

Polymerization
Quarterly, 2016
Volume 6, Number 2
Pages 70-81
ISSN: 2252-0449

Multifunctional Composites as Filling Materials in Dentistry

Atousa Samanian Baghersad* and Mohammad Mirjalili

Department of Textile and Polymer Engineering, Yazd Branch, Islamic Azad University,
Yazd, Iran

Received: 28 May 2015, Accepted: 5 September 2015

Abstract

With advances made by material science and improvements in properties of polymers used as dental materials and increasing their applications, we have made attempts in studying polymer composites as filling materials which have been extensively used in dental applications. Indental filling procedure which is a pervasive issue in dentistry in addition to the maintaining the health and strength of the teeth, their appearance is also very important to be preserved. In this paper, multi-functional composites, their components, three different types of polymer matrix, polymerization reaction, and physical properties of these composites are investigated. The advanced polymer filler materials introduced in to the market over 50 years illustrate that they are viable alternatives to amalgam both in terms of appearance and physical and chemical properties. Monomers including conventional methacrylates, methacrylates with low shrinkage and silver, and their fillers and coupling agents are discussed.

Key Words

composite,
multi-functional composite,
polymerization,
polymer resin base,
dental filling

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: a.samanian@iauyazd.ac.ir

کامپوزیت‌های چندعاملی به‌عنوان پرکننده در دندانپزشکی

آتوسا سامانیان باقرصاد*، محمد میرجلیلی
یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد یزد، دانشکده مهندسی نساجی و پلیمر

دریافت: ۱۳۹۴/۳/۷، پذیرش: ۱۳۹۴/۶/۱۴

با توجه به پیشرفت روزافزون علم مواد، که موجب افزایش و بهبود خواص و کاربردهای آن‌ها می‌شود، لازم است به‌طور دقیق‌تر به بررسی مواد پرکننده دندان‌پراخته شود. پرکردن دندان‌ها موضوع فراگیری در دندان‌پزشکی است که افزون بر حفظ و توسعه سلامت و استحکام دندان‌ها، در حفظ زیبایی ظاهری نیز بسیار اهمیت دارد. در مقاله پیش رو، پس از معرفی کامپوزیت‌های چندعاملی و اجزای آن‌ها، به بررسی سه ماتریس پلیمری، واکنش پلیمر شدن و برخی خواص فیزیکی آن‌ها پرداخته می‌شود. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد، مواد پرکننده پلیمری با گذشت ۵۰ سال از معرفی به بازار و در اثر پیشرفت‌های روزافزون و سازنده، هم از نظر ظاهری و هم خواص فیزیکی و شیمیایی، می‌تواند به جایگزین مناسبی برای آمالگام، دوست آشنا و قدیمی دندان‌پزشکان، تبدیل شود. در این پژوهش، در کنار معرفی چند ماتریس رزینی، از جمله مونومرهای متاکریلات، متاکریلات با انقباض کم و سیلوران، به پرکننده‌ها و عوامل جفت‌کننده آن‌ها اشاره می‌شود.

بسیار ش
فصلنامه علمی- ترویجی
سال ششم، شماره ۲
صفحه ۸۱-۷۰، ۱۳۹۵
ISSN: 2252-0449

چکیده



آتوسا سامانیان باقرصاد



محمد میرجلیلی

واژگان کلیدی

کامپوزیت،
کامپوزیت چندعاملی،
پلیمر شدن،
پلیمر پایه رزینی،
پرکننده دندان

مقدمه

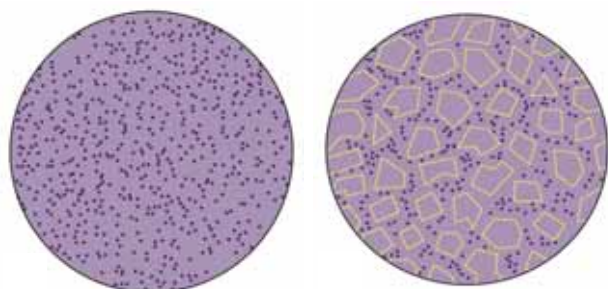
کامپوزیت ها، ترکیبی از دو یا چند دسته از موادند. رایج ترین کامپوزیت در دندان پزشکی ترکیبی از پلیمر و سرامیک است [۱،۲] که در آن، پلیمر به منظور اتصال ذرات سرامیک به کار می رود. پلیمر در کامپوزیت های دندان به عنوان ماتریس و ذرات، مواد تقویت کننده هستند. کامپوزیت های دارای ماتریس پلیمری [۳،۴]، که با نام کامپوزیت های رزینی نیز شناخته می شوند، در ترمیم های داخل تاجی و خارج تاجی، ترمیم های موقت و دندان های مصنوعی و نیز به عنوان عامل درزگیر استفاده می شوند. این مواد به طور معمول، دارای سفتی و سختی متوسط و قابلیت شکل پذیری و ماشین کاری هستند. همچنین، عایق گرما و الکتریسیته بوده و تا حدودی نیز در آب انحلال پذیرند [۵].

خواص کامپوزیت، حدواسط دو ماده تشکیل دهنده آن است. از مزایای ترکیب دو دسته از مواد، قابلیت ساخت ماده جدیدی است که ویژگی های رفتاری مطلوبی دارد. این ویژگی ها، با یک ماده به تنهایی، به دست نمی آید. به عنوان نمونه، ذرات سرامیک به تنهایی، قابلیت متراکم یا فشرده شدن را ندارند. اما افزودن پلیمر موجب می شود، کامپوزیت قابلیت کاربرد به عنوان خمیر را به دست آورد. استفاده از پلیمر به تنهایی نیز، ثبات و سفتی مناسبی را فراهم نمی کند. این ویژگی ها، به وسیله ذرات سرامیک فراهم می شوند. از سوی دیگر، با افزایش نگرانی ها درباره آثار بهداشتی و محیطی جیوه موجود در آمالگام، محبوبیت کامپوزیت های رزینی همچنان در حال افزایش است [۶].

کامپوزیت های چندعاملی

رزین کامپوزیت از چهار جزء اصلی ماتریس پلیمری آلی، ذرات پرکننده غیرآلی، عامل جفت کننده و سامانه آغازگر-شتاب دهنده تشکیل شده است.

امروزه، ماتریس پلیمری در اغلب کامپوزیت های دندان تجاری، ماتریسی با پیوند عرضی از مونومرهای دی متاکریلات است که متداول ترین آن ها، دی متاکریلات های آروماتیک هستند. پیوندهای دوگانه در دو انتهای این مولکول ها قرار می گیرند. این کار، به وسیله آغاز شدن با کمک رادیکال های آزاد در اثر پلیمر شدن افزایشی، انجام پذیر است. این مونومرها می توانند خواص نوری مکانیکی و بالینی مطلوبی را فراهم کنند. اما به دلیل گرانبودن، لازم است با مونومرهای رقیق کننده با وزن مولکولی کم، مخلوط شوند تا پس از وارد کردن پرکننده ها، قوام مناسبی برای کارکرد بالینی به دست آید. به تازگی، کامپوزیت های با انقباض کم معرفی شده اند که برای



(ب)

(الف)

شکل ۱- نمودار دوبعدی کامپوزیت ها: (الف) با ذرات ریز و (ب) با ذرات بسیار ریز [۸].

نمونه، دارای مونومرهای با گروه های عاملی اپوکسی (با نام اکسیران نیز شناخته می شود) در انتهای زنجیرها هستند. پلیمر شدن این مواد، به وسیله کاتیون ها آغاز می شود. در سایر رزین های کامپوزیت های تجاری از مونومرهای مختلف و فناوری پرکننده ها، برای کاهش تنش ناشی از انقباض حین پلیمر شدن (جمع شدگی) استفاده می کنند [۷].

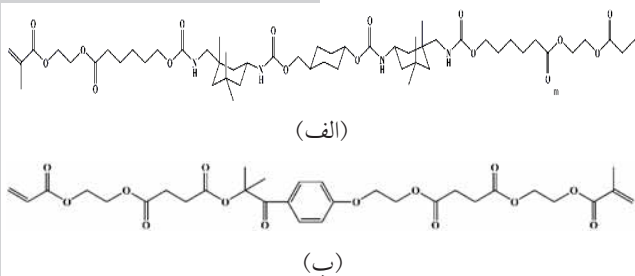
پراکنه ذرات پرکننده غیرآلی ممکن است از یک یا چند ماده غیرآلی، مانند شیشه یا کوارتز ساییده شده ریز، سرامیک های ساخته شده با روش سل-ژل، میکروسیلیکا یا به تازگی نانوذرات تشکیل شده باشند (شکل ۱).

عامل اتصال، سیلان آلی است که اغلب سیلان نامیده می شود [۹]. این ماده به وسیله کارخانه سازنده، روی پرکننده ها برای انجام عملیات سطحی، پیش از اختلاط اجزای غیرآلی با مخلوط مونومر واکنش نیافته، به کار می رود. سیلان ها، عامل اتصال نامیده می شوند، زیرا باعث پیوند میان فازهای آلی و غیرآلی کامپوزیت ها می شوند. یک انتهای مولکول، دارای گروه های عاملی، مانند متوکسی است که آبکافت شده و با پرکننده غیرآلی واکنش می دهد. انتهای دیگر مولکول، دارای پیوند دوگانه متاکریلاتی است که با مونومرها کوپلیمر می شود. نقش سامانه آغازگر-شتاب دهنده، پلیمر شدن و شبکه ای کردن سامانه به توده ای سخت است. واکنش پلیمر شدن، می تواند با فعال شدن نوری، خودپخت (فعال شدن شیمیایی) و دوپخت (نوری و شیمیایی) آغاز شود [۸،۱۰].

ماتریس رزینی

مونومرهای متاکریلات

اغلب مونومرهای استفاده شده برای ماتریس رزینی، ترکیبات دی متاکریلات اند [۱۱،۱۲]. اما ۲،۲-بیس [۴- (۲-هیدروکسی-۳-متاکریلوکسی پروپوکسی) فنیل] پروپان (Bis-GMA) و یورتان

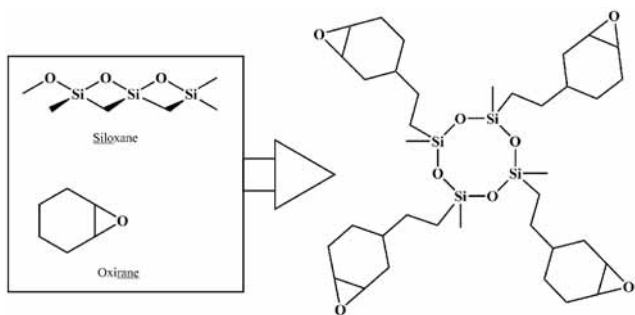


طرح ۳- (الف) ساختار مونومری دارای واحد سیکلوآلیفاتیک (ب) ساختار مونومر با واحد جداشدنی در اثر تابش نور [۱۴].

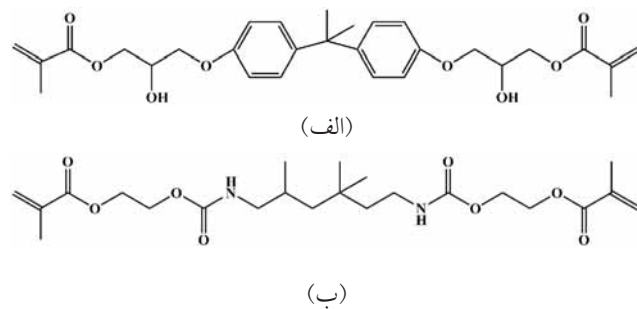
تنش پلیمرشدن کامپوزیت‌ها استفاده می‌شوند. رویکرد کلی، مبنی بر افزایش فاصله میان گروه‌های متاکریلاتی است که به کاهش تراکم پیوند عرضی یا افزایش سفتی مونومرها منجر می‌شود. بعضی نمونه‌ها شامل اسیدهای دایمر، واحدهای آلیفاتیک‌های حلقوی و واحدهای نورگسستی (photocleavable)، برای حذف تنش پس از پلیمرشدن است (طرح‌های ۳-الف و ب). عوامل پیوندزنی استفاده شده به‌طور گسترده با این کامپوزیت‌ها، نیز از مونومرهای آلی مشابه تهیه می‌شوند، به نحوی که با کامپوزیت‌ها سازگار باشند [۱۴].

مونومر سیلوران با جمع‌شدگی کم

به‌منظور کاهش جمع‌شدگی و تنش داخلی بازسازی که در اثر پلیمرشدن ایجاد می‌شود، سامانه مونومری جدیدی با نام سیلوران تهیه شده است. نام سیلوران، از ترکیب نام‌های سیلوکسان و اکسیران (که اپوکسی نیز نامیده می‌شود) تشکیل شده که اجزای ساختار شیمیایی آن هستند (طرح ۴). عامل سیلوکسان، باعث آب‌گریز شدن کامپوزیت می‌شود. در عامل اکسیران، از راه پلیمرشدن کاتیونی، باز شدن پیوند عرضی حلقه اتفاق می‌افتد. به‌منظور پلیمرشدن سیلوران، سامانه‌های آغازگر اختصاصی لازم است. در انتخاب سامانه پرکننده باید دقت شود، زیرا اگر سطح پرکننده، دارای هرگونه خاصیت قلیایی باقی‌مانده باشد (مانند بعضی شیشه‌ها و سامانه‌های ساخته



طرح ۴- ساختار سیلوران [۱۵].

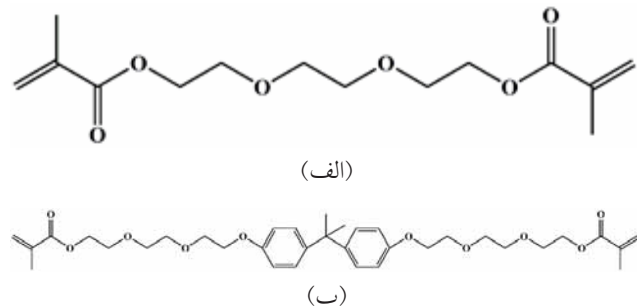


طرح ۱- (الف) طرح ۱- ۲،۲-بیس [۴- (۲-هیدروکسی-۳-متاکریلویکسی پروپوکسی) فنیل] پروپان (Bis-GMA)، (ب) یورتان دی‌متاکریلات (UDMA) [۱۱].

دی‌متاکریلات (UDMA)، دو مونومری هستند که به‌طور معمول به‌کار می‌روند (طرح‌های ۱-الف و ب). هر دو مونومر، پیوندهای فعال دوگانه کربن در هر انتها دارند. این پیوندها می‌توانند تحت پلیمرشدن افزایشی آغاز شده با آغازگرهای رادیکال‌های آزاد قرار گیرند. استفاده از گروه‌های آروماتیک، باعث تطابق خوب ضریب شکست، با شیشه‌های پرتومات (radio-opaque) می‌شود. بنابراین، خواص نوری کلی کامپوزیت بهبود می‌یابد [۱۳]. تعدادی از تولیدکنندگان تجاری، از هر دو مونومر Bis-GMA و UDMA استفاده می‌کنند. با توجه به گرانبوی زیاد مونومرها، به‌ویژه Bis-GMA، لازم است رقیق‌کننده به آن افزوده شود. ترکیبات با وزن مولکولی کم و دارای پیوندهای دوگانه کربن دوعاملی، مانند تری‌اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات (TEGDMA) یا اتوکسی بیس فنول A دی‌متاکریلات (Bis-GMA6)، به‌وسیله کارخانه سازنده، برای کاهش و کنترل گرانبوی کامپوزیت ترکیبی اضافه می‌شوند (طرح‌های ۲-الف و ب).

مونومرهای متاکریلاتی با جمع‌شدگی کم

از سال ۲۰۰۸، در محصولات تجاری جدیدتر معرفی شده، انواع دیگری از مونومرهای متاکریلاتی، به‌منظور کنترل انقباض حجمی و



طرح ۲- (الف) تری‌اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات (TEGDM)، (ب) اتوکسی بیس فنول A دی‌متاکریلات (Bis-EMA6) [۱۱].

دو نوع متمایز از کامپوزیت‌های دندانی موجود، که دارای نانوذرات هستند عبارت‌اند از:

- نانوپرسیده‌ها: این کامپوزیت‌ها، دارای ذرات نانومتری (1 nm تا 100 nm) در سراسر ماتریس رزینی هستند و ذرات بزرگ‌تر اولیه، وجود ندارند.

- نانو هیبریدها: این کامپوزیت‌ها، از ذرات بزرگتر (0.4 μm تا 5 μm)، همراه با ذرات نانومتری تشکیل شده‌اند. بنابراین، آن‌ها مواد هیبریدی بوده و کامپوزیت‌های نانوپرسیده حقیقی نیستند [۱۸].

برای تهیه این دسته از کامپوزیت‌ها، دو نوع نانوذره تولید و استفاده می‌شوند. نوع اول، شامل ذرات نانومتری است که در اصل ذرات سیلیکا یا زیرکونیا با جرم یکسان، متراکم نشده و کلوخه نشده هستند. سطح این نانوذرات، تحت اثر عوامل اتصال سیلانی قرار گرفته و پس از افزودن به کامپوزیت و پخت آن، امکان

شده از روش سل-ژل)، کامپوزیت ممکن است ناپایدار شود. افزون بر این، لازم است سامانه چسب اختصاصی، برای ایجاد پیوند این مواد در هنگام استفاده بالینی موجود باشد [۱۵].

پرکننده‌ها و دسته‌بندی کامپوزیت‌ها

پرکننده‌ها، بخش عمده‌ای از وزن یا حجم کامپوزیت‌ها را تشکیل می‌دهند. عملکرد پرکننده، تقویت ماتریس رزینی، فراهم کردن درجه مناسب درخشندگی در نور و کنترل جمع‌شدگی کامپوزیت در هنگام پلیمرشدن است. پرکننده‌ها به‌طور سنتی، با سایش مواد غیرآلی مانند کوارتز، شیشه یا سرامیک‌های ساخته شده از سل-ژل به دست می‌آیند. بیشتر شیشه‌ها، دارای اکسیدهای فلزی سنگین، مانند باریم یا روی هستند. در نتیجه، زمانی که در برابر پرتو ایکس قرار گیرند، پرتوماتی ایجاد می‌کنند. بهتر است، توزیعی از قطرهای متفاوت پرکننده وجود داشته باشد. بدین ترتیب، ذرات کوچک‌تر به فضای میان ذرات بزرگ‌تر نفوذ می‌کنند و تراکم مناسب‌تری را ارائه می‌دهند. به‌تازگی نانوپرکننده‌ها، وارد کامپوزیت‌ها شده‌اند که در مبحث نانوپرکننده و نانوکامپوزیت‌ها بررسی می‌شوند [۱۵].

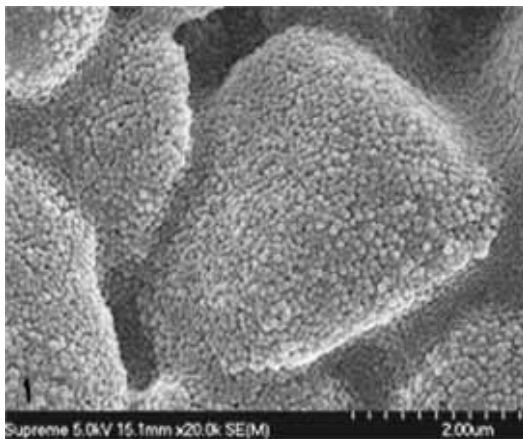
در ادامه، روش مفیدی برای دسته‌بندی کامپوزیت‌های دندانی، بر اساس اندازه، شکل ذرات و توزیع اندازه ذرات پرکننده، شرح داده می‌شود.

میکروپر شده‌ها

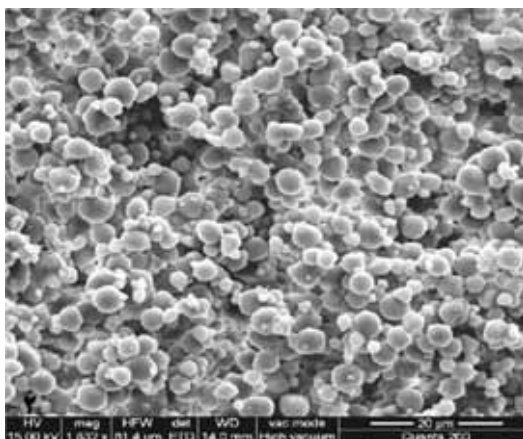
کامپوزیت‌های اولیه، میکروپر شده‌ها بودند. این کامپوزیت‌ها، دارای ذرات کروی یا نامنظم بزرگ، با میانگین قطر 20 μm تا 30 μm و تقریباً مات بوده و مقاومت سایشی کمی داشتند [۱۶].

نانوپرکننده‌ها و نانو کامپوزیت‌ها

آخرین پیشرفت در فناوری کامپوزیت، استفاده از نانوفناوری در توسعه پرکننده‌ها بوده است. نانوفناوری تولید ساختارها و مواد عملکردی، در محدوده 1 nm تا 100 nm (مقیاس نانو) به‌وسیله روش‌های فیزیکی و شیمیایی مختلف است. به‌منظور ایجاد ساختارهایی با ویژگی‌ها و عملکردهای جدید و نیز به دلیل اندازه کوچک آن‌ها، نانوفناوری به ابزار و سامانه‌هایی خاص نیاز دارد. اگرچه در نانوکامپوزیت‌های حقیقی، همه ذرات پرکننده باید دارای ابعاد نانومتری باشند، واژه نانوفناوری کمی عامیانه شده است تا جایی که گاهی از آن، در توصیف ماده، استفاده نادرست می‌شود. امروزه نانوذرات اکسید شده، از متداول‌ترین انواع نانوذرات به‌کار رفته در کامپوزیت‌های دندان‌پزشکی هستند [۱۷]. در حال حاضر،

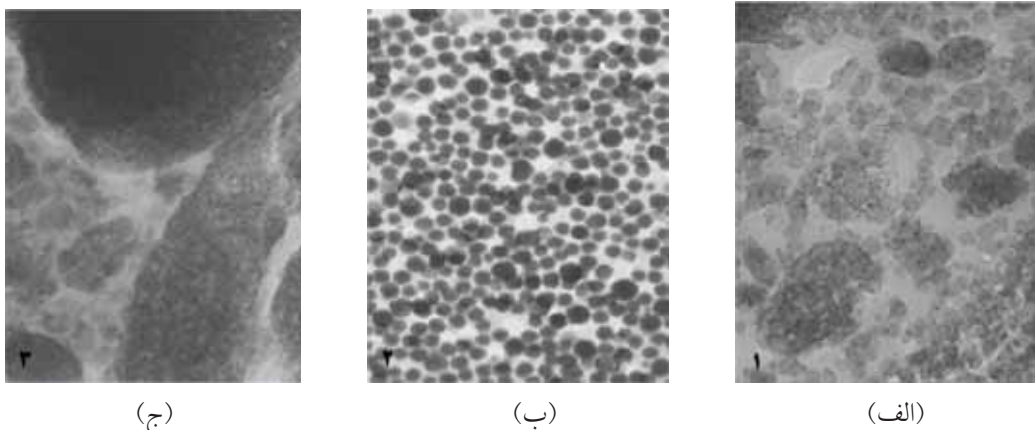


(الف)



(ب)

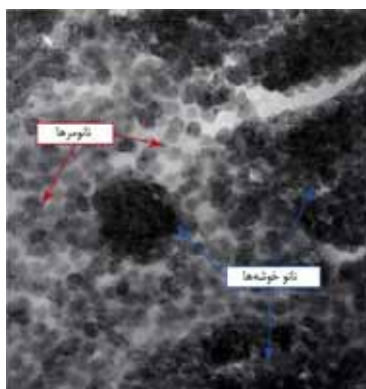
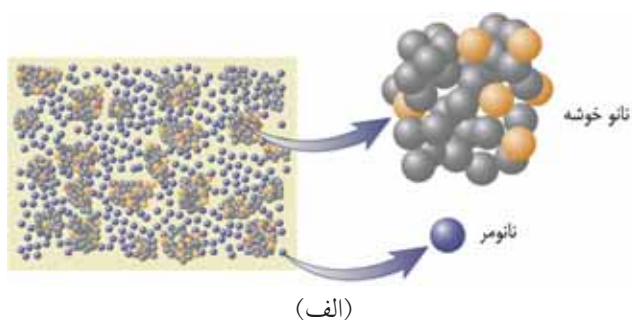
شکل ۲- (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوخوشه سیلیکا در کامپوزیت تجاری Filtek™ Supreme™ ESPETM 3M و (ب) تصویر نانوخوشه سیلیکا-زیرکونیا در Filtek Supreme Ultra [۱۸].



شکل ۳- تصویر TEM کامپوزیت دارای: (الف) ذرات نانومری، (ب) ذرات نانوخوشه و (ج) پرکننده‌های هیبریدی [۱۸].

است. در این کامپوزیت، ترکیبی از ذرات نانومری و نانوخوشه‌ای وجود دارد که با نسبت ترکیبی مطلوب استفاده شده‌اند (شکل ۴-الف). تصویر TEM از نانو کامپوزیت نیز وجود دو نوع نانوپرکننده را در آن نشان می‌دهد (شکل ۴-ب).

منحصربه‌فرد بودن کامپوزیت‌های نانوپر شده در دارا بودن استحکام مکانیکی، مانند میکروهیبریدهاست. درحالی‌که، مانند یک



(ب)

شکل ۴- (الف) نمای کامپوزیت نانوپر شده متشکل از نانومرها و نانوخوشه‌ها و (ب) تصویر SEM کامپوزیت با پرکننده‌های نانومری و نانوخوشه‌ای [۱۹].

تشکیل پیوند ذرات با ماتریس رزینی فراهم می‌شود. نانومرها، به‌وسیله پدیده سل سنتز شده و ذراتی هم‌اندازه تولید می‌کنند. به همین دلیل، اگر ذرات نانومتری به‌تنهایی برای ساخت کامپوزیت‌های دارای پرکننده استفاده شوند، ویژگی‌های رئولوژی ضعیفی به‌دست می‌آید. برای غلبه بر این نقطه ضعف، تولیدکننده نوع دومی از نانوپرکننده‌ها را طراحی کرده است که نانوخوشه (nano-cluster) نامیده می‌شوند. نانوخوشه‌ها، با گیرش سبک نانوآکسیدها ساخته می‌شوند تا خوشه‌هایی از توزیع کنترل شده اندازه ذرات تشکیل شود. نانوخوشه‌ها، از روش سل سیلیکا به‌تنهایی و نیز از مخلوط اکسیدهای سیلیکا و زیرکونیا تولید می‌شوند. اندازه اولیه نانوذرات استفاده شده برای تهیه نانوخوشه‌ها، در محدوده ۵ nm تا ۷۵ nm قرار دارد.

شایان توجه است، نانوذرات در نانوخوشه، مانند خوشه انگور، شکل تکی خود را حفظ می‌کنند. خوشه‌ها می‌توانند به‌گونه‌ای ساخته شوند که دارای توزیع اندازه ذرات گسترده در محدوده ۱۰۰ nm تا مقادیر زیر میکرو باشند. شکل ۲-الف، تصویر SEM از نانوخوشه سیلیکا را در کامپوزیت تجاری نشان می‌دهد که ماتریس رزینی آن، به‌وسیله شست‌وشو با استون برداشته شده است. در این ماده، سطح نانوخوشه‌ها در اثر عامل اتصال سیلانی قرار گرفته است که سازگاری و تشکیل پیوند شیمیایی با سامانه رزینی را فراهم می‌کند. شکل ۲-ب، ریزنگاشتی از نانوخوشه متشکل از سیلیکا و زیرکونیا را نشان می‌دهد.

تفاوت معماری ذرات نانوخوشه، نانومرها و پرکننده‌های میکروهیبریدی متداول، به‌راحتی در ریزنگاشت‌های TEMs کامپوزیت‌های تهیه شده از این پرکننده‌ها آشکار است (شکل ۳). تاکنون، تنها یک نوع کامپوزیت نانوپر شده دندانی حقیقی موجود

میکروپر شده، صاف بودن خود را در هنگام کاربری حفظ می‌کنند. براقیت اولیه بسیاری از ترمیم‌ها کاملاً مناسب است، اما در کامپوزیت‌های هیبریدی (میکروهیبریدها و نانو هیبریدها) کنده شدن پرکننده‌های بزرگ، باعث ازدست رفتن براقیت می‌شود. در مقابل، در کامپوزیت نانو پر شده، نانو خوشه‌ها در هنگام سایش (سایش و از بین رفتن ساختار دندان در اثر نیروهای خارجی به‌جز جویدن) با سرعتی مشابه ماتریس اطراف، دچار برش می‌شوند. این رفتار باعث می‌شود، ترمیم برای مدت طولانی‌تری سطح صاف خود را حفظ کند. تجزیه نوری سطح صیقلی شده، با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی پس از سایش طولانی‌مدت با مسواک انجام می‌شود [۱۹].

خواص نوری نیز مزایایی به نانو پرکننده‌ها می‌دهند. به‌طور کلی، در کامپوزیت‌های بدون رنگ‌دانه دندان پزشکی، فراهم کردن کدری بصری کم مطلوب است. این رفتار باعث ایجاد طیف گسترده‌ای از برش و ماتی می‌شود. بنابراین، دندان پزشکی می‌تواند ترمیمی بسیار زیبا را طراحی کند. در انواع هیبریدی کامپوزیت‌ها، اندازه ذرات پرکننده $0.4 \mu\text{m}$ تا $3 \mu\text{m}$ است. ضریب شکست، قابلیت ماده را برای انتقال نور اندازه‌گیری می‌کند. وقتی ضریب شکست ذرات و رزین مطابق نباشد، ذرات با پراکنده کردن نور، باعث ایجاد مواد کدر می‌شوند. اندازه ذرات پرکننده‌های نانومری، به‌مراتب کوچک‌تر از طول موج نور است. در نتیجه، اندازه‌گیری آن‌ها به‌وسیله ضریب شکست امکان‌پذیر نیست. با ورود نور، نور با طول موج بلند به‌طور مستقیم از ماده عبور می‌کند و مواد شفاف‌تر به‌نظر می‌رسند. نمونه کامپوزیت نانو پر شده، که به‌طور عمده از پرکننده نانومری ساخته شده، کاملاً شفاف است و پس‌زمینه کامپوزیت، به‌راحتی دیده می‌شود. افزون بر این، ذرات نانومری و نانو خوشه پس از قرار گرفتن روی پس‌زمینه سیاه، ترجیحاً نور آبی را پراکنده می‌کنند و کامپوزیت را شیری‌رنگ نشان می‌دهد. این اثر، ظاهر زنده‌تری به کامپوزیت می‌دهد، زیرا مبنای طبیعی دندان مشابه همین ویژگی را از خود نشان می‌دهد.

قابلیت ایجاد کامپوزیت با ماتی بسیار کم، فرمول‌بندی گستره وسیعی از گزینه‌های لایه و ماتی را امکان‌پذیر می‌سازد. این گستره از رنگ‌های نیمه‌شفاف‌تر لازم برای لایه سطح جوده و برای لایه نهایی ترمیم‌های چندلایه، رنگ‌های مات مدنظر برای مینا، بدنه دندان و رنگ‌های عاجی را شامل می‌شود. در نتیجه، دندان پزشکی بسته به زیبایی لازم، در انتخاب رنگ واحد یا روش لایه‌بندی چندرنگ، آزادی عمل دارد. مشخص شده است، مقاومت به سایش این ماده، پس از ۳ تا ۵ سال استفاده بالینی، مشابه مینای دندان انسان است [۲۰].

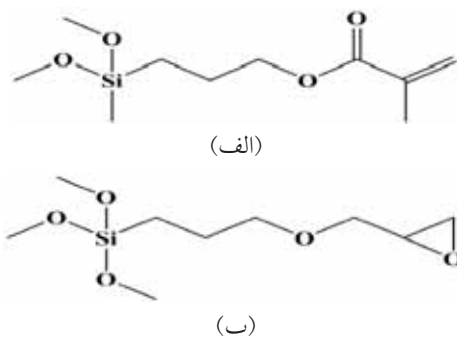
کامپوزیت نانو هیبرید

تولیدکنندگان متعددی، ذرات با اندازه نانو در میکروهیبریدها قرار داده‌اند. این کامپوزیت‌ها، به‌عنوان نانو هیبریدها شناخته شده‌اند. صاف بودن و سایش هر کامپوزیت، بیشتر به‌وسیله اندازه بزرگ‌ترین ذرات پرکننده آن معین می‌شود. بنابراین، سطح نانو هیبریدها نیز مانند میکروهیبریدها، به‌تدریج و پس از چند سال کاربری بالینی، مات می‌شود [۲۱-۲۳].

فاز بین سطحی و عامل اتصال

برای ایجاد عملکرد موفقیت‌آمیز بالینی به‌وسیله یک کامپوزیت، لازم است تا هنگام گیرش، پیوندی مناسب میان ذرات پرکننده غیر آلی و ماتریس رزینی آلی، تشکیل شود. این پیوند، با استفاده از ترکیباتی با نام عوامل اتصال به‌دست می‌آید که رایج‌ترین آن‌ها، ترکیبات سیلان آلی با نام عوامل اتصال سیلانی هستند. هنگام ساخت کامپوزیت، عامل اتصال روی سطح پرکننده، اثرگذار است. نمونه‌ای از عامل اتصال رایج، ۳-متاکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (MPTS) است (طرح ۵-الف).

در کامپوزیت سیلوران با انقباض کم، عامل اتصال کاربردی دارای اپوکسی، (۳-گلیسیدوکسی پروپیل) تری متوکسی سیلان، به‌عنوان پیوند پرکننده در ماتریس اکسیران استفاده می‌شود (طرح ۵-ب). هنگام عملیات سطحی پرکننده، گروه‌های متوکسی آبکافت می‌شوند و با واکنش کاتالیز شده با اسید یا باز، گروه‌های هیدروکسیل تولید می‌کنند. سپس این گروه‌ها، با گروه‌های هیدروکسیل روی پرکننده متراکم شده قرار می‌گیرند و به‌وسیله پیوندهای کووالانسی به یکدیگر متصل می‌شوند (طرح ۶). متراکم کردن با گروه‌های OH- در مجاورت سیلان آبکافت شده یا آب جذب شده روی سطح پرکننده نیز امکان‌پذیر است. این کار به تشکیل فیلم پلیمری



طرح ۵- (الف) ساختار متاکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (MPTS) و (ب) ساختار (۳-گلیسیدوکسی پروپیل) تری متوکسی سیلان [۲۳].

منظور، آمین‌های مختلف آلیفاتیک و آروماتیک، آزمایش شده‌اند (طرح‌های ۷-الف و ب). تا زمانی که کامپوزیت در برابر نور قرار نگرفته باشد، آمین و کامفورکینون در مجاورت اولیگومر، در دمای محیط پایدارند. اگرچه کامفورکینون رایج‌ترین عامل نورحساس است، گاهی این عوامل به نور دیگری نیز، برای ملاحظات زیبایی خاص، به‌کار می‌روند. کامفورکینون، رنگ زرد کم‌رنگی را به خمیر کامپوزیت پخت نشده می‌افزاید. اگرچه این رنگ در مدت پخت شدن سفید می‌شود، گاهی در اثر تغییر رنگ، تطابق رنگ برای دندان پزشکی دشوار می‌شود.

فعال‌سازی شیمیایی در دمای محیط، با واکنش آمین آلی (خمیر کاتالیزور) با پراکسید آلی خمیر جهانی (خمیر یونیورسال)، اتفاق می‌افتد تا رادیکال‌های آزاد تولید کند. این رادیکال‌ها به‌نوبه‌خود، با حمله به پیوندهای دوگانه کربن، واکنش پلیمر شدن را امکان‌پذیر می‌کنند. پس از مخلوط کردن دو خمیر، واکنش پلیمر شدن به سرعت پیشرفت می‌کند.

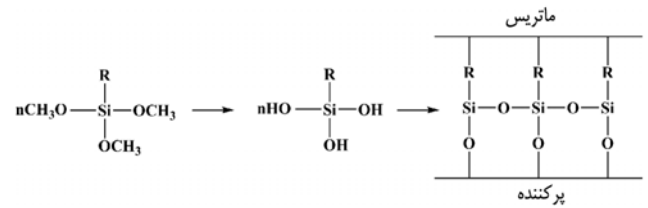
بعضی کامپوزیت‌ها، دوپختی هستند. این فرمول‌بندی‌ها، دارای آغازگرها و شتاب‌دهنده‌هایی هستند که امکان فعال شدن با نور و سپس تک‌پختی را فراهم می‌کنند. در کامپوزیت سیلوران، زمانی که سامانه آغازگر زیر تابش نور قرار می‌گیرد، کاتیون‌هایی تولید می‌شوند. از اجزای عامل حساس به نور کامفورکینون است که امکان پخت کامپوزیت را با دستگاه پخت دندان پزشکی فراهم می‌کند. سایر اجزای سامانه آغازگر، نمک‌های یدونیوم و الکترون‌دهنده‌ها هستند که گونه‌های کاتیونی فعال را ساخته و فرایند پلیمر شدن حلقه‌باز را آغاز می‌کنند [۲۴،۲۵].

واکنش پلیمر شدن

پلیمر شدن کامپوزیت‌های متاکریلاتی

کامپوزیت‌های متاکریلاتی، در مواد ترمیمی مستقیم استفاده می‌شوند. شبکه پلیمری این کامپوزیت‌ها، در اثر فرایندی به نام پلیمر شدن افزایشی رادیکال آزاد مونومرهای متاکریلات مربوط، شکل می‌گیرد. واکنش پلیمر شدن در سه مرحله شروع، انتشار و اختتام اتفاق می‌افتد (طرح ۸) [۲۶].

پلیمر شدن کامپوزیت‌های تک‌پخت، به‌طور شیمیایی در دمای معمولی و با کمک آغازگر پراکسید و شتاب‌دهنده آمینی آغاز می‌شود. پلیمر شدن کامپوزیت‌های نورپخت، به‌وسیله نور مرئی آبی انجام می‌شود. آغازگر نوری به‌کار رفته، در مبحث آغازگرها و شتاب‌دهنده‌ها توصیف شده است. محصولات دوپخت از ترکیب فعال‌سازی شیمیایی و نوری برای انجام واکنش پلیمر شدن بهره



طرح ۶- قرارگرفتن گروه‌های هیدروکسیل روی پرکننده به‌وسیله پیوند کووالانسی [۲۳].

تکلایه یا چندلایه بسیار نازک، روی سطح پرکننده، با پیوندهای دوگانه واکنش نیافته منجر می‌شود.

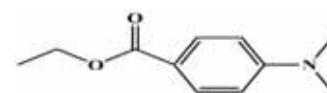
در طول پخت کامپوزیت، پیوندهای دوگانه گروه‌های متاکریلوکسی سطح پرکننده با مونومر رزین‌ها واکنش می‌دهند. وظایف عامل اتصال که نقش مهمی در کامپوزیت دارد به‌شرح زیر است:

- با تشکیل پل بین سطحی، پرکننده را به‌شدت به ماتریس رزینی متصل می‌کند،
- با افزایش خواص مکانیکی کامپوزیت، کنده شدن پرکننده از ماتریس را در زمان سایش بالینی، به حداقل می‌رساند،
- فاز بین سطحی ایجاد شده، واسطه‌ای برای توزیع تنش میان ذرات مجاور و ماتریس پلیمری است و
- عمل اتصال، محیط آب‌گریزی فراهم می‌کند تا جذب آب کامپوزیت را به حداقل برساند [۲۳].

آغازگرها و شتاب‌دهنده‌ها

پخت کامپوزیت‌ها، به‌وسیله نور (حالت رایج‌تر) با واکنش شیمیایی راه‌اندازی می‌شود. فعال‌سازی با نور، به‌وسیله نور آبی در طول موج حدود ۴۶۵ nm اتفاق می‌افتد. این نور با کمک عامل نورحساس، مانند کامفورکینون، جذب می‌شود که در فرایند تولید در مقادیر مختلف از ۰/۱٪ تا ۱٪ به مخلوط مونومری اضافه شده است.

در کامپوزیت‌های متاکریلاتی، رادیکال‌های آزاد پس از فعال‌سازی تولید می‌شوند. واکنش، با وجود آمین آلی شتاب می‌یابد. برای این



(الف)



(ب)

طرح ۷- نوعی آمین (ب) ساختار کامفورکینون [۲۴].

مولکولی و شبکه‌ای شدن تا زمانی ادامه می‌یابد که تولید رادیکال آزاد در حال رشد، متوقف شود. انجام مرحله اختتام، همان‌طور که نشان داده شده (n نشان‌دهنده تعداد واحدهای مر است)، از راه‌های مختلف امکان‌پذیر است. رزین پلیمر شده، به دلیل وجود پیوندهای دوگانه کربن دوامی، به شدت شبکه‌ای شده است. درجه پلیمرشدن، بسته به اینکه پلیمرشدن در عمق ترمیم یا در لایه سطحی ممانعت شده با هوا قرار دارد، متفاوت است. پلیمرشدن کامپوزیت‌های نورپخت، با فاصله نور از ترمیم و مدت زمان قرارگرفتن در برابر نور، تغییر می‌کند. درصد پیوندهای دوگانه واکنش داده در گستره ۳۵٪ تا ۸۰٪ قرار دارد. درجه پلیمرشدن، در کامپوزیت‌های آزمایشگاهی، که در دما و شدت نور زیاد دوپخت می‌شوند، بیشتر است.

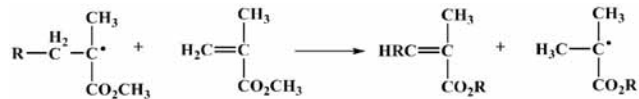
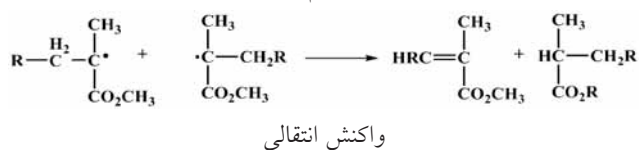
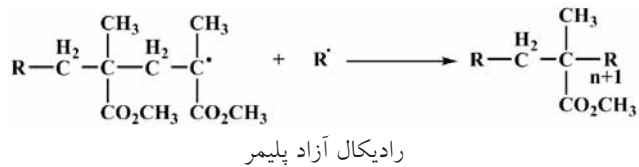
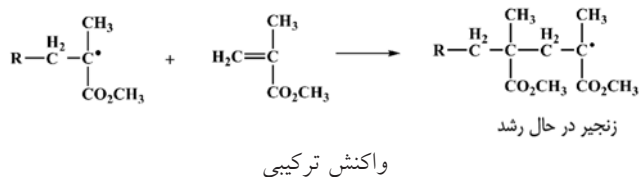
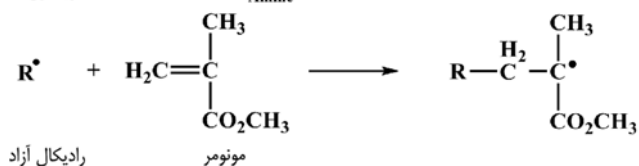
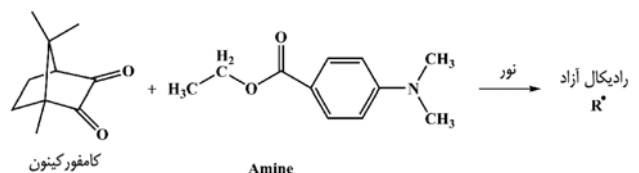
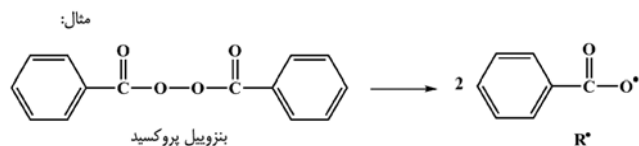
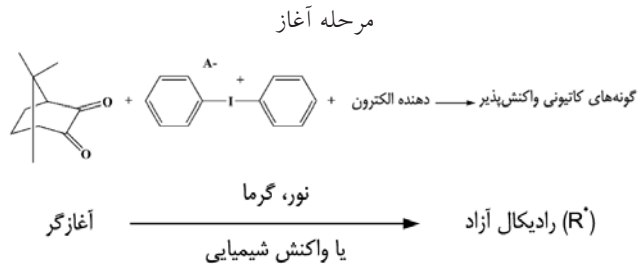
در طول پلیمرشدن، مولکول‌ها باید به مولکول‌های مجاور خود نزدیک شوند تا با آن‌ها پیوند شیمیایی تشکیل دهند. به‌طور کلی در این مدت، کاهش حجم یا انقباض مشاهده می‌شود. زیرا دو عامل حجم واندروالس و حجم آزاد کاهش می‌یابد. حجم واندروالس، حجم خود مولکول است که از اتم‌ها و طول پیوند، ناشی شده است. علت این کاهش، تغییر طول پیوند در اثر تبدیل پیوند دوگانه کوتاه‌تر و قوی‌تر به پیوند ساده است. حجم آزاد گونه‌های مولکولی، مونومر یا پلیمر، حجم اشغال شده به وسیله آن‌ها در اثر حرکات چرخشی و گرمایی تصادفی در آن‌هاست. زمانی که مونومرها به پلیمر تبدیل می‌شوند، کاهش حجم آزاد رخ می‌دهد، زیرا چرخش زنجیر پلیمر نسبت به مولکول‌های مونومر غیرپلیمری، محدودتر است.

کارخانه‌ها مراحل متعددی را برای به حداقل رساندن انقباض پلیمرشدن در کامپوزیت‌های متاکریلاتی با استفاده از یک یا چند روش زیر طی می‌کنند:

- پرکردن رزین‌های مونومر با رزین‌های از پیش پلیمر شده،
 - به حداکثر رساندن مقدار پرکننده‌های غیرآلی و
 - استفاده از مونومرهای متاکریلات با جرم مولکولی زیاد.
- افزون بر این، قراردادن لایه لایه کامپوزیت‌های متاکریلاتی در حفره دندان که به علت عمق پخت محدود آن‌ها ضروری است، تنش انقباض را کنترل می‌کند، به نحوی که کامپوزیت‌های متاکریلات جدید، از موفقیت بالینی بسیار مناسبی برخوردارند.

پلیمرشدن کامپوزیت‌های سیلوران

پلیمرشدن کامپوزیت سیلوران، با کمک آغاز کاتیونی انجام می‌شود. در این روش، قسمت‌های اکسیژان پس از تحمل بازشدن حلقه، با مولکول‌های مجاور خود پیوندهای تکی کووالانسی تشکیل



طرح ۸- واکنش پلیمرشدن سه مرحله‌ای کامپوزیت‌های متاکریلاتی [۲۶].

شکل می‌گیرند. این رادیکال‌های آزاد، با افزوده شدن به گونه‌های مونومر، مرکز فعال رادیکالی تولید می‌کنند.

به دنبال مرحله آغاز، مرحله انتشار است که در آن، اضافه شدن سریع سایر مولکول‌های مونومر به مرکز فعال رخ می‌دهد تا رشد زنجیر پلیمر را فراهم کند. واکنش انتشار برای ساختن چگالی وزن

جدول ۳- مقایسه رسانندگی گرمایی آمالگام و رزین کامپوزیت [۲۷].

ماده	رسانندگی گرمایی (cal.cm/s.cm ² .°C)
آمالگام	۰/۰۵۵
رزین کامپوزیت	۰/۰۰۲۵

تراش‌های گسترده انجام شود. اما معمولاً ترمیم‌های کامپوزیتی نیاز به تراش دندان کمتری دارد. بنابراین، روش آخر موجب جلوگیری از سست شدن بافت باقی‌مانده دندان می‌شود.

روش و زمان لازم

موفقیت ترمیم‌های کامپوزیتی، بیش از ترمیم‌های آمالگام، به مهارت دندان‌پزشکان بستگی دارد. در ترمیم با آمالگام، پس از اختلاط پودر آمالگام و جیوه، مخلوط نهایی شکل می‌گیرد. از این زمان دندان‌پزشک ۲ min تا ۴ min فرصت دارد تا توده نرم و شکل‌پذیر آمالگام را در دندان جاگذاری کند. پس از سپری شدن این زمان، ملقمه سفت می‌شود و پزشک مراحل بعدی را روی ترمیم انجام می‌دهد. اغلب ترمیم کامپوزیتی نسبت به ترمیم با آمالگام، به استفاده از تجهیزات اضافی و بیش از ۵۰٪ زمان بیشتر نیاز دارد. این عوامل در افزایش هزینه ترمیم به‌وسیله کامپوزیت اثرگذارند.

امروزه، باتوجه به پیشرفت‌های انجام شده در زمینه علم مواد و نانو، گونه‌های زیادی از کامپوزیت ساخته شده است. کامپوزیت‌های با استحکام زیاد نیز به بازار عرضه شده‌اند که قابلیت کاربرد برای دندان‌های خلفی را دارند. از نظر سایش می‌توان گفت، هر دو روش مقاومت به سایش مناسبی دارند. اگرچه در گذشته آمالگام‌ها مقاومت سایشی بیشتری نشان می‌دادند، اما به تدریج کامپوزیت‌هایی ارائه شده‌اند که افزون بر برخورداری از خواص مکانیکی مناسب، مقاومت به سایش زیادی نیز پیدا کرده‌اند [۲۷].

مطالعات انجام شده نشان می‌دهد، مقاومت به شکست دندان‌های ترمیم شده با کامپوزیت از دندان‌های ترمیم شده با آمالگام پیوند یافته بیشتر (۲۳/۷٪) بوده و در حد دندان سالم تراش نخورده است.

نتیجه‌گیری

باتوجه به آنچه گفته شد و با بررسی مجموعه‌ای از خواص کامپوزیت‌های رزین‌پایه می‌توان دریافت، استفاده از هر یک از

جدول ۱- مقایسه استحکام فشاری و کششی آمالگام و رزین کامپوزیت [۲۷].

ماده	استحکام (MPa)	
	کششی	فشاری
آمالگام	۴۸-۶۹	۳۱۰-۴۸۳
رزین کامپوزیت	۳۴-۶۲	۲۰۰-۳۴۵

می‌دهند. شیمی باز شدن حلقه سیلوران، با شکافتن و باز شدن حلقه اکسیران آغاز می‌شود. این فرایند، فضایی را فراهم می‌کند که تا حدودی با کاهش حجم ناشی از ایجاد پیوندهای شیمیایی، به‌منظور تشکیل پلیمر، مقابله می‌کند.

کامپوزیت‌های سیلوران، در زمان پلیمر شدن، انقباض حجمی و تنش کمتری ایجاد می‌کنند. اما هنوز هم لایه لایه قراردادن این کامپوزیت‌ها مهم است، زیرا عمق پخت محدودی دارند. افزون بر این، افزودنی‌های خاصی نیز باید به کار رود [۲۷].

مقایسه کلی آمالگام و مواد پلیمری

دوام و پایداری

پیش‌تر، ترمیم‌های کامپوزیتی به‌اندازه آمالگام دوام و پایداری نداشتند. بنابراین، تولیدکنندگان مواد دندان‌پزشکی تلاش‌های زیادی را برای بهبود استحکام مواد رزینی کامپوزیتی کرده‌اند. به طوری که امروزه کامپوزیت‌ها قابلیت کاربرد در تمام دندان‌ها، حتی دندان‌های خلفی را دارند. با وجود این، ترمیم‌های آمالگام پایداری طولانی‌مدت نشان داده‌اند و ممکن است طول عمری بیشتر از ترمیم‌های کامپوزیتی داشته باشند، زیرا آمالگام نسبت به سایر مواد ترمیم کننده، مانند کامپوزیت‌ها دارای طول عمر بیشتری است (جدول‌های ۱-۳).

تراش دندان

ترمیم‌های آمالگام و کامپوزیت نیاز به تراش بافت پوسیده دندان دارند. با این تفاوت که در ترمیم با آمالگام اغلب لازم است

جدول ۲- مقایسه ضریب انبساط گرمایی خطی آمالگام و رزین کامپوزیت در محدوده دمایی ۲۰-۵۰°C [۲۷].

ماده	ضریب انبساط گرمایی خطی (×10 ⁻⁶ /°C)
آمالگام	۲۸-۲۲
رزین کامپوزیت	۶۸-۲۵

در دهان خبری نیست.

کامپوزیت رزین، به‌عنوان ترمیم‌کننده دندان‌های عقبی اکنون در بسیاری از کشورها، ماده اصلی محسوب می‌شود. مطالعات بالینی عملکرد مطلوب این ترکیب را نشان می‌دهد. بخشی از مطالعات نیز با بررسی نتایج ۱۰ و ۲۰ ساله، سرعت شکستگی سالیانه به نسبت کم، حدود ۲٪، را نشان می‌دهد. به‌نظر می‌رسد در یک بررسی یکسان، اجماع کلی بر این است که کامپوزیت طول عمر کمتری نسبت به آمالگام دندان‌داری دارد. با این حال، مطالعه‌ای که به‌تازگی انجام شده است، این فرضیه را که براساس ارزیابی ۱۲ ساله کامپوزیت‌ها و آمالگام ارائه شده، به چالش کشیده است. در این مطالعه، در گروهی از بیماران با خطر کم پوسیدگی دندان، کامپوزیت‌های بزرگ طول عمر بیشتری نسبت به آمالگام داشته‌اند. از سوی دیگر، در گروهی از بیماران با خطر زیاد پوسیدگی دندان دو ماده یاد شده دارای طول عمر برابر بوده‌اند، یعنی سرعت شکستگی بیشتر نشان داده‌اند.

به نظر می‌رسد، کامپوزیت‌های رزینی می‌توانند جایگزین مناسبی برای آمالگام باشند. شاید دلیل رواج بیشتر آمالگام، قیمت مناسب‌تر آن یا تصورات عامه مردم باشد. امید است تا در آینده نه‌چندان دور، کامپوزیت رزین‌ها با پیشرفت خواص و کاهش قیمت جایگاه خود را در ترمیم هرچه بهتر دندان‌ها به‌دست آورند.

مراجع

1. Fron C.H., Prot C., Fonteneau C., Nasr K., Chabreran O., Ca-zier S., Moussally C., Gaucher A., Khabthani B.J.I., Boyer R., Leforestier J.F., Coumont-Prim A., Chemla F., Nabet C., and Attal J.P., Efficacy of Composite Versus Ceramic Inlays and Onlays: Study Protocol for the CECOLA Randomized Controlled, *Trials.*, **14**, 278-297, 2013.
2. Fronchabouis H., Faugeron S., and Aeds V., Clinical Efficacy of Composite versus Ceramic Inlays and Onlays: A Systematic Review, *Dent. Mater.*, **29**, 1209-1218, 2013.
3. Chawla K.K., *Composite Materials Science and Engineering*, Springer, New York, 3th ed., 73-101, 2012.
4. Yamazaki P.C., Bedran-Russo A.K., Pereira P.N., and Swift E.J., Microleakage Evaluation of a New Low-shrinkage Composite Restorative Material, *Oper. Dent.*, **31**, 670-676, 2006.
5. Jandt K.D. and Sigusch B.W., Future Perspectives of Resin-Based Dental Materials, *Dent. Mater.*, **8**, 948-1066, 2009.
6. Wilson A.D. and Batchelor R.F., Dental Silicate Cements. I. The Chemistry of Erosion, *J. Dent. Res.*, **46**, 1075-1085, 1967.
7. Peutzfeldt A., Resin Composites in Dentiary: The Monomer Systems, *Eur. J. Oral. Sci.*, **105**, 97-116, 1997.
8. Ferracane J.L., Developing a More Complete Understanding of Stress Produced in Dental Composites during Polymerization, *Dent. Mater.*, **21**, 36-42, 2005.
9. Sakaguchi R.L. and Powers J.M., *Craig's Restorative Dental Materials*, Mosby Elsevier, 13thed., USA, 142-152, 2012.
10. Beigi S., Yeganeh H., and Atai M., Evaluation of Fracture Toughness and Mechanical Properties of Ternary Thiol-Ene-Mathacrylate System as Resin Matrix for Dental Restorative Composit, *Dent. Mater.*, **29**, 777-787, 2013.
11. Anseth K.S., Newman S.M., and Bowman C.N., Polymeric Dental Composites: Properties and Reaction Behavior of Multimethacrylate Dental Restorations, *Adv. Polym. Sci.*, **122**,

- 177-217, 2005.
12. Braga R.R. and Ferracane J.L., Alternatives in Polymerization Contraction Stress Management, *Oral. Sci.*, **7**, 24-31, 2004.
 13. Mikhail S.S., Azer S.S., and Schricker S.R., *Handbook of Nanomaterials Properties*, Springer, Berlin, 2014.
 14. Rosentritt M., Sawaljanow A., Behr M., Kolbeck C., and Preis V., Effect of Tooth Brush Abrasion and Thermo-Mechanical Loading on Direct and Indirect Veneer Restorations, *Clin. Oral. Investig.*, **19**, 53-60, 2015.
 15. Van Noort R., *Interoduction to Dental Material*, Mosby Elsevier, New York, 6-111, 2013.
 16. Weinmann W., Thalacker C., and Guggenberger R., Siloranes in Dental Composites, *Dent. Mater.*, **21**, 68-74, 2005.
 17. Ilie N., Obermaier J., and Durner J., Effect of Modulated Irradiation Time on The Degree of Conversion and the Amount of Elutable Substances from Nano-Hybrid Resin-Based Composites, *Clin. Oral. Invest.*, **18**, 97-106, 2014.
 18. Papadogiannisa D.Y., Lakesb R.S., Papadogiannisd Y., Palaghiasd G., and Helvatjoglu-Antoniades M., The Effect of Temperature on the Viscoelastic Properties of Nano-Hybrid Composites, *Dent. Mater.*, **24**, 257-266, 2008.
 19. Ilie N., Adam R., and Reinhrd H., Investigation towards Nano-Hybrid Resin-Based Composites, *Clin. Oral. Investig.*, **17**, 185-193, 2013.
 20. Croll T.P. and Berg J.H., Glass-Ionomer Cement Systems, *Insid. Dent.*, **6**, 76-84, 2010.
 21. Croll T.P. and Berg J.H., Nano-ionomer Restorative Cement: Observation after 2 Years of Use, *Insid. Dent.*, **5**, 60-67, 2009.
 22. Kirkpatrick S.J., A Primer on Radiometry, *Dent. Mater.*, **21**, 21-26, 2005.
 23. Moraes R.R., Gonçalves L.S., Lancellotti A.C., Consani S., Correr-Sobrinho L., and Sinhoret M.A., Nanohybrid Resin Composites: Nanofiller Loaded Materials or Traditional Microhybrid Resins, *Oper. Dent.*, **34**, 551-557, 2009.
 24. Rosentritt M., Behr M., Knappe S., and Handel G., Dielectric Analysis of Light-Curing Dental Restorative Materials- Apilot Study, *J. Mater. Sci.*, **41**, 2805-2810, 2006.
 25. Stewardson D., Thornley P., Bigg T., Bromage C., Browne A., and Cottam D., The Survival of Class V Restorations in General Dental Practice, Baseline Data, *Brit. Dent. J.*, **20**, 1-5, 2010.
 26. Kaprielian N., Lagneau C., Zydowicz N., Lissac M., and Grosogeat B., Effect of Type of Polymerization on Different Properties of Dental Composites, *Bio-Med. Mater. Eng.*, **15**, 483-493, 2005.
 27. Da Rosa Rodolpho P.A., Cenci M.S., Donassollo T.A., Loguercio A.D., and Demarco F.F., A Clinical Evaluation of Posterior Composite Restorations: 17-Year Findings, *J. Dent.*, **34**, 35-427, 2006.