزیتها پس از ۳-۵ سال استفاده کلینیکی مشابه با مینای دندان است.

	Hybrid	Microfill	Nanocomposite
0	11.7	22.5	11.9
100	88.3	77.7	88.1
3 (0.1)	87.4 (0.1)	93.3 (0.1)	94.6 (0.2)
			94.5 (0.3)
			96.8 (0.3)

شکل ۱-۲: ترانسلوسنسی یک کامپوزیت هیبرید، کامپوزیت میکروفیلد و یک نانوکامپوزیت

کامپوزیت‌های نانوهیبرید: این کامپوزیت‌ها از ذرات بزرگتر (۴-۵ میکرون) به همراه ذرات نانومتری تشکیل شده اند و بنابراین هیبریدی بوده و کامپوزیت‌های نانوفیلد حقیقی نیستند. صافی سطح و سایش هر کامپوزیت توسط اندازه بزرگترین ذرات فیلر آن تعیین می‌شود و بنابراین این کامپوزیت‌ها نیز مانند میکروهیبریدها به تدریج کدر می‌شوند.

## فاز اینتر فاسیال و عامل کوپلینگ

عامل کوپلینگ برای عملیات سطحی فیله‌ها قبل از اختلاط با جزء مونومری بر روی آن‌ها (فیله‌ها) به کار برده شده و باعث پیوند بین فازهای آلی و غیرآلی کامپوزیت‌ها می‌شود و برای عملکرد موفقیت آمیز کامپوزیت ضروری است. یک انتهای این ملکول‌ها دارای گروه‌های فانکشنال (متوکسی) بوده که پس از هیدرولیز شدن با فیله غیرآلی واکنش می‌دهد و انتهای دیگر ملکول نیز با دارا بودن پیوندهای دوگانه متاکریلاتی با مونومرها کوپلمریزه می‌شود.

### رایج ترین عامل کوپلینگ:

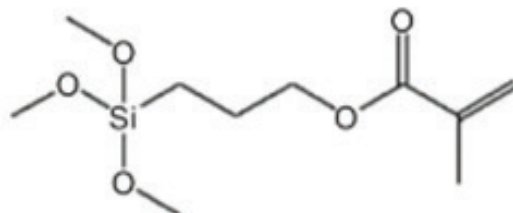
ترکیبات سیلیکون آلی به نام سیلان (۳- متاکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (MPTS))

در کامپوزیت‌های با انقباض کم عامل کوپلینگ فانکشنالیزه شده با اپوکسی، ۳- گلیسیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (GPTS)، به منظور باند فیله به ماتریکس اکسیران (oxirane) استفاده می‌شود.

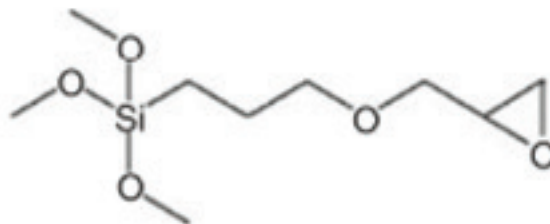
طی عملیات سطحی فیله گروه‌های متوکسی هیدرولیز شده و با یک واکنش اسید یا باز، گروه‌های هیدروکسیل را تولید می‌کنند. این گروه‌ها پس از تراکم به وسیله پیوندهای کووالانسی با گروه‌های هیدروکسیل روی سطح فیله متصل می‌شوند. طی کیورینگ کامپوزیت، پیوندهای دوگانه گروه‌های متاکریلوکسی سطح فیله با رزین‌های مونومر واکنش می‌دهند.

### نقش عوامل کوپلینگ:

- ۱- با تشکیل پل interfacial فیله و ماتریس رزینی را به هم متصل می‌کند.
- ۲- خواص مکانیکی را بهبود بخشیده و کنده شدن فیله‌ها از ماتریس را طی سایش کلینیکی به حداقل می‌رساند.
- ۳- فاز اینتر فاسیال تشکیل شده، عامل توزیع استرس بین ذرات مجاور و ماتریس پلیمری است.
- ۴- با فراهم کردن یک محیط هیدروفوبیک جذب آب کامپوزیت را به حداقل می‌رساند.



Structure of 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane



Structure of 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane

## آغازگر و تسریع کننده‌ها

سیستم آغازگر- تسریع کننده نیز مسئول پلیمریزه شدن سیستم به یک توده سفت است که این واکنش پلیمریزاسیون می‌تواند به صورت نوری، شیمیایی (سلف کیورینگ) و نوری- شیمیایی (دووال کیورینگ) باشد. در فعال سازی نوری، نور آبی در طول موج ۴۶۵ nm توسط یک عامل حساس به نور مانند کامفورکینون جذب می‌شود.

**کامفورکینون در فرایند تولید به میزان ۱٪- ۰/۱ به مونومر اضافه می‌شود.**

در کامپوزیت‌های متاکریلاتی رادیکال‌های آزاد پس از فعال سازی تولید شده و واکنش با حضور یک آمین آلی (آلیفاتیک یا آروماتیک) تسریع می‌شود. تا قبل از اکسپوزر به نور، آمین و کامفورکینون در دمای اتاق پایدار هستند.

**کامفورکینون باعث زرد بودن کامپوزیت کیور نشده می‌شود که در حین کیور شدن سفید می‌شود.**

فعال سازی شیمیایی، با واکنش بین یک آمین آلی (خمیر کاتالیست) با پراکسید آلی (خمیر یونیورسال) انجام شده و رادیکال‌های آزاد تولید می‌کند. این رادیکال‌های آزاد با حمله به باندهای دو گانه کربن باعث پلیمریزاسیون کامپوزیت می‌شوند. کامپوزیت‌های dual cure (مانند core و محصولات موقت) حاوی آغازگر و تسریع کننده‌هایی هستند که امکان فعال سازی با نور و سپس فعال سازی شیمیایی (سلف کیورینگ) را فراهم می‌کنند. در کامپوزیت‌های سیلوران، پس از اکسپوزر به نور کاتیون‌هایی تولید می‌شود. سایر اجزا آغازگر (نمک‌های یدونیوم و اهدا کنندگان الکترون) نیز گونه‌های کاتیونی فعالی را تولید می‌کنند که فرآیند پلیمریزاسیون را آغاز می‌کنند.

## پیگمان‌ها و سایر اجزا

شایعترین رنگدانه‌ها: اکسید آهن

مقیاس‌های مختلفی برای توصیف رنگ کامپوزیت‌ها به کار می‌روند. عامل جذب UV به منظور به حداقل رساندن تغییرات رنگ ناشی از اکسیداسیون اضافه می‌شود. رنگ‌های تیره و اپک نمی‌توانند عمق کیورینگ مشابهی با رنگ‌های ترانسلسنت داشته باشند.

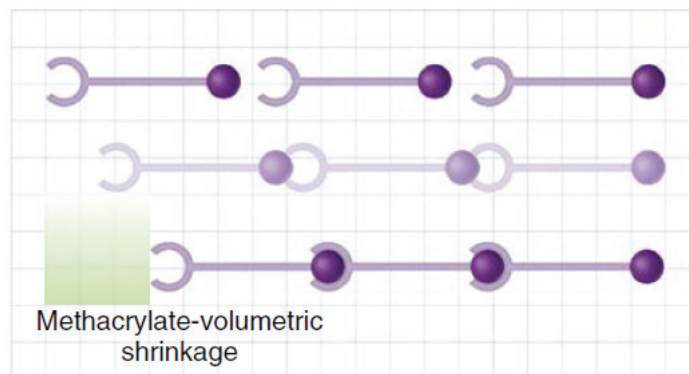


عوامل فلئورسنت که برای بهبود وایتالیته نوری (optical vitality) و تقلید ظاهر طبیعی دندان‌ها به کامپوزیت اضافه می‌شوند نورهای محدوده ی بنفش و فرابنفش طیف الکترومغناطیسی (۳۷۰-۳۴۰ نانومتر) را جذب کرده و آن را در محدوده ی آبی (۴۷۰-۴۲۰ نانومتر) ساطع می‌کنند. این افزودنیها باعث اثر سفیدکنندگی می‌شوند و با افزایش میزان کلی نور آبی منعکس شده، ماده کمتر زرد به نظر می‌رسد.

## واکنش پلیمریزاسیون

### • پلیمریزاسیون کامپوزیت‌های متاکریلاتی

شبهه پلیمری کامپوزیت‌های متاکریلاتی با واکنش پلیمریزاسیون افزایشی رادیکال‌های آزاد تشکیل می‌شود. این واکنش پلیمریزاسیون شامل ۳ مرحله ی شروع (initiation)، انتشار (propagation) و اتمام (termination) می‌باشد. در مرحله انتشار اضافه شدن سریع مولکول‌های مونومر باقی مانده به هسته فعال، رشد بیش تر زنجیره پلیمری را فراهم می‌کند. واکنش انتشار تا توقف رادیکال آزاد در حال رشد ادامه می‌یابد. درجه پلیمریزاسیون بسته به این که پلیمریزاسیون در عمق ترمیم یا در لایه سطحی ممانعت شده با هوا باشد از ۸۰٪-۳۵٪ متفاوت است و در کامپوزیت‌های لایت کیور با فاصله نور از ترمیم و زمان اکسپوزر به نور تغییر می‌کند و در کامپوزیت‌های لابراتواری که در دما و شدت بالا post-cured می‌شوند بیش تر است.



شکل ۳-۱: تصویر شماتیک پلیمریزاسیون رزین متاکریلات و انقباض حجمی ناشی از آن

در حین پلیمریزاسیون با کاهش حجم واندروالس و حجم آزاد مولکولی کاهش حجم کامپوزیت و انقباض دیده می‌شود. کاهش حجم واندروالس به دلیل تبدیل پیوند دوگانه به پیوند تکی و تغییر طول پیوند و کاهش حجم آزاد مولکولی به دلیل کاهش حرکات چرخشی و حرارتی تصادفی که در پلیمر نسبت به مونومر محدودتر می‌شود، اتفاق می‌افتد. حجم واندروالس، حجم خود مولکول است که از اتم‌ها و طول پیوند ناشی شده است.

روش‌های به حداقل رساندن انقباض پلیمریزاسیون:

۱- استفاده از رزین‌های از پیش پلیمریزه شده

۲- به حداکثر رساندن میزان فیلرهای غیرآلی