

© Шпотюк О. О., Безвужко Е. В., \*Філіпецькі Я.

УДК 616.31-74-076.4:615.849

**Шпотюк О. О., Безвужко Е. В., \*Філіпецькі Я.**

## **ДОСЛІДЖЕННЯ МІКРОСТРУКТУРИ СТОМАТОЛОГІЧНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ «ДИПОЛЬ» З ВИКОРИСТАННЯМ ТЕХНІКИ ПОЗИТРОННО – ЕЛЕКТРОННОЇ АНІГІЛЯЦІЇ**

**Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького  
(м. Львів)**

**\* Institute of Physics, Jan Dlugosz University in Czestochowa  
(al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Czestochowa, Poland)**

**boйко.olha@gmail.com**

Дане дослідження є фрагментом планової НДР «Стоматологічна захворюваність дітей з урахуванням еколого-соціальних чинників ризику та обґрунтування диференційованих методів лікування та профілактики», № держ. реєстрації 0110U002147.

**Вступ.** Широке використання композиційних полімерних матеріалів в стоматології викликає значний інтерес до вивчення фізико-хімічних процесів їх цільової модифікації зовнішніми чинниками, серед яких фотоекспонування, природне старіння та термічний вплив [5, 18]. Ці матеріали поєднують у собі ряд позитивних властивостей, які дозволяють відновити анатомічну будову зуба. Тим не менш, проблема усадки та усадкового стресу при полімеризації залишається актуальною, що складає один з головних недоліків композиційних матеріалів [1, 2]. Полімеризаційна усадка та усадковий стрес тісно пов'язані між собою. По суті справи, негативні прояви усадки є наслідком полімеризаційного стресу. У композитів полімеризаційна усадка (тобто процентне зменшення об'єму) визначається властивостями наповнювача, впливаючи суттєво на міцність, естетичність, полірування та ступінь розсіювання світла [2-4].

В значній мірі функціональність стоматологічних біополімерних матеріалів визначається можливістю активного впливу на рівні структурних кореляцій, що охоплюють не лише області прямої міжатомної взаємодії, але й перерозподілу вільного об'єму між певними атомними угрупованнями в межах полімерного каркасу. Яскравим прикладом такої структурної функціональності є процеси об'ємної усадки, викликані перерозподілом внутрішніх хімічних зв'язків матриці – її просторовим «зшиванням» [6]. Як правило, міжатомні структурні кореляції, що відповідають таким полімеризаційним перетворенням охоплюють субнанометровий діапазон типово на рівні внутрішніх об'ємів порядку декількох сотень Е<sup>3</sup>, в зв'язку з чим вони часто не піддаються адекватному контролю та відтворенню. Ось чому, для вивчення таких процесів все частіше використовується непрямі структурно-чутливі методи, серед яких особливе місце займає техніка характеристики міжатомних пустот в полімерах (так званих вільних об'ємів) з використанням явища позитронно-електронної анігіляції в одному з найбільш високоінформативних

своїх проявів – спектроскопії часів життя анігіляційних позитронів (ЧЖАП) [8, 15, 17].

Техніка ЧЖАП може успішно застосовуватись до різноманітних твердотільних об'єктів, незалежно від особливостей їх структурної організації, зокрема кристалів та цілої низки неупорядкованих та частково-впорядкованих матеріалів типу аморфних сплавів, полімерів, стекло і кераміки. Проте адекватне застосування цієї техніки з врахуванням відповідних структурних особливостей відпрацьовано, головним чином, лише для певних категорій просторово-впорядкованих твердих тіл (кристалів). У випадку структурно-неупорядкованих матеріалів, до числа яких відносять і біополімери, можливості цього методу розкрито недостатньо. Значимі моделі для феноменологічного опису еволюції вільного об'єму в таких неупорядкованих матеріалах вдається розвинути лише на основі напівемпіричних підходів, які встановлюють адекватні кількісні кореляції між можливими каналами позитронної анігіляції. Дуже часто процеси, що визначаються ущільненням полімерної матриці, пояснюються принципово різними взаємодіями анігіляційних позитронів з оточенням – захопленням на дефектні стани ваканційного типу (вакансії та їх агломерати – вакансійні кластери, внутрішні пустоти, пори, каскади пустот, тощо) та розпадом зв'язаних позитронно-електронних пар (так званих атомів позитронію) [8, 15, 17].

**Мета роботи** – проаналізувати методологічні особливості спектроскопії ЧЖАП для ідентифікації процесів еволюції вільного об'єму, викликаних фотоіндукованим ущільненням в стоматологічних полімерах акрилової групи «Диполь».

**Об'єкт і методи дослідження.** Полімеризаційні перетворення вивчали на стоматологічних матеріалах акрилового типу «Диполь», фотоекспонованих випромінюванням галогенної лампи з довжиною хвилі близько 450 нм. Для досліджень відбиралися нефотополімеризовані зразки (стан 1), а також полімери, фотополімеризовані протягом 20 с (стан 2), та 60 с (стан 3). Як відомо, в таких умовах фотоекспонування акрилових мономерів ініціюються не лише процеси їх об'ємної усадки, але й появляються та розповсюджуються внутрішні напруження та стреси [6, 14]. Крім цього, гігроскопічні

та гідролітичні процеси можуть виявляти суттєвий вплив на кінцевий стан фотополімеризованого матеріалу [10,11,19]. Очікується, що всі ці фактори будуть суттєвими і у визначенні умов стабілізації зв'язаних довгоживучих станів атомів ортопозитронію в полімерній матриці.

В даній роботі дослідження проводились з використанням експериментальної установки для вимірювання спектрів ЧЖАП ORTEC, в якій використовується реєстраційна система «сандвіч» типу (блок-схема установки показана на рис. 1), коли два ідентичні досліджувані зразки повністю закривають джерело позитронів з обох сторін [17]. При цьому застосовуються позитрони, отримані завдяки відомій реакції  $b^+$ -розпаду ізотопу  $^{22}\text{Na}$  [8,15]. Цей процес закінчується випусканням одного  $g$ -кванта з енергією 1,275 МеВ. Так як загальна тривалість цього процесу складає 3,7 пс, вона може бути прийнята в якості початкової точки відліку у вимірах, формуючи так званий *старт-канал* (рис.). Далі ці позитрони дифундують і захоплюються внутрішніми дефектами зразка (позитронними пастками з характерним вільним об'ємом), формуючи при цьому основний вимірювальний або *стоп-канал* анігіляції, причому в результаті цього процесу випромінюється два  $g$ -кванти з енергією 0,511 МеВ. Таким чином реалізується елементарна анігіляційна подія, час тривання якої  $t$  визначається в межах одного акту  $b^+$ -розпаду [8, 15, 17].

Експериментальні дані накопичуються, формуючи масиви мільйонів анігіляційних подій. Для визначення чисельних значень кожної з компонент анігіляції (часів життя позитронів  $t_i$  і відповідних інтенсивностей  $I_i$ ), використовується модифікована версія комп'ютерної програми LT [11].

Допускаючи справедливість моделі двох незалежних анігіляційних станів з одним типом дефектних пасток в досліджуваних полімерах (як це характерно для інших неупорядкованих матеріалів полімерного типу) [6,14,16], фізичні параметри захоплення позитронів, а саме середній час життя  $t_{av.}$ , час життя позитронів в бездефектному стані  $t_b$ , а

також швидкість захоплення позитронів дефектами  $k_d$ , можуть бути визначені як

$$\tau_{av.} = \frac{\tau_1 I_1 + \tau_2 I_2}{I_1 + I_2}, \quad (1)$$

$$\tau_b = \frac{I_1 + I_2}{\frac{I_1}{\tau_1} + \frac{I_2}{\tau_2}}, \quad (2)$$

$$k_d = \frac{I_2}{I_1} \left( \frac{1}{\tau_b} - \frac{1}{\tau_2} \right) \quad (3)$$

У випадку полімерів очікуваний вклад від каналу затухання ортопозитронію оцінюється величиною компоненти  $I_3$  і описується відомим рівнянням Тао-Ельдрупа, що визначає залежність найдовшої компоненти часу життя позитронів  $\tau_3$  від радіусу порожнини  $R$  (або відповідно її об'єму  $V_f = \frac{4}{3}\pi R^3$ ) [7,8,9,15, 16,20]:

$$\tau_3 = \left[ 1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R}\right) \right]^{-1}, \quad (4)$$

де  $\Delta R = 0,166$  нм є емпірично встановленим параметром.

**Результати дослідження та їх обговорення.** Параметри, що описують процес позитронної анігіляції в досліджуваних полімерах, приведено в таблиці. Як видно, об'ємна усадка в цих полімерах набуває складної природи, оскільки під дією фотоекспонування в них ініціюються як процеси захоплення позитронів на вакансійні дефекти (перша та друга складові анігіляційного спектру  $t_{1,1}$  та  $t_{2,1}$ ), так і затухання зв'язаних електрон-позитронних пар – атомів позитронію (третя довготривала складова анігіляційного спектру  $t_{3,1}$ ).

Відносно високе значення параметра  $t_2$  (так званого дефектного часу життя позитронів) в порівнянні з типовими напівпровідниками [15] свідчить на користь припущення про розширену природу вакансійних центрів захоплення у всіх типів акрилових полімерів, які можуть бути ідентифіковані як вакансійні кластери. Початкова стадія фотополімеризації (перехід зі стану 1 в стан 2) приводить до різкого зростання швидкості захоплення позитронів на вакансійних дефектах  $k_d$  (понад 65%), викликаного втратою їх вільного об'єму (визначається, головним чином, величиною  $t_2$ ). При цьому також суттєво зменшується час життя позитронів в бездефектному стані  $t_b$ , що свідчить про суттєве ущільнення структурного каркасу полімеру. В таких умовах інтенсивність другої компоненти  $I_2$  втрачає в точному розумінні сенс концентрації відповідних центрів захоплення [15]. Однак, зважаючи на значну величину зростання цього параметру (від 14,4 до 23,4%), можна вважати, що вклад центрів захоплення в процесі нормальній полімеризації безсумнівно

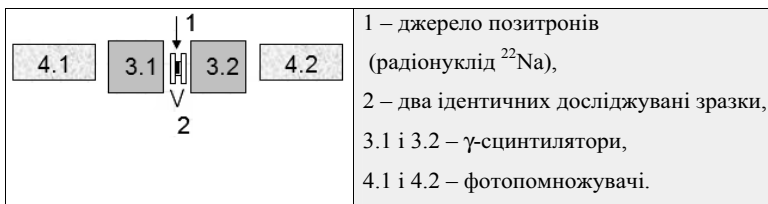


Рис. Блок-схема «сандвіч» системи (зразок-джерело-зразок) для реєстрації спектрів ЧЖАП з використанням установки ORTEC.

Таблиця

**Параметри, що описують позитронну анігіляцію в досліджуваних зразках стоматологічних полімерів «Диполь»**

Стани зразків	$t_1$ , нс	$I_1$ , %	$t_2$ , нс	$I_2$ , %	$t_3$ , нс	$I_3$ , %	$t_{av.}$ , нс	$t_b$ , нс	$k_d$ , нс <sup>-1</sup>	$R$ , Е	$V_f$ , Е <sup>3</sup>
Стан 1	0,25	73,8	0,81	14,4	2,68	11,8	0,62	0,28	0,46	3,45	172
Стан 2	0,22	70,1	0,60	23,4	2,09	6,5	0,43	0,26	0,72	2,95	108
Стан 3	0,21	74,4	0,60	18,2	1,97	7,4	0,41	0,24	0,63	2,85	97

зростає. Ця ж тенденція проявляється і у фотоіндукованої зміні внутрішніх порожнин, що захоплюють позитронів, – величини  $t_3$  і  $I_3$  зменшуються у відповідальності до зменшення вільного об'єму внутрішніх порожнин.

В той самий час, внутрішні стреси, викликані фотоіндукованою усадкою стоматологічних полімерів «Диполь» в умовах їх тривалого експонування (стан 3) не призводять до суттєвих змін у частці вільного об'єму, де відбувається стабілізація атомів позитронію (не зафіксовано суттєвих змін у відповідних параметрах  $t_3$  і  $I_3$ ), викликаючи тільки зменшення інтенсивності  $I_2$ . Цей факт свідчить про можливу деструкцію центрів захоплення позитронів з їх наступною трансформацією у внутрішні пори більшого об'єму, які не є чутливими до процесів анігіляції позитронів.

**Висновки.** Техніка позитронно-електронної анігіляції в модифікації спектроскопії часів життя

анігіляційних позитронів є ефективним методом дослідження поруватої будови стоматологічних композитів «Диполь» під дією фотоекспонування. Об'ємна усадка даних матеріалів, викликана їх фотополімеризацією, вказує на чітко виражену тенденцію до фрагментації внутрішніх порожнин, що підтверджується різким зростанням швидкості захоплення позитронів. Встановлено, що надмірне фотоекспонування композитів викликає пригнічення порожнин, що захоплюють позитрони.

**Перспективи подальших досліджень.** Подальші дослідження необхідні з метою розвитку методології застосування даної техніки для характеристики процесів внутрішньо-структурних змін поруватої будови стоматологічних полімерів, викликаних зовнішніми чинниками, в умовах дії супутніх факторів, зокрема таких, що викликають суттєві ефекти гідролітичною деградації.

### Література

1. де Гі А. Дж. Важливість низької об'ємної усадки та низького усадкового стресу, спричинених світловою полімеризацією композитів / Гі А. Дж. де, К. Дж. Клеверлаан, М. Дегранж // Новини стоматології. – 2009. – № 1. – С. 10–13.
2. Біденко Н. В. Локалізація контактних пунктів на апроксимальних поверхнях коронок тимчасових молярів / Н. В. Біденко, А. О. Татченко, О. І. Лютиков // Новини стоматології. – 2014. – № 2. – С. 98–102.
3. Макеев В. Ф. Порівняльна оцінка поверхневої шорсткості та мікроструктури різних мікрогібридних фотополімерних композитних матеріалів залежно від способу їх полімеризації / В. Ф. Макеев, З. Ю. Готра, Н. І. Микиєвич, І. Г. Чучмай // Новини стоматології. – 2012. – № 2. – С. 84–89.
4. Микиєвич Н. І. Визначення щільності прилягання деяких фотополімерних пломбувальних матеріалів до твердих тканин зуба / Н. І. Микиєвич // Новини стоматології. – 2009. – № 1. – С. 83–85.
5. Bigg D. A review of positron annihilation lifetime spectroscopy as applied to the physical aging of polymers / D. Bigg // Polymer engineering and science. – 1996. – Vol. 36. – P. 737–743.
6. Bland M. Photopolymerized multifunctional (meth) acrylates as model polymers for dental applications / M. Bland, N. Peppas // Biomaterials. – 1996. – Vol. 17. – P. 1109–1114.
7. Brandt W. Positronium decay in molecular substances / W. Brandt, S. Berko, W. Walker // Phys. Rev. – 1960. – Vol. 120. – P. 1289–1295.
8. Dryzek J. Wstęp do spektroskopii anihilacji pozytonow w ciele stałym / J. Dryzek. – Krakow : Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, 1997. – 226 p.
9. Eldrup M. The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid / M. Eldrup, D. Lighbody, and J. N. Sherwood // Chem. Phys. – 1981. – Vol. 63. – P. 51–58.
10. Ferracane J. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks / J. Ferracane // Dental Mat. – 2006. – Vol. 22, № 3. – P. 211–222.
11. Filipecki J. Investigation of free volume changes in the structure of the polymer bifocal contact lenses using positron lifetime spectroscopy PALS / J. Filipecki, A. Kocela, P. Korzekwa [et al.] // Polymers in Medicine. – 2011. – Vol. 41. – P. 13–28.
12. John F. Applied dental materials / F. John, J. McCabe and A. Walls. – Hong-Kong-Singapore : Wiley-Blackwell, 2008. – 312 p.
13. Kansy J. Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra / J. Kansy // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. – 1996. – Vol. 374. – P. 235–244.
14. Kleverlaan C. Polymerization shrinkage and contraction stress of dental resin composites / C. Kleverlaan, A. J. Feilzer // Dental Mat. – 2005. – Vol. 21. – P. 1150–1157.
15. Krause-Rehberg R. Positron Annihilation in Semiconductors. Defect Studies / R. Krause-Rehberg, H. S. Leipner. – Berlin, Heidelberg, New York : Springer-Verlag, 1999. – 378 p.
16. Pethrick R. A. Positron annihilation – A probe for nanoscale voids and free volume / R. A. Pethrick // Prog. Polymer Sci. – 1997. – Vol. 22. – P. 1–47.
17. Shpotyuk O. Free volume in vitreous chalcogenide semiconductors: possibilities of positron annihilation lifetime study / O. Shpotyuk, J. Filipecki. – Czestochowa : Ed. WSP, 2003. – 113 p.
18. Sperling L. H. Introduction to physical polymer science / L. H. Sperling. – Bethlehem: John Wiley and Sons, Inc., 2006. – 880 p.
19. Shpotyuk Ya. Post-irradiation structural relaxation in quasi-binary arsenic/antimony trisulphide glasses / Ya. Shpotyuk, V. Balitska, O. Shpotyuk, M. Iovu // J. Optoelectron. Adv. M. – 2009. – Vol. 11. – P. 2079–2082.
20. Tao S. J. Absorption and magnetic circular dichroism spectra of matrix isolated Ta atoms / S. J. Tao // Chem. Phys. – 1972. – Vol. 56. – P. 381–389.

УДК 616.314–74–076.4:615.849

### ДОСЛІДЖЕННЯ МІКРОСТРУКТУРИ СТОМАТОЛОГІЧНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ «ДИПОЛЬ» З ВИКОРИСТАННЯМ ТЕХНІКИ ПОЗИТРОННО-ЕЛЕКТРОННОЇ АНІГІЛЯЦІЇ

Шпотюк О. О., Безвушко Е. В., Філіпецькі Я.

**Резюме.** Процеси еволюції поруватої будови стоматологічних композитів на основі полімерів акрилової групи «Диполь», викликані їх фотоекспонуванням, досліджено з використанням техніки

позитронно-електронної анігіляції в модифікації спектроскопії часів життя анігіляційних позитронів. Показано, що усадка даних полімерів, викликана їх фотоекспонуванням, спричинюється фрагментацією внутрішніх порожнин, що підтверджується різким зростанням швидкості захоплення позитронів дефектами вакансійного типу. Показано, що надмірне фотоекспонування композитів викликає зменшення об'єму порожнин, що захоплюють позитрони.

**Ключові слова:** стоматологічні композити, фотоекспонування, позитронно-електронна анігіляція позитронів, порожнини, усадка стоматологічних матеріалів, дефекти, мікроструктура композиційних матеріалів.

УДК 616.314-74-076.4:615.849

### ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ «ДИПОЛЬ» С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНИКИ ПОЗИТРОННО-ЭЛЕКТРОННОЙ АННИГИЛЯЦИИ

Шпотюк О. О., Безвужко Е. В., Филипецки Я.

**Резюме.** Процессы эволюции пористого строения стоматологических композитов на основе полимеров акриловой группы «Диполь», вызванные их фото-экспонированием, исследованы с использованием техники позитронно-электронной аннигиляции в модификации спектроскопии времен жизни аннигиляционных позитронов. Показано, что усадка данных полимеров, вызвана их фотоэкспонированием, вызывается фрагментацией внутренних полостей, что подтверждается резким ростом скорости захвата позитронов дефектами вакансионного типа. Показано, что чрезмерное фотоэкспонирование композитов вызывает уменьшение объема полостей, захватывающие позитроны.

Ключевые слова: стоматологические композиты, фотоэкспонирование, позитронно-электронная аннигиляция позитронов, усадка стоматологических материалов, дефекты, микроструктура композиционных материалов.

UDC 616.314-74-076.4:615.849

### Research Microstructure Dental Composite «Dipole» using the Technique of Positron-Electron Annihilation

Shpotyuk O. O., Bezvushko E. V., Filipetski J.

**Abstract.** Polymer materials based on acrylic monomers are commonly used in the dentistry. That is why the structural studies of these dental filling materials during their prolonged ageing is of high importance.

This work is aimed on positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) applied to study free volume evolution in the structure of acrylic-based dental materials known also as Dipol<sup>Т</sup>. This material is light-cured three-phase nanocomposite filler contained dental base monomers (matrix of 1,6-bis(methacryloxy-2-ethoxycarbonylamino)-2,4,4-trimethylhexane – UDMA and 2,2-bis [*p*-(2'-hydroxyl – 3'-methacryloxypropoxy) phenylene]propane – Bis-GMA) and 72 % of high-active filler with individual nanoparticles scaled from 1 to 10<sup>3</sup> nm. Since significant shrinkage and contraction stress are important features of light curing of these dental filling composites, it is recommended the layer-by-layer covering of this material followed by 20-40 s photoexposure of each layer (1-2 mm in a thickness). The finishing 60 s light treatment is needed to eliminate the remainders of inhibitors used for interlayer linking.

The PALS study was performed using fast-fast coincidence system ORTEC of 230 ps resolution at the temperature  $T=22\text{ }^{\circ}\text{C}$  and relative humidity  $RH=35\%$ , provided by special climatic installation. Two identical samples were used to build a sandwich structure needed for PALS measurements. Each spectrum was measured with a channel width of 6.15 ps (total number of channels was 8000) and contained  $\sim 10^6$  coincidences in total, which can be considered as a signature of normal measurement PALS statistics. Isotope  $^{22}\text{Na}$  ( $\sim 50\text{ kBq}$ ) was used as a source of positrons (prepared from aqueous solution of  $^{22}\text{NaCl}$ , wrapped by Kapton<sup>®</sup> foil of 12 mm thickness and sealed), which was sandwiched between two identical samples. The raw PALS spectra were processed with standard LT program.

As a result of the conducted measurements, the curves describing numbers of counts of the annihilation events in a time were registered. These studies revealed existence of four components in the reconstructed PALS spectra. The positron trapping was calculated by accepting two-state positron trapping model and free volume holes were determined from empirical relationship between the radius of free volume and long-lived positronium lifetime components. This research revealed the increased values of free volume holes (which corresponded to third component) and the emergence of new type of free volume holes (which corresponded to fourth component). It may be inferred that this new kind of free volume holes is associated with the aging process of the stored dental materials. Furthermore, the influence of time of the polymerization process on the sizes of free volume holes in the studied material was detected.

This research justifies comprehensively and systematically the methodological possibilities of PALS technique to study free-volume defects in dental acrylic-type polymers.

**Keywords:** dental composites photoexposure, light-cured, annihilation of positrons, cavity, shrinkage of dental materials, defects, microstructure of composite materials, free volume.

Рецензент – проф. Скрипников П. М.

Стаття надійшла 11. 02. 2015 р.