



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي  
كلية العلوم الدقيقة

قسم الكيمياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي في الكيمياء

تخصص: كيمياء عضوية

من إعداد الطالبتين :

عسيلة نورة - بو عراقية كنزه

رقم الترتيب: .....

رقم التسلسلي: .....

تحت عنوان:

**Etude des propriétés physico-chimiques et biologiques  
de composites dentaires à base de résines organiques et  
de charges minérales radiopacifiantes**

" دراسة الخواص الفيزيائية و الكيميائية و البيولوجية للكومبوزيت السني

ذو أساس من الراتنج العضوي والحشوات المعدنية القابلة للعتامة الإشعاعية "

نوقشت يوم : 28 / 05 / 2025 أمام اللجنة المكونة من :

رئيسا	جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي	أ. محاضر ( أ )	حداد العربي
مناقشا	جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي	أ. التعليم العالي	تركي بلقاسم
مؤطرا	جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي	أ. التعليم العالي	بعيو سمير

السنة الجامعية: 2025/2024



## إلى من أهدى

الحمد لله الذي سخر لنا هذا وأعانا على إنجاز هذا العمل المتواضع الذي أهديه  
إلى قدوتي الأولى، وبنراسي الذي ينير دربي إلى من أعطاني ولا ينال يعطيني بلا حدود  
أبي الغالي أدامه الله ذخرا لي  
إلى التي مرآتي قلبها قبل عينيها، وحضنتني أحشاؤها قبل يديها إلى الظل الذي آوى إليه كل حين  
أمي الحبيبة حفظها الله  
إلى غاليتي وإشراقه قلبي  
إشراق  
إلى من يحملون في عيونهم ذكريات طفولتي وشبابي  
إخوتي وأختي  
إلى التي رحلت عن الدنيا لكنها لم ترحل عن قلبي  
أختي مرحمها الله وأسكنها فسيح جناته  
إلى رفيقة دربي في هذا العمل  
كنزة  
إلى من ذاقت السطور من ذكرهم فوسعهم قلبي  
صديقاتي  
إلى كل من تعلمت على يده حرفا فكان نوراً يبدد الظلام فأضاء سبيلي

اللهم اغفر لي  
ووالدي ووالدي

الحمد لله الذي سخر لنا هذا وأعانا على إنجاز هذا العمل المتواضع الذي أهديه  
إلى قدوتي الأولى، وبنراسي الذي ينير دربي إلى من أعطاني ولا ينال يعطيني بلا حدود  
أبي الغالي أدامه الله ذخرا لي  
إلى التي مرآتي قلبها قبل عينيها، وحضنتني أحشاؤها قبل يديها إلى الظل الذي آوي إليه كل حين  
أمي الحبيبة حفظها الله  
إلى الغالي أحمد الأديب

إلى أجمل عطايا الله أختي حبيبة قلبي ونروجهما وأولادها  
إلى أجمل صدفة منحها لي القدر صديقتي مروة نجيمة التي كانت خير عون لي  
إلى جنود الخفاء إخوتي وأساتذتي وقدوتي الدكتور أحمد مرواش ومحمد مجدي  
إلى رفيقة دربي في هذا العمل

نورة

إلى مؤطري الذي كان خير عون فكللمات الشكر لا تفيك حقتك ، شكرا لك على عطائك  
إلى من ذقت السطور من ذكرهم فوسعهم قلبي  
صديقتي

إلى كل من تعلمت على يده حرفا فكان نوراً يبدد الظلام فأضاء سبيلي

كنزة

## شكر وتقدير

نشكر الله المعين القدير على ما أئتم به علينا من فضل وتوفيق لإتمام هذا العمل، ونسأله سبحانه أن يجعله خالصاً لوجهه الكريم، نافعا للعلم وأهله.

وعملاً بقول النبي صلى الله عليه وسلم " من لا يشكر الناس لا يشكر الله "، توجه بخالص الشكر والإمتنان إلى كل من قدم لنا من وقته أو علمه أو دعمه، وسأهم، من قريب أو بعيد، في إنجاز هذا العمل.

تتقدم بأسمى عبارات الشكر والتقدير إلى أستاذنا الفاضل الدكتور بعبو سمير، المشرف على هذا العمل، الذي لم يخل علينا بعلمه وتوجيهاته القيمة، وكان لنا نعم السند في مختلف مراحل هذا البحث. لقد كان لملاحظاته الدقيقة ونصائحه السديدة الأثر الكبير في توجيهنا وإغناء موضوعنا من كافة جوانبه .

كما توجه بخالص الشكر والإحترام إلى أعضاء لجنة المناقشة الموقرين، الذين تفضلوا بقبول مناقشة هذا العمل المتواضع، الأستاذ الدكتور حداد العربي، رئيس اللجنة، الذي شرفنا بحضوره الكريم، فكانت ملاحظاته الدقيقة وتوجيهاته العلمية خير معين لنا في تقييد هذا العمل، وكان لتقده البناء بالغ الأثر في الإرتقاء بمستوى المذكرة، فله منا جزيل الشكر وعظيم التقدير و الأستاذ الدكتور تركي بلقاسم، عضو اللجنة المناقش، الذي أثرى النقاش بمدخلاته العميقة وملاحظاته البناءة التي سيكون لها أثر بالغ في تطوير هذا العمل مستقبلاً، إن توجيهاتكم السديدة وإتقاداتكم الموضوعية تمثل بالنسبة لنا مرجعاً مهماً نسترشد به في مسيرتنا الأكاديمية والبحثية، فلكم منا كل الشكر والعرفان.

ولا يفوتنا أن نعبر عن إمتناننا لمخبرات قسم الكيمياء والفيزياء، اللواتي لم يدخرن جهداً في تقديم العون والدعم طيلة فترة إنجاز هذا العمل، جزاهن الله عنا خير الجزاء .

كما نخضع بالشكر الآتسة جهاد، المخبرية بمخبر الجهد، على تعاونها المتواصل، ونوجه أيضاً خالص الشكر إلى عمال مصلحة التصوير الطبي بمصلحة الرمال، وعلى رأسهم التقني السيد العيد نركور، الذي أبدى صبراً وتفانياً كبيرين في تعاونه معنا.

ونخضع بالشكر أيضاً نرملاء ونرميلات دفعة كيمياء عضوية 2025/2024، الذين كانوا خير رفقة، طيلة سنوات الدراسة، فكل الإمتنان لما بذلوه من جهد ومروح تعاون.

وفي الختام، نهدى هذا الجهد المتواضع إلى كل من دعمنا بكلمة، أو نصيحة، أو دعاء، أو حتى بإبتسامة. ونسأل الله أن يوفقنا جميعاً لما فيه الخير والصالح، وأن يجعل هذا العمل خطوة مباركة في مسيرتنا العلمية.

المخلص :

يهدف هذا العمل إلى تحليل وتقييم الخواص الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية لكومبوزيت أسنان مطور عمليا، مكون من راتنج عضوي مدعم بحشوات معدنية مهدئة للأشعة، مثل هيدروكسي أباتيت (HA) وطين البانتونيت. تستخدم هذه المواد المركبة في طب الأسنان بهدف إستعادة البنية التالفة للأسنان، تحسين مقاومتها الميكانيكية، وتقليل الإنكماش الحاصل أثناء التصلب. يتكون الطور العضوي من : Bis-GMA كمونومير أساسي و TEGDMA كمخفف لزوجته بنسب 75% إلى 25%، و DMAEMA/ CQ كمحفز ضوئي ، أما الطور المعدني فيتضمن: هيدروكسي أباتيت مشتق من عظام البقر، مطعم بأكاسيد  $CeO_2$  و  $La_2O_3$  و طين البنتونيت المعالج بملح هيكسا ديسيل بيريدينيوم بروميد. تم إستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لتحليل المركبات وتأكيد تكوين البنية الكيميائية للكومبوزيت، إضافة إلى تحديد النسب المثلثي لكل من الطور العضوي والمعدني. كما تم تعريض العينات لأشعة الضوء المرئي لإحداث بلمرة ضوئية وتشكيل الراتنج حيث أظهرت النتائج أن درجة البلمرة تنخفض بزيادة نسبة الحشوة، حيث بلغت 76.98% بدون حشوة، وإنخفضت إلى 57.95% لعينة  $HAp/CeO_2$  و 54.11% لعينة  $HAp/La_2O_3$  عند نسبة حشوة 60%. كما تبين أن  $HAp/CeO_2$  يحقق درجة بلمرة أعلى وأكثر إستقرارا ، خاصة عند إرتفاع نسب التطعيم. إضافة إلى ذلك، تم إختبار العتامة الإشعاعية للكومبوزيت السنني التجريبي المحضر في المخبر، ودراسة تأثير كل من طبيعة وحجم المواد القابلة لتعتيم الأشعة السينية على درجة العتامة المتحققة كما زادت العتامة الإشعاعية مع إرتفاع نسبة وتطعيم الحشوة، مسجلة أعلى قيمة (RA = 3.12) لعينة  $HAp.20\%La_2O_3$  ، و في الأخير تقييم النشاط البيولوجي بإستخدام إختبار الإنتشار على وسط الأجار للكشف عن الفعالية المضادة للبكتيريا، فقد أظهرت العينات المحتوية على 60%  $HAp$  مطعمة بـ 20% من  $La_2O_3$  و  $CeO_2$  فعالية واضحة ضد *Streptococcus mutans* ، بأقطار تثبيط بلغت 16 مم و 13 مم على التوالي، بينما سجلت BNT بتركيز 20% فعالية متوسطة بقطر 13 مم.. تمثل هذه الدراسة خطوة نحوي تطوير مواد حيوية فعالة ومبتكرة في مجال ترميم الأسنان، تتميز بخصائص محسنة وإستجابة بيولوجية مناسبة.

**الكلمات المفتاحية :** كومبوزيت الأسنان ، راتنج عضوي ، هيدروكسي أباتيت ، طين البانتونيت ، البلمرة الضوئية ، العتامة الإشعاعية، نشاط مضاد للميكروبات.

## Abstract

---

### **Abstract:**

This study aims to analyze and evaluate the physical, chemical, and biological properties of a practically developed dental composite composed of an organic resin reinforced with radiopaque mineral fillers such as hydroxyapatite (HA) and bentonite clay. These composite materials are used in dentistry to restore damaged tooth structures, enhance mechanical resistance, and reduce shrinkage during curing. The organic phase consists of Bis-GMA as the main monomer and TEGDMA as a viscosity reducer in a 75% to 25% ratio, with CQ/DMAEMA as a photoinitiator. The mineral phase includes hydroxyapatite derived from bovine bones, doped with  $\text{CeO}_2$  and  $\text{La}_2\text{O}_3$  oxides, as well as bentonite clay treated with hexadecylpyridinium bromide. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) was used to analyze the compounds and confirm the chemical structure of the composite, in addition to determining the optimal ratios of the organic and inorganic phases. Samples were exposed to visible light to initiate photopolymerization of the resin. Results showed that the degree of polymerization decreased with increasing filler content, reaching 76.98% without filler, dropping to 57.95% for the HAp/ $\text{CeO}_2$  sample and 54.11% for the HAp/ $\text{La}_2\text{O}_3$  sample at 60% filler. HAp/ $\text{CeO}_2$  demonstrated a higher and more stable degree of polymerization, especially at higher doping levels. The radiopacity of the experimental dental composite was also tested, examining the effect of the type and size of the radiopaque materials. Radiopacity increased with higher filler content and doping, with the highest value ( $\text{RA} = 3.12$ ) recorded for the HAp sample doped with 20%  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Finally, the biological activity was assessed using the agar diffusion method to evaluate antibacterial effectiveness. Samples containing 60% HAp doped with 20% of  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2$  showed clear activity against *Streptococcus mutans*, with inhibition zones of 16 mm and 13 mm respectively, while bentonite at 20% showed moderate activity with a 13 mm inhibition zone.

## Abstract

---

This study represents a step toward developing effective and innovative bioactive materials for dental restoration, featuring improved properties and appropriate biological response.

**Keywords:** dental composite, organic resin, hydroxyapatite, bentonite clay, photopolymerization, radiopacity, antimicrobial activity.

## Résumé

---

### Résumé :

Ce travail vise à analyser et à évaluer les propriétés physiques, chimiques et biologiques d'un composite dentaire développé expérimentalement, composé d'une résine organique renforcée par des charges minérales radio-opaques telles que l'hydroxyapatite (HA) et l'argile bentonite. Ces matériaux composites sont utilisés en dentisterie pour restaurer la structure dentaire endommagée, améliorer leur résistance mécanique et réduire le retrait lors de la polymérisation. La phase organique est constituée de Bis-GMA comme monomère principal et de TEGDMA comme agent diluant à un ratio de 75 % / 25 %, avec CQ / DMAEMA comme initiateur photopolymérisable. La phase minérale comprend de l'hydroxyapatite dérivée d'os bovins, dopée avec des oxydes de  $\text{CeO}_2$  et de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , ainsi que de la bentonite traitée par le sel bromure d'hexadécylpyridinium. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) a été utilisée pour analyser les composés et confirmer la structure chimique du composite, ainsi que pour déterminer les proportions optimales des phases organique et minérale. Les échantillons ont été exposés à la lumière visible pour induire la photopolymérisation de la résine. Les résultats ont montré que le degré de polymérisation diminue avec l'augmentation de la charge, atteignant 76,98 % sans charge, puis 57,95 % pour l'échantillon HAp/ $\text{CeO}_2$  et 54,11 % pour HAp/ $\text{La}_2\text{O}_3$  à 60 % de charge. HAp/ $\text{CeO}_2$  a montré un degré de polymérisation plus élevé et plus stable, notamment à des niveaux de dopage élevés. La radio-opacité du composite a également été évaluée en laboratoire, en étudiant l'effet de la nature et de la taille des particules radio-opaques. Elle augmente avec la teneur et le dopage en charges, atteignant une valeur maximale (RA = 3,12) pour l'échantillon HAp dopé à 20 % de  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Enfin, l'activité biologique a été testée par un essai de diffusion en milieu agar pour évaluer l'effet antibactérien. Les échantillons contenant 60 % de HAp dopé avec 20 % de  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{CeO}_2$  ont montré une activité notable contre *Streptococcus mutans*, avec des zones

## Résumé

---

d'inhibition de 16 mm et 13 mm respectivement, tandis que la bentonite à 20 % a montré une activité modérée avec une zone de 13 mm. Cette étude constitue une avancée vers le développement de matériaux bioactifs innovants pour la restauration dentaire, avec des propriétés améliorées et une réponse biologique adaptée.

**Mots-clés** : composite dentaire, résine organique, hydroxyapatite, bentonite, photopolymérisation, radio-opacité, activité antimicrobienne.

## قائمة الجدول

### الفصل الأول

الجدول I.1 : الأحجام والأشكال المختلفة للحشوات ..... 12

الجدول I.2 : بعض الأمثلة على الطين الطبيعي التجاري المعدل عضويا والذي تنتجه شركة Southern

Clay ..... 15

الجدول I.3 : الخصائص الفيزيائية والميكانيكية للراتنجات المركبة..... 20

### الفصل الثاني

الجدول II . 1 : الصيغ الكيميائية والخصائص الرئيسية للمواد المستخدمة..... 31

الجدول II . 2 : مواضع العصابات للأشعة تحت الحمراء HAp..... 34

الجدول II . 3 : تغيرات درجة البلمرة HAp المعالج بواسطة  $CeO_2$  و  $La_2O_3$  لمختلف نسب الحشوة

المستخدمة ..... 39

### الفصل الثالث

الجدول III . 1 : تغيرات درجة البلمرة HAp المعالج بواسطة  $CeO_2$  و  $La_2O_3$  لنسب الحشوات

المستخدمة ..... 49

جدول III.2 : يوضح إختبار التثبيط ضد *Streptococcus mutans* ..... 54

## قائمة الأشكال

### الفصل الأول

- الشكل I. 1 : بنية السن ..... 3
- الشكل I. 2 : مراحل تسوس الأسنان ..... 4
- الشكل I. 3 : ترميم الملغم ..... 5
- الشكل I. 4 : ترميم بالأسمنت السيليكاتي ..... 5
- الشكل I. 5 : ترميم كومبوزيت الأسنان ..... 6
- الشكل I. 6 : المكونات المختلفة لراتنج الأسنان المركب و الواجهة مع الأنسجة السنية ..... 6
- الشكل I. 7 : تخليق Bis-GMA ..... 7
- الشكل I. 8 : التركيب الكيميائي ل UDMA ..... 7
- الشكل I. 9 : البنية الكيميائية لمختلف مونوميرات التحكم في اللزوجة ..... 8
- الشكل I. 10 : رسم تخطيطي لتكوين الراتنج المتشابك ..... 8
- الشكل I. 11 : تحلل بيروكسيد البنزويل في وجود DMPT ..... 9
- الشكل I. 12 : آلية تحلل الكنفوروكينون في وجود أمين ثالثي ..... 10
- الشكل I. 13 : البنية العامة للفيلوسيليكات ..... 13
- الشكل I. 14 : بنية السيليكات الصفائحية T-O-T ..... 14
- الشكل I. 15 : التبادل الأيوني على سطح طين المونتموريلونيت ..... 14
- الشكل I. 16 : مخطط واجهة الراتنج/ الحشوة ..... 16
- الشكل I. 17 : الإماهة وتكثيف جزيئات السيلان-عضوي على سطح غير عضوي ..... 16
- الشكل I. 18 : التمثيل الاصطناعي لفئات الكومبوزيت الرئيسية ..... 17
- الشكل I. 19 : الانكماش الحجمي للراتنجات المركبة بعد البلمرة الضوئية ..... 19
- الشكل I. 20 : رسم تخطيطي لإنكماش الحجم بعد البلمرة ..... 19
- الشكل I. 21 : التصوير الشعاعي للمادة اللاصقة الظليلة للأشعة و للمادة اللاصقة غير الظليلة للأشعة ..... 20
- الشكل I. 22 : تراكيب المونومرات المعتمدة إشعاعيا ..... 21
- الشكل I. 23 : توضيح عملية التحلل البيولوجي للراتنجات المركبة ..... 22
- الشكل I. 24 : عرض تخطيطي لإستراتيجية المونومرات المضادة للبكتيريا المثبتة ..... 22

الشكل I. 25 : . البنية الكيميائية لبعض المونومرات المضادة للبكتيريا والمبنية على أساس الأمونيوم

الرابعي ..... 23

## الفصل الثاني

الشكل II. 1 : صيغة ملح أمونيوم الألكيل ..... 33

الشكل II. 2 : طيف FTIR لمسحوق هيدروكسي أباتيت النقي و المنشط بأكسيد السيريوم CeO<sub>2</sub> ..... 34

الشكل II. 3 : طيف FTIR لمسحوق هيدروكسي أباتيت النقي و المنشط بأكسيد اللانثانوم La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... 34

الشكل II. 4 : . طيف FTIR لل BNT النقي و المعالج ..... 35

الشكل II. 5 : عينة كومبوزيت على جهاز الأشعة تحت الحمراء FTIR –ATR ..... 37

الشكل II. 6 : تكوين بوليمر متشابك عن طريق بلمرة تركيبة الراتنج Bis-GMA/TEGDMA ..... 37

الشكل II. 7 : طيف IR للراتنج قبل وبعد البلمرة ..... 38

الشكل II. 8 : تغيرات درجة البلمرة لل BNT بدلالة زيادة نسبة الحشوة المستخدمة ..... 39

الشكل II. 9 : مقارنة تغيرات درجة البلمرة بدلالة طبيعة المعدن المنشط ..... 40

الشكل II. 10 : تغيرات درجة البلمرة حسب نوع وطبيعة و نسبة الحشوة المستخدمة ..... 41

## الفصل الثالث

الشكل III. 1: مبدأ إنتاج RX ..... 44

الشكل III. 2 : أداة تقييم القدرة على حجب و تعقيم الأشعة السينية ..... 46

الشكل III. 3 : الكثافة الضوئية (DO) لصفحة الألمنيوم المترجة بدلالة السمك ..... 48

الشكل III. 4 : الشكل الخطي لمنحنى المعايرة: الكثافة الضوئية (DO) لصفحة الألمنيوم المترجة بدلالة

السمك ..... 48

الشكل III. 5 : قابلية العتامة الإشعاعية لطين البانتونيت المعالج بواسطة ملح ألكيل الأمونيوم ..... 50

الشكل III. 6 : مقارنة تغيرات قابلية العتامة بدلالة طبيعة المعدن المنشط ..... 50

الشكل III. 7 : تغيرات درجة قابلية العتامة الإشعاعية حسب طبيعة الحشوة المستخدمة ..... 51

الشكل III. 8: الفعالية البيولوجية للهيدروكسي أباتيت مطعم بـ CeO<sub>2</sub> ..... 53

الشكل III. 9: الفعالية البيولوجية للهيدروكسي أباتيت مطعم بـ La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... 53

الشكل III-10: الفعالية البيولوجية للطين المعالج ..... 53

## قائمة الاختصارات و الرموز

ذروة الامتصاص قبل البلمرة للرابطة الثنائية المتفاعلة للميتاكريلات	A <sub>0</sub>
ذروة الامتصاص عند لحظة t للميتاكريلات بعد البلمرة	A <sub>t</sub>
بيسفينول -أ- غليسيديل ميتاكريلات	Bis-GMA
طين البانتونيت	BNT
معامل التمدد الحراري	CFT
الكنفوروكينون	CQ
ثنائي إيثيلين غليكول ثنائي ميتاكريلات	DEGMA
هي درجة البلمرة للرابطة الثنائية المتفاعلة للميتاكريلات	DC
ثنائي ميثيل أمينو ميتاكريلات الإيثيل	DMAEMA
N، N- ثنائي ميثيل بارا تولويدين	DMPT
الكثافة البصرية	DO
إيثيلين غليكول ثنائي ميتاكريلات	EGDMA
الشركة الوطنية للمواد المعدنية غير الحديدية	ENOF
طيف الأشعة تحت الحمراء	FTIR
هيدروكسي أباتيت	HAp
هيدروكسي أباتيت معزز بأكسيد السيريوم	HAp-Ce
هيدروكسي أباتيت معزز بأكسيد اللانثانيوم	HAp-La
ميتاكريلات الهيدروكسي إيثيل	HEMA
شدة الضوء النافذ	I
شدة الضوء الساقط	I <sub>0</sub>
المنظمة الدولية للمعايير	ISO
مثيل ميتاكريلات	MMA
أملاح الأمونيوم الرباعية	QA

مقاومة الأشعة النسبية	<b>RA</b>
النفاذية	<b>T</b>
ثلاثي إيثيلين غليكول ثنائي ميثاكريلات	<b>TEGDMA</b>
ثنائي ميثاكريلات اليورثين	<b>UDMA</b>
سماكة العينة	<b>XC</b>
الأشعة السينية	<b>X-ray</b>

## الفهرس

الإهداء

الشكر و العرفان

الملخص

Abstract

Résumé

i ..... قائمة الجداول

ii..... قائمة الأشكال

iii..... قائمة الرموز و الإختصارات

1..... مقدمة عامة

الجزء النظري

الفصل الأول : المواد المستعملة في ترميم الأسنان

3..... مقدمة

3..... 1.I بنية الأسنان

4..... 2 .I تسوس الأسنان

5..... 3 .I المواد الحيوية الترميمية للأسنان

5..... 3 .I 1 الملغم الأسنان

5..... 3 .I 2 السيليكات

6..... 3 .I 3 الكومبوزيت السني ( الراتنج المركب )

7..... 3 .I 1.3 الطور العضوي ( الراتنج )

11..... 3 .I 2.3 الطور غير عضوي ( الحشوة )

11..... 3 .I 3.3 إدراج الحشوات في تركيب الراتنجات السنية

15..... 3 .I 4.3 المادة الرابطة (عامل الإقتران )

16..... 3 .I 5.3 تصنيف الكومبوزيت السني

18..... 3 .I 6.3 الخصائص الفيزيائية والميكانيكية للكومبوزيت السني

20..... 3 .I 7.3 العتامة الشعاعية (Radiopacité) للكومبوزيت السني

21.....	I. 3 . 8.3 التحلل البيولوجي للراتنجات المركبة
24.....	الخاتمة
	الجزء التجريبي
	الفصل الثاني : دراسة درجة بلمرة المركب الراتنجي للأسنان
30.....	مقدمة
30.....	1.II المواد و الأدوات المستخدمة
30.....	1.1.II المونوميرات
30.....	2.1.II النظام البادئ
30.....	1.3.II الحشوات
32.....	2.II تحضير و معالجة حشوة الكومبوزيت
32.....	1.2.II تحضير مسحوق هيدروكسي أباتيت
32.....	2.2.II تطعيم مسحوق HAp بواسطة $La_2O_3$ و $CeO_2$
33.....	3.2.II تحضير و معالجة الطين البانتونيت
33.....	4.2.II نتائج تحليل الأشعة تحت الحمراء للحشوات المعالجة
35.....	3.II تحضير الكمبوزيت السني مخبريا
36.....	1.3.II تحضير الخليط الراتنجي
36.....	2.3.II توزيع الحشوة في الوسط الراتنجي
36.....	4.II طريقة مراقبة تفاعل البلمرة الضوئية
36.....	1.4.II تقنية التحليل المستخدمة
36.....	2.4.II تحضير العينة المعالجة بواسطة الأشعة تحت الحمراء
37.....	3.4.II مناقشة طيف IR للراتنج القابل للبلمرة
38.....	4.4.II تحديد درجة البلمرة ( درجة التحويل)
38.....	5.II العوامل المؤثر على درجة بلمرة المركب الراتنجي
38.....	1.5.II تأثير نسبة الحشوة على درجة بلمرة المركب الراتنجي
40.....	2.5.II تأثير نسبة التطعيم HAp على درجة بلمرة المركب الراتنجي
41.....	3.5.II تأثير طبيعة الحشوة
42.....	الخاتمة

## الفصل الثالث : دراسة العتامة الإشعاعية للكومبوزيت السني

44.....	مقدمة
44.....	1.III دراسة العتامة الإشعاعية للكومبوزيت السني
44.....	1.1.III الخصائص العامة للأشعة السينية
44.....	III 1.2 مبدأ إنتاج الأشعة السينية
45.....	III 1.3 ظاهرة إمتصاص الأشعة السينية (RX)
45.....	III 4.1 تقييم إشعاعية الكومبوزيت السني
46.....	III 5.1 تحضير العينات مخبريا قبل إدخالها للأشعة السينية
46.....	III 6.1 وضع العينة في جهاز قياس الاشعة السينية
47.....	III 7.1 قياس الكثافة لكل صورة على الفيلم
49.....	III 8.1 العوامل المؤثرة على درجة العتامة الاشعاعية للمركب الراتنجي
49.....	III 1.8.1 تأثير نسبة الحشوة
50.....	III 2.8.1 تأثير نسبة تطعيم HAp
51.....	III 3.8.1 تأثير طبيعة الحشوة
52.....	III 1. دراسة الفاعلية البيولوجية للكومبوزيت السني
52.....	III 1.1.1 تحضير أقراص الاختبار
52.....	III 2.1.1 تحضير المزرعة البكتيرية
52.....	III 3.1.1 إجراء الإختبار
52.....	III 4.1.1 النتائج
55.....	الخاتمة
58.....	الخاتمة العامة
59.....	الملاحق

مقدمة عامة

## مقدمة عامة :

في السنوات الأخيرة، تم بذل جهود كبيرة لفهم حركية وآليات البلمرة التي تستعمل فيها الأشعة الضوئية. أصبحت هذه الدراسات ممكنة بفضل تطوير المواد القابلة للبلمرة الضوئية المستخدمة في مختلف الصناعات مثل الأحبار والدهانات وعمليات الطلاء وخاصة الإلكترونيات الدقيقة. ولكن إستخدامها لا يقتصر على هذه المجالات، يستخدم طب الأسنان المواد البوليمرية بشكل متزايد. لقد حلت راتنجات مركبات ترميم الأسنان تدريجيا محل ملغمات الزئبق، وذلك بفضل صلابتها وتوافقها الحيوي جيد وخصائص فيزيائية وكيميائية محسنة ومتنوعة وتكامل جمالي ملحوظ ومعالجة مقبولة [1,2]. إن مركب ترميم الأسنان أو الكومبوزيت السني (composite dentaire) عبارة عن مادة حيوية تتكون غالبا من مونوميرات الميثاكريلات يتم فيها توزيع الحشوات المعدنية بشكل أساسي مثل:  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $YbF_3$  إلخ . يتم إستخدام هذه الحشوات لتحسين الخواص الميكانيكية وجعل المركب معتما (مظلا) للأشعة السينية. تمثل تقنية النانو حاليا مجالا مناسباً لتطوير مركبات أسنان جديدة : مركبات نانو-هجين، تصنع من مزيج من الحشوات الميكرو والنانو. يتيح تخفيض حجم الجسيمات إلى المقياس النانومتري في زيادة محتوى الحشو، وتحسين الخصائص الميكانيكية مثل مقاومة التآكل، والمرونة، وقوة الشد، ومقاومة الكسر. كما يقلل من الانكماش الحجمي. ولكن المشكلة في ذلك هو أن التقنيات المستخدمة في تصنيع هذه حشوات بواسطة محلول-هلام أو عن طريق التحضير الغرواني مكلفة [3,4]. إن الجمع بين راتنج الميثاكريلات التقليدي وأنظمة الحشو الطبيعية منخفضة التكلفة والأقل ضررا أو سمية، بالإضافة إلى طرق البلمرة المتحكم بها، إنها طريقة فعالة لتصميم مجموعة واسعة من هياكل المواد المركبة السنية. لهذا الغرض، سوف نركز في هذا العمل على إيجاد تركيبة جديدة للكومبوزيت السني الذي يحتوي على حشوات طبيعية، تتمثل في الطين والهيدروكسي أباتيت. ولتحديد هذه التركيبة يجب دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية لهذا الكومبوزيت التجريبي.

تتكون هذه الرسالة من ثلاثة فصول:

يعرض الفصل الأول قسما ببليوغرافيا عن تشريح الأسنان وتسوسها. ويوضح كذلك المواد المستعملة لترميم الأسنان وكيف تم تطويرها إلى غاية الوصول الى راتنجات النانو-المركبة التي تستعمل حاليا في ترميم الأسنان. كما يصف المشاكل الرئيسية المرتبطة بإستخدام هذه المواد المركبة مثل الإنكماش الحجمي أثناء تفاعل البلمرة، ودرجه البلمرة دائما أقل من 100% مما يؤثر على متانة المنتج على المدى الطويل [5].

يتناول الفصل الثاني الطريقة التجريبية لإعداد الحشوات الطبيعية المدمجة في الراتنجات المركبة بنسب مختلفة، وذلك من أجل دراسة تأثيرها على درجة البلمرة، بإستخدام تقنيه الأشعة تحت الحمراء IR المجهزة بـ ATR .

وفي الفصل الثالث، شرحنا طريقة حساب العتامة الإشعاعية للمواد المركبة التجريبية. ومقارنة القيم التي تم الحصول عليها مع تلك الخاصة بمينا وعاج الأسنان البشرية.

مراجع :

[1]

Korichi, A., *Etude des propriétés physicochimiques, radiopacite, contraction volumique et degré de convection de composites dentaires à base de résines organiques et de charges minérales radiopacifiantes*. 2008, Alger.

[2]

AMINA BEGHOURA, A.B.Z., *Etude physico-chimique comparative entre l'hydroxyapatite élaboré à partir des précurseurs naturel et synthétique*, 2021.

[3]

Bayou, S., *Synthèse de monomeres acrylates application dans les resines dentaires*. 2002, Alger, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumedienne .

[4]

Czarnobaj, K., *Sol-gel-processed silica/polydimethylsiloxane/calcium xerogels as polymeric matrices for Metronidazole delivery system*. Polymer Bulletin, 2011.

[5]

Raskin, A., J.-P. Salomon, and J. Sabbagh, *Les résines composites. Classification. Evolution. Realites cliniques*, 2005.

# الجزء النظري

# الفصل الأول

المواد المستعملة في

توصيف الأسنان

## مقدمة

يعد كومبوزيت الأسنان من الركائز الأساسية في مجال طب الأسنان الترميمي، إذ يهدف إلى تعويض الأسنان المفقودة أو المتضررة، واستعادة كل من وظيفتها المضغية وجمالية السن. وقد شهدت المواد المستعملة في هذا الكومبوزيت تطورا ملحوظا على مر العقود، بدءا من المعادن والسيراميك، وصولا إلى الراتنجات العضوية ذات الخصائص الفيزيائية والكيميائية المتقدمة. ويعد اختيار المادة المناسبة أمرا بالغ الأهمية، إذ يجب أن تتوفر فيها مجموعة من المعايير مثل الصلابة، مقاومة التآكل، التوافق الحيوي، وسهولة التشكيل والتنشيط. وفي هذا الفصل، سنستعرض أهم المواد المستعملة حاليا في كومبوزيت الأسنان، مع التركيز على الراتنجات المركبة والحشوات المعدنية، وذلك من حيث تركيبها، خصائصها، وآليات استخدامها [1].

## I. 1 بنية الأسنان ( Structure des dents ) :

ينقسم السن بشكل عام الى ثلاثة أجزاء ( الشكل I.1 )

- التاج : الجزء العلوي الظاهر من السن و هو المسؤول عن عملية المضغ .
- الجذر : الجزء السفلي المخفي من السن المغروس في عظم الفك يثبت السن في مكانه [2. 3].
- عنق : منطقة التقاء التاج والجذر، وتقع على مستوى اللثة.



الشكل I. 1 : بنية السن

[www.moh.gov.sa/HealthAwareness/EducationalContent/Diseases/DiseasesOralanddental/Pages/DentalCaries.aspx](http://www.moh.gov.sa/HealthAwareness/EducationalContent/Diseases/DiseasesOralanddental/Pages/DentalCaries.aspx)

في المقطع العمودي للسن، يمكن أن تكون ثلاثة أنسجة سنية مختلفة على اتصال بالراتنجات المركبة.

1 . المينا : هو أقوى الأنسجة في الأسنان و في الجسم ككل ،يغطي المينا العاج و يختلف سمكه حسب المنطقة، على سبيل المثال عند العنق 0.2 ملم ، عند نتوءات الأضراس 2.6 ملم ، في الأسنان الأمامية يبلغ

سمك المينا 2 ملم و يحتوي المينا على 95% من مواد معدنية و4% من ماء و 1% من مواد عضوية ( الشكل I.1 ).

- **مواد معدنية :** هي عبارة عن مزيج من الفوسفور و الكالسيوم بنسبة 90% و توجد على شكل بلورات هيدروكسي أباتيت  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ . قد يحتوي المينا على عناصر معدنية أخرى و لكن بكميات ضئيلة مثل الصوديوم ، المغنسيوم ، الكلوريدات ، البوتاسيوم ، الفلور .
- **مواد عضوية :** و تتكون من 58% بروتين و 42% دهون [3] .

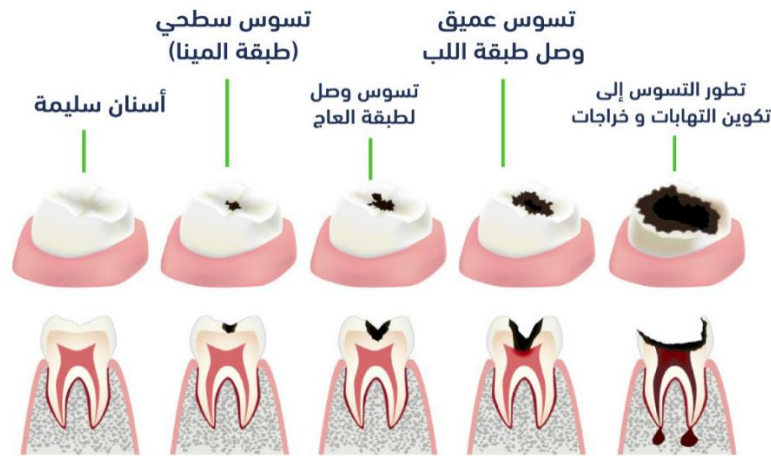
2. **العاج :** هو النسيج المتكلس الذي يشغل أكبر حجم في السن ، و هو أقل تمعدناً من المينا و يحتوي على 70% من المواد المعدنية ( بلورات هيدروكسي أباتيت ، المغنسيوم ، الحديد ، النحاس ، الفلور .... ) و 18% من المواد العضوية (ألياف الكولاجين و المواد العضوية غير الكولاجينية ) و الباقي ماء [4] .

3. **الأسمنت :** هو أقل تمعدنا و أقل صلابة من العاج و المينا يتكون من 65% مواد معدنية و هي بلورات هيدروكسي أباتيت و 23% مواد عضوية و 12% ماء .

## I. 2. تسوس الأسنان ( Caries dentaires ) :

هو مرض يدمر الأسنان بواسطة البكتيريا ويتميز بتلين الأنسجة الصلبة للسن وتدميرها تدريجيا (المينا والعاج) ( الشكل I.2 ) [5] .

أولاً، يتأثر المينا فقط (الدرجة الأولى)، ثم يأتي دور العاج (التهاب العاج)، وفي هذه المرحلة تصبح السن حساسة للحرارة والبرودة، ثم يتم مهاجمة اللب نفسه (التهاب اللب) الألم يزداد سوءاً، لأن الألياف العصبية بشكل مباشر. وتشارك في هذا الهجوم على الأسنان كافة أنواع الميكروبات. يمكن أن يؤدي التسوس الذي لا يتم علاجه إلى حدوث خراجات خطيرة (الغرغرينا).



الشكل I. 2 : مراحل تسوس الأسنان [5]

**I. 3 المواد الحيوية الترميمية للأسنان:**

في بداية القرن التاسع عشر لم يكن أمام المريض سوى خيار واحد أكثر استداما ولكن أقل جمالا وهو ملغم الأسنان (l'amalgame dentaire).

**I. 3. 1 الملغم الأسنان :**

ظهر في بداية القرن التاسع عشر ، وكان أول مادة لترميم الأسنان و هو مكون من سبيكة تتكون من (65 إلى 74% فضة ) و (24 إلى 29% قصدير ) و (0 إلى 6% نحاس ) و يضاف إليه الزنك أحيانا بنسب صغيرة و يتم معالجة هذه السبائك في درجة حرارة الغرفة بالزئبق النقي الذي يدخل بنسبة ( 42 إلى 50% ) من وزن المركب النهائي . الملغمات هي مواد ذات قوة شد عالية وصلابة كبيرة، ولكن وجودها في تجويف الفم يمكن أن يؤدي إلى إطلاق بخار الزئبق المعروف بسميته العالية. أثبتت الدراسات التي أجراها M.HEINTZ و D. PH الباحثان في جامعة لندن أن اللعاب يحتوي على بكتيريا قادرة على تحويل الزئبق إلى ميثيل الزئبق وهذا الأخير سام أكثر بمئة مرة من الزئبق نفسه ، خاصة بالنسبة للدماغ والأعصاب ( الشكل 3.I ) [6] .



الشكل 3.I: ترميم الأسنان باستخدام الملغم [6]

**I. 3. 2 السيليكات :** هي مادة ترميم و جاءت بعد الملغم و تم الحصول عليها عن طريق طحن زجاج السيليكا الحمضي و إذابته في محلول مائي لحمض الفوسفوريك ( $H_3PO_4$ ) ، من الناحية الجمالية أعطى نتيجة إيجابية و من الناحية الصحية حموضته العالية تسبب التهاب لثة الفم ( الشكل 4.I).



الشكل 4. I : ترميم بالأسمنت السيليكاتي [5]

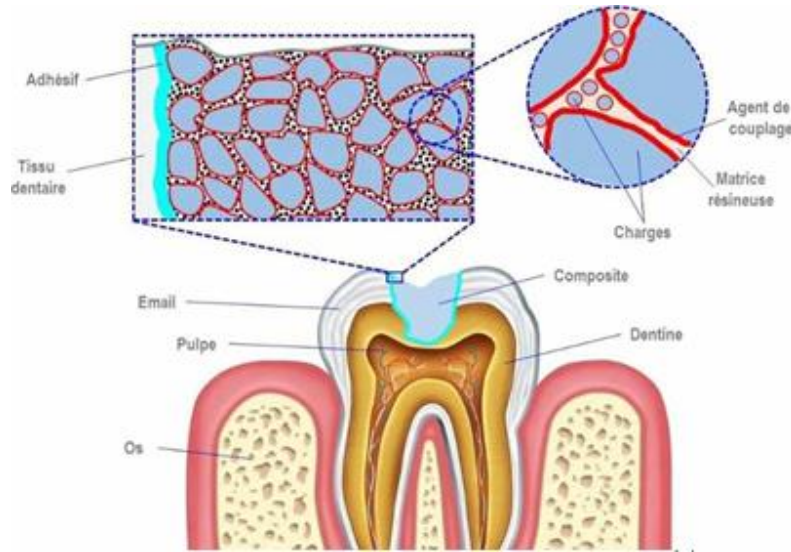
كل ما سبق من العيوب دفعت الباحثين الى تطوير مواد جديدة أقل سمية وأقل مشاكل مع اللثة وهي الراتنجات المركبة أو كومبوزيت الأسنان (composites dentaires) ( الشكل 5.I )



الشكل 5.I: ترميم كومبوزيت الأسنان [7]

### I. 3.3 الكومبوزيت السني ( الراتنج المركب ) :

هو مركب تجميلي للأسنان مكون من طورين :طور غير عضوي يسمى الحشوة يعزز من صلابة كومبوزيت، و طور عضوي يسمى الراتنج والذي يمكن أن يحتوي على مواد مساعدة مختلفة (العوامل البادئة ، مثبت الجذور، مثبت البكتيريا، الملون، المثبتات الحرارية، الخ). ويتم ضمان تماسك طورين (الراتنج/ الحشوة) بواسطة عامل إقتران وهو السيلان (الشكل 5.I) [5،8]



الشكل 6.I: المكونات المختلفة لكومبوزيت الأسنان مع الأنسجة السنية [8]

يوضح ( الشكل 6.I) كيفية إرتباط الكومبوزيت السني بأنسجة السن الطبيعية حيث تتكون التركيبة من راتنج يحتوي على جسيمات مالئة، وتستخدم مادة لاصقة وعامل ربط لضمان الإلتصاق الجيد بين الكومبوزيت السني وطبقات السن ( الميناء والعاج )

I. 3. 3. 1.3 الطور العضوي ( الراتنج ) :

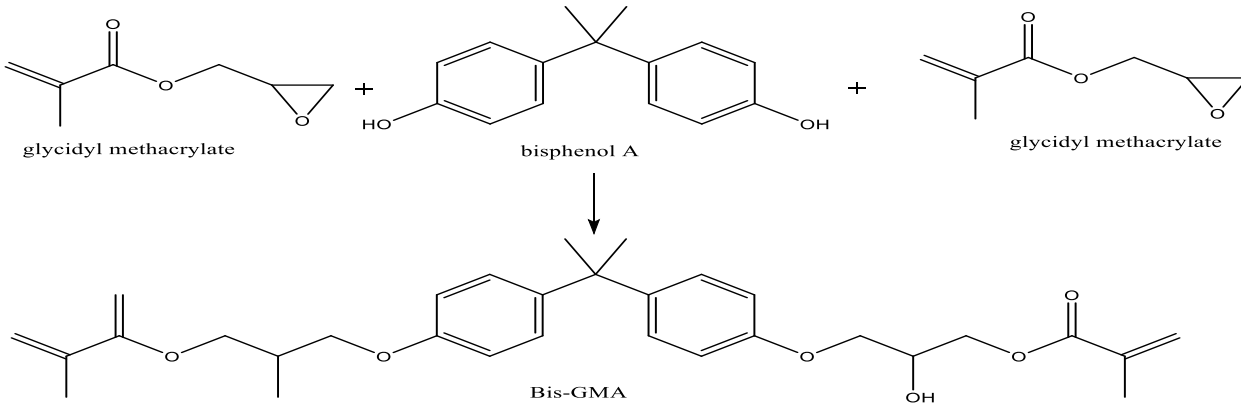
يشكل هذا الطور نسبة تتراوح بين 25 إلى 50% من الحجم الإجمالي للكومبوزيت ويحتوي على المونوميرات ومخففات اللزوجة وعلى عوامل بادئة والمثبطات [9].

• المونوميرات :

هناك مونوميرات أحادية أو ثنائية أو ثلاثية الوظيفة كمكون أساسي في الراتنجات المركبة وهو العمود الفقري في هذا النظام ويعد Bis.GMA وUDMA هما المونوميران الأكثر إستخداما في طب الأسنان [10].

. بيسفينول أ. غليسيديل ميثاكريلات : Bisphenol A.glycidyl methacrylate (Bis.GMA) :

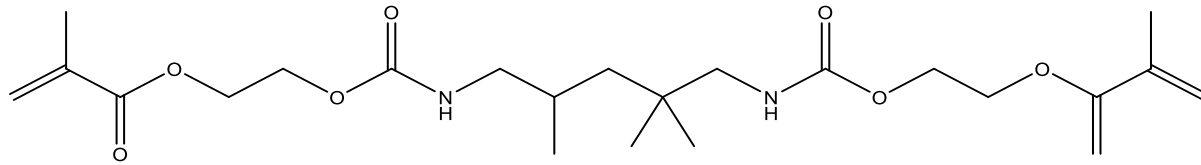
هو عبارة عن مونومير عالي اللزوجة (1200Pas) بسبب بنيته الكيميائية الضخمة ووزنه الجزيئي (512.6 g/mol). يمكن تحضير Bis.GMA وفقا للتفاعل الموضح في ( الشكل I. 7 ) [11].



الشكل 7.I: تفاعل تحضير Bis.GMA

. ثنائي ميثاكريلات اليورثين : ( Uréthane diméthacrylate(UDMA) :

هو مونومير أكثر مرونة وله نفس دور Bis.GMA في الراتنج ويحتوي مجموعات اليورثين التي تتميز بوجود NH التي يمكنها تشكيل الروابط الهيدروجينية. بنية UDMA موضح في ( الشكل I. 8 )



الشكل 8.I: التركيب الكيميائي ل UDMA [12]

• مخففات اللزوجة (التحكم في اللزوجة) :

وهي منوميرات أقل لزوجة، ذات كتلة مولية منخفضة تلعب دور المذيب وتضاف إلى العناصر السابقة للتقليل

من لزوجة الخليط (المزيج) ونذكر منها:

MMA : مثيل ميثاكريلات ( Methyl MethAcrylate ).

. مشتقات الإيثيلين جليكول:

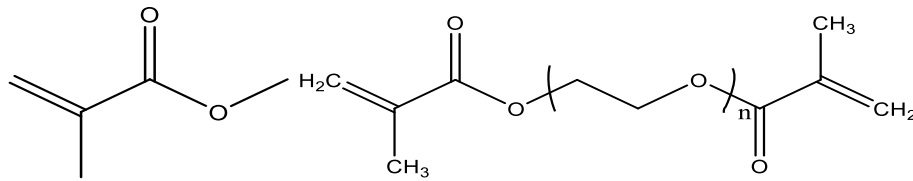
EGDMA إيثيلين جليكول ثنائي ميثاكريلات n=1 (Ethylene Glycol DiMethAcrylate)

DEGMA ثنائي إيثيلين جليكول ثنائي ميثاكريلات n=2 (DiEthylene Glycol diMethAcrylate)

TEGDMA : ثلاثي إيثيلين جليكول ثنائي ميثاكريلات n=3 (TriEthylene Glycol )

(DiMethAcrylat

. (الشكل 9.I) [9].



MMA

مشتقات الإيثيلين جليكول

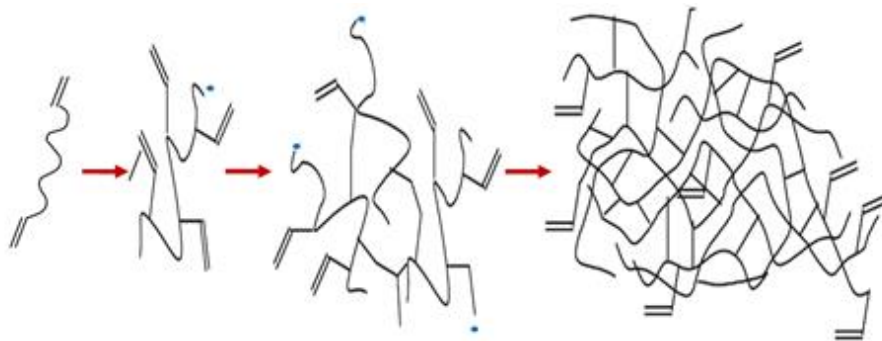
الشكل 9.I : البنية الكيميائي لمختلف مونوميرات التحكم في اللزوجة

• العوامل البادئة للبلمرة:

تضاف العوامل البادئة للراتنج العضوي وهي المركبات المسؤولة عن بدء تفاعل البلمرة الذي هو تفاعل

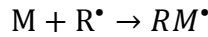
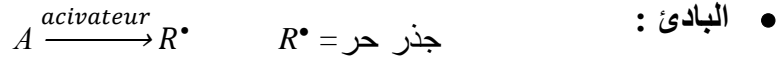
متسلسل يبدأ بعوامل البلمرة بمجرد بدء التفاعل تتحول مونوميرات الراتنج إلى بوليمير متشابك صلب (

(الشكل 10-I)

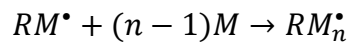


الشكل 10.I: رسم تخطيطي لتكوين الراتنج المتشابك [13]

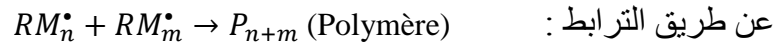
تعتمد آلية البلمرة على تحلل جزيء البادئ (A) إلى جذور حرة ( $R^\bullet$ )، بواسطة المنشط. تتسبب هذه الجذور الحرة في فتح الرابطة المزدوجة  $C=C$  للمونومير (M) أثناء خطوة البدء. ويحدث إستطالة الجذر الكبير عن طريق إضافة المونومرات (M) في خطوة الانتشار. بعد هذه الخطوة تتحد الجذور الكبيرة أو تتحلل لتكوين بوليمر مترابط (P). يتم تخطيط المراحل الثلاث لبلمرة الجذرية على النحو التالي [14]:



• الانتشار:

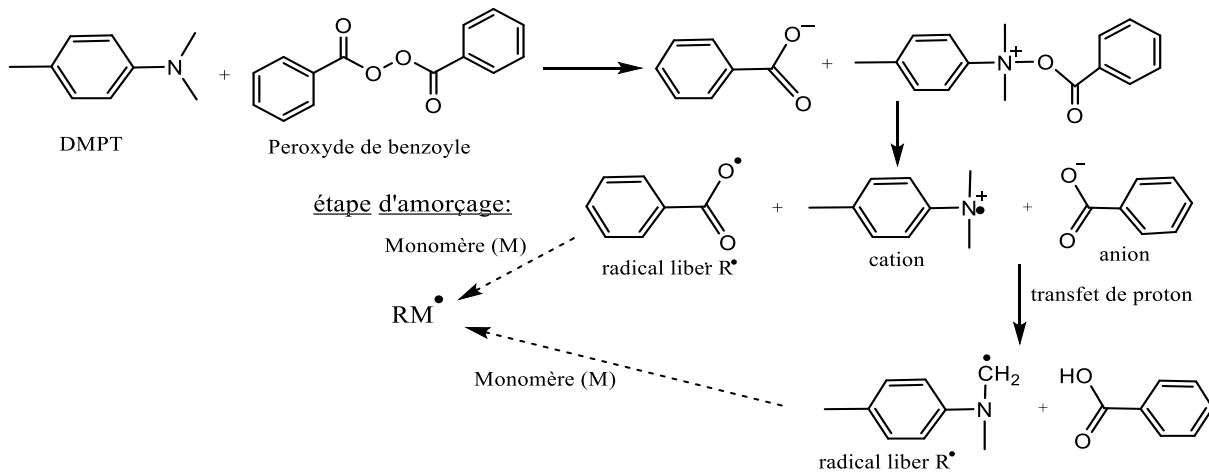


• الإنتهاء:



و قد قسمت العوامل البادئة حسب نوع تفاعل البلمرة إلى:

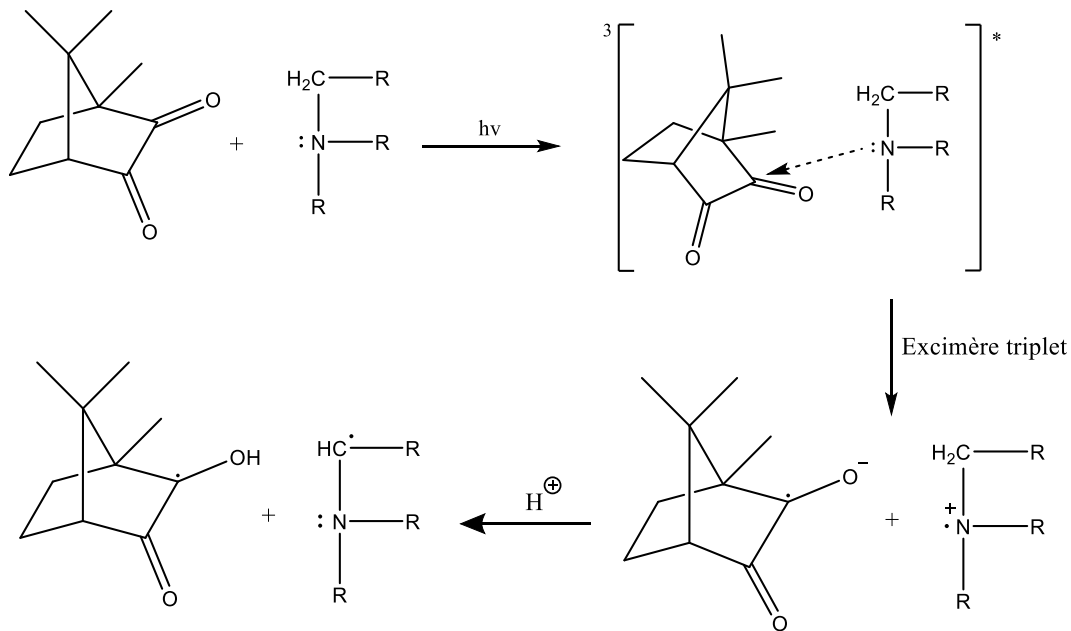
1. **التصلب الحراري**: البادئ هو ثنائي بنزويل بيروكسيد حيث يتحفز التفاعل هنا في درجة حرارة مرتفعة.
2. **التصلب الكيميائي**: المواد الرئيسية المستخدمة في الراتنجات المركبة لتوليد الجذور الأولية، هو خليط من مشتقات البيروكسيد، وعلى وجه الخصوص بنزويل بيروكسيد الذي يلعب دور البادئ للتفاعل والأمينات الثلاثية مثل N، N ثنائي ميثيل بارا تولويدين (DMPT) كمنشط للتفاعل، و عندما يمزج هذان المركبان يتفاعل الأمين مع فوق أكسيد البنزوين لتشكيل الجذور الحرة و بذلك تبدأ عملية البلمرة ( الشكل 11.I )



الشكل 11.I: تحلل بيروكسيد البنزويل في وجود DMPT [15]

تعطى المواد المنشطة كيميائيا على شكل خليطين أحدهما يحتوي على فوق أكسيد البنزويل كبادئ للتفاعل والثاني يحتوي على أمين ثالثي (N.Dihydroxy ethyl.para.toluidine) كمنشط للتفاعل وعندما يمزج هذان الخليطين يتفاعل الأمين مع فوق أكسيد البنزويل لتشكيل الجذور الحرة وبذلك تبدأ عملية البلمرة

**3. التصلب بالأشعة:** في هذه الحالة، فإن المنشطات هي فوتونات من الضوء الأزرق. والبادئ عبارة عن أمين ثلاثي، وهو ثنائي ميثيل أمينو ميثاكريلات الإيثيل (DMAEMA) يضيف إليه جزيئة حساسة للضوء لزيادة في سرعة التفاعل. في حالة التحفيز الضوئي يعد الكنفوروكينون (Camphoroquinone CQ) المحفز الضوئي الأكثر استخداما الذي يمتص الضوء الأزرق عند طول موجي 466 nm. بمجرد أن يمتص CQ فوتونات الضوء، فإنه يصبح في حالة مثارة فيتحد مع الأمين لإنشاء إكسيمر ثلاثي. في النهاية، يتحلل هذا الإكسيمر عندما ينتقل الهيدروجين إلى الأمين، مما يؤدي إلى تكوين أمين جذري الذي يبدأ عملية البلمرة. يوضح ( الشكل 12.I ) مخطط تفاعل البادئ للنظام : الأمين الثالثي / CQ



الشكل 12.I : آلية تحلل الكنفوروكينون في وجود أمين ثالثي [16]

في طب الأسنان، تتم تفاعلات البلمرة إما كيميائيا (التصلب الكيميائي) أو ضوئيا (التصلب الضوئي)، وذلك على حسب عوامل البلمرة المستخدمة في التفاعل [16].

في حالة التحفيز الضوئي يعد كامفروكينون (CQ)، هو المحفز الضوئي الأكثر استخداما الذي يمتص الضوء الأزرق مع طول موجة (500.400 نانومتر) مع أمين أروماتي في بدء تفاعل البلمرة و يحافظ هذا الراتنج

المركب على لونه بشكل أكبر من الراتنج المركب المتصلب كيميائياً الذي يتحول لونه مع مرور الوقت بسبب بدائل الأمين العطري [17].

### I. 3.3. 2.3 الطور غير عضوي ( الحشوة ) :

تكون الحشوة مواداً غير عضوية على شكل بلورات زجاجية ، توجد منها عدة أنواع أهمها الكوارتز والسيليكات و سيليكات الألمنيوم و الليثيوم ، هذه المستخدمة بشكل شائع فضلاً عن ثاني أكسيد السيليكون و سيليكات البورون يستبدل جزء من الكوارتز ببعض المعادن الثقيلة مثل الباريوم و السيريوم و الزنك و الألمنيوم لإضافة الضلالية الشعاعية. و يستخدم الحشو بأحجام مختلفة و كلما كان الحجم أصغر كان الراتنج ذو قابلية أكبر على الصقل و التلميع ، كما تمنح الحشوة لترميمات الراتنج المركب خواص ميكانيكية متناسبة من حيث المساواة و المتانة و مقاومة الإهتراء و الإنعكاسية الضوئية ، و يجب أن تشكل الحشوة نسبة 50 إلى 75% من كتلة الكومبوزيت [18].

### I. 3.3. 3.3 إدراج الحشوات في تركيبة المواد السنوية:

يهدف إدراج الحشوة في تركيبة المواد السنوية إلى تقليل نسبة الطور الراتنجي الهش، وذلك من أجل تعزيز الكومبوزيت السني وتحسين خصائصها المختلفة بشكل ملحوظ [19]. ويركز تطوير الراتنج المركبة (Composites) بشكل أساسي على كمية الحشوات، وحجمها، وشكلها. في الواقع، فإن زيادة كمية الحشوة وتقليل حجمها يؤدي إلى تحسينات ملحوظة في الخصائص الفيزيائية، الكيميائية والميكانيكية [20].

وتظهر المراجع العلمية أن إضافة المائات (الحشوات) يؤدي إلى:

الحد من الانكماش الطور الراتنجي أثناء عملية البلمرة (التصلب)، تحسين الخصائص الميكانيكية للمركب السني، تعديل خصائص امتصاص الماء، منح المركب خواصاً شعاعية (رؤية أو تباين بالأشعة)، و لتعديل حركية تفاعل البلمرة الضوئية للمواد السميكة.

في مواد الترميم السني، نرى عادةً الحشوات الكبيرة (macro)، الحشوات الدقيقة (micro)، الحشوات النانو مترية (nano). وتُقسّم الحشوات الدقيقة إلى عدة فئات، من أهمها: الحشوات المتوسطة (midi) والحشوات الصغيرة (mini). تتراوح أحجام جسيمات الحشوة بين 1 نانومتر إلى 100 ميكرومتر.

ويمكن أن تختلف أيضاً من حيث التوزيع الحجمي (Granulometry) ، بالإضافة إلى الحجم والشكل، وذلك حسب طريقة التحضير أنظر (الجدول 1.I).

الجدول 1.I : الأحجام والأشكال المختلفة للحشوات [21] .

النوع	الحجم	الطريقة	الشكل
حشوة كبيرة	10 إلى 100 $\mu\text{m}$	سحق وطحن ثم غربلة قطع $\text{SiO}_2$ (الزجاج أو الكوارتز أو السيراميك)	حبيبات ذات زوايا حادة 
حشوة متوسطة	1 إلى 10 $\mu\text{m}$	تجزئة الجسيمات الكبيرة.	حبيبات كروية
حشوة صغيرة	0.1 إلى 1 $\mu\text{m}$		
حشوة دقيقة	0.01 إلى 1 $\mu\text{m}$ (0.04 $\mu\text{m}$ )	$\text{SiO}_2$ ترسيب أو تحلل الحراري	كروي 
حشوة نانوية	0.002 إلى 0.07 $\mu\text{m}$	عملية محلول . هلام	كروية منتظمة مجمعة في مجموعات نانوية 

### 1 . حشوات هيدروكسي أباتيت:

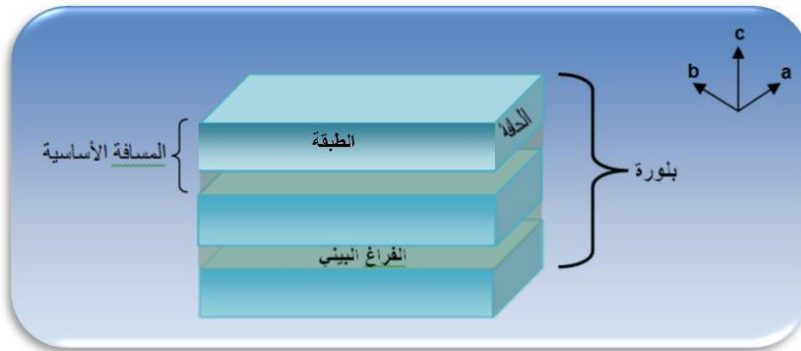
في العقود الثلاثة الأخيرة أعتبرت عملية تحضير المركبات الفوسفاتية للكالسيوم ودراسة خواصها الفيزيائية والكيميائية ذات أهمية كبيرة ، بسبب إستخداماتها الطبية المتنوعة حيث تدخل في جراحة العظام والأسنان، وتصنف هذه المركبات ضمن المركبات السيراميكية الحيوية بسبب خصائصها (القابلية الحيوية bioactive، الفعالية الحيوية و القدرة على تشكيل روابط مع العظام ) وهي تعتمد بالأساس على فوسفات الكالسيوم الثلاثي TCP، ذات الصيغة الكيميائية  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$  وهيدروكسي أباتيت HAp  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$  الذي يستخدم بكثرة في عمليات ترميم وملء واعادة بناء النسيج الحيوي المتضرر حيث يمتلك تركيبا كيميائيا مشابها كثيرا للتركيب الكيميائي للنسيج الممعدن للفقرات وللطور المعدني لعظم الأسنان. يعتبر تحضير المركب الكيميائي هيدروكسي أباتيت  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  من المواضيع الهامة

جدا في الوقت الحاضر من الناحيتين الاقتصادية والتطبيقية ،وقد تم إقتراح العديد من الطرق لتحضير هيدروكسي أباتيت ونذكر منها: طريقة الترسيب (précipitation)، طريقة محلول هلام يمتلك الهيدروكسي أباتيت بنية مستقرة جدا فهي لا تحلل إلا عند درجات حرارة مرتفعة جدا (تتجاوز 1300 درجة مئوية) [22].

## 2. حشوات الطين:

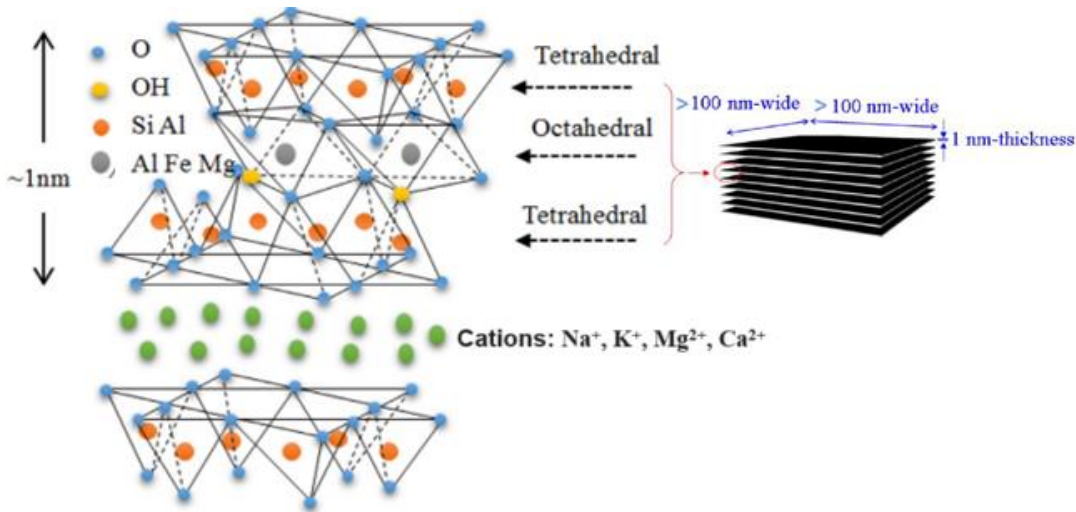
في السنوات العشر الأخيرة، تم دمج الطين كحشوة في راتنجات مركب الأسنان بسبب أهمية خواصها الفيزيائية والكيميائية . تنتمي المعادن الطينية لعائلة الفيلوسيليكات وهي عبارة عن بلورات متكونة من تكس عدة طبقات حيث نميز لهذه البنية ما يلي ( الشكل.I.13) :

- **الوريات :** تنتج من تراكم عدة مستويات مشكلة وريقات مربعة رباعية الوجوه  
Tétraédriques أو ثمانية الوجوه O octaédriques.
- **الطبقات:** تراكم عدة وريقات
- **الفراغ البيني:** هو الفراغ بين طبقتين يمكن أن يحتوي على كتيونات أو جزيئات.



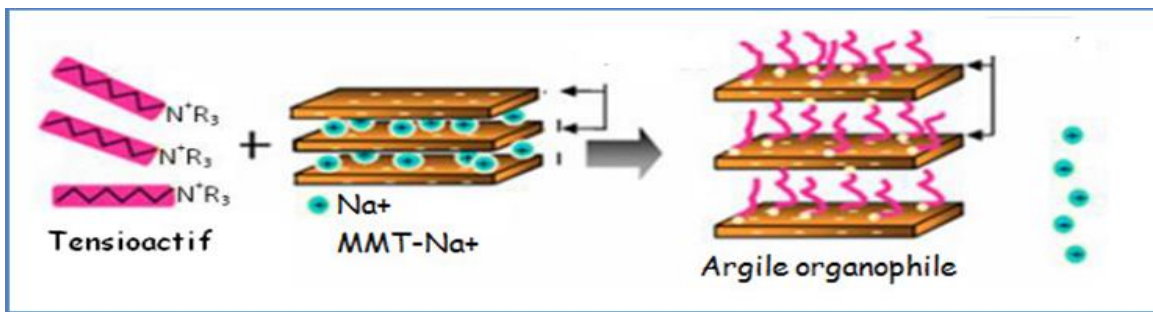
الشكل I.13 : البنية العامة للفيلوسيليكات [23]

يختلف الطين عن بعضه البعض بالصيغة الكيميائية العامة والبنية البلورية وبالخواص الفيزيائية والكيميائية. يبدو أن السمكتيت، وهي صنف من عائلة البنية المعدنية للسيليكات الصفاحية مكونة من ثلاث أضعاف من الطبقات: T.O.T خيار جيد لتطوير النانو كومبوزيت الأسنان ، نظرا لأن بنيتها منظمة في صفائح ثنائية الأبعاد تتكون من تكديس طبقات رباعية السطوح ( $\text{SiO}_4$ ) وثمانية السطوح ( $\text{Al}(\text{OH})_6$ ) ويفصل بينها ما يسمى بالفضاء بين الطبقات (الفراغ البيني)، مما يجعلها سهلة التعديل كيميائيا ( الشكل.I.14 ) [24] .



الشكل 14.I: بنية السيليكات الصفائحية T.O.T. [24]

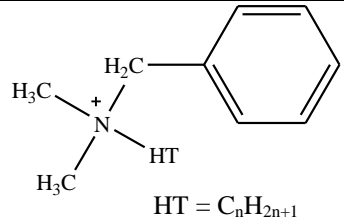
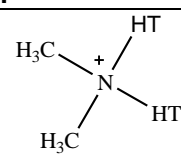
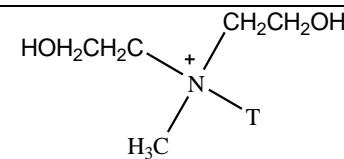
حيث يوضح ( الشكل 14.I ) بنية السيليكات الصفائحية من نوع T.O.T ، وهي تتكون من طبقة وسطى ثمانية الأوجه (  $Al(OH)_6$  أو  $Mg(OH)_6$  ... محاطة بست ذرات OH ) محصورة بين طبقتين رباعيتي السطوح (  $SiO_4$  محاطة بأربع ذرات أكسجين ) . تفصل بين هذه الطبقات فجوات تحتوي على كاتيونات موجبة مثل  $Na^+$  ,  $K^+$  ,  $Ca^{2+}$  ,  $Mg^{2+}$  ، مما يمنح هذه البنية قابلية عالية للتبادل الأيوني والتعديل الكيميائي. تعد هذه البنية مناسبة لتطبيقات ترميم الأسنان بفضل خصائصها الفيزيائية والكيميائية المميزة. من الضروري فصل طبقات الطين بشكل فردي للحصول على توزيع كامل في الراتنج المبلر . الطريقة الأكثر استخداما لتعديل الطين هي إستبدال كاتيونات الطين بكاتيونات الألكيل الأمونيوم. تهدف هذه الطريقة إلى جعل الطين متوافقا مع البوليمر وزيادة المساحة بين طبقات الطين ( الفراغ البيني)(الشكل 15.I) .



الشكل 15.I : التبادل الأيوني على سطح طين المونتموريلونيت [25]

يوضح (الجدول 2.I) بعض الأمثلة على الطين الطبيعي التجاري المعدل عضويا والذي تنتجه شركة [26] Southern Clay .

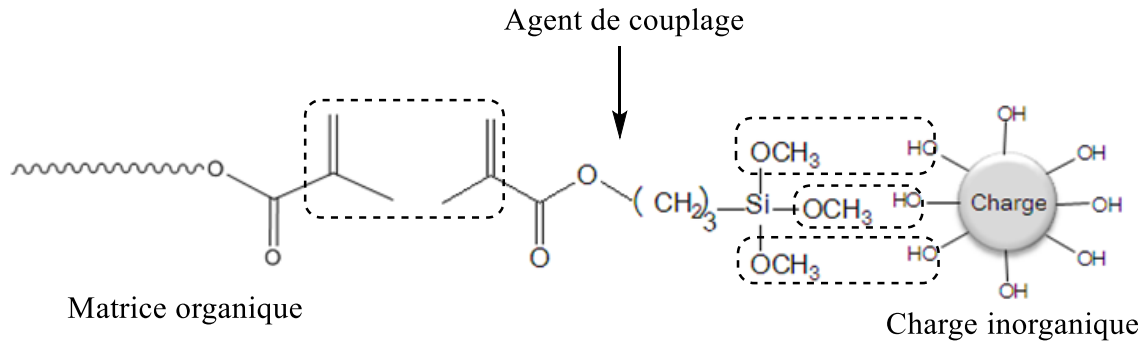
الجدول 2.I: بعض الأمثلة على الطين الطبيعي التجاري المعدل عضويا والذي تنتجه شركة Southern Clay

الاسم التجاري	عامل تعديل (الألكيل الأمونيوم)	الفراغ البيني (nm) D <sub>001</sub>
Cloisite 10A	 <p>HT = C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> ~65% C18 ; ~30% C16 ; ~5% C14</p>	1.92
Cloisite 15A		3.51
Cloisite 30B		1.85

من خلال القيم الواردة في الجدول (الجدول 2.I)، نلاحظ أن الفراغ البيني (D<sub>001</sub>) يختلف باختلاف نوع عامل التعديل العضوي المستخدم. حيث تبلغ القيمة 1.92 نانومتر في طين Cloisite 10A وتزداد إلى 3.51 نانومتر في طين Cloisite 15A تعكس هذه الزيادة في المسافة البينية، أي إدخال سلاسل عضوية أطول وأكثر تفرعا بين طبقات الطين، تؤدي إلى زيادة التباعد بين الطبقات و يساهم في تحسين تشتت الطين وتوافقه مع الراتنجات في الكومبوزيت السني.

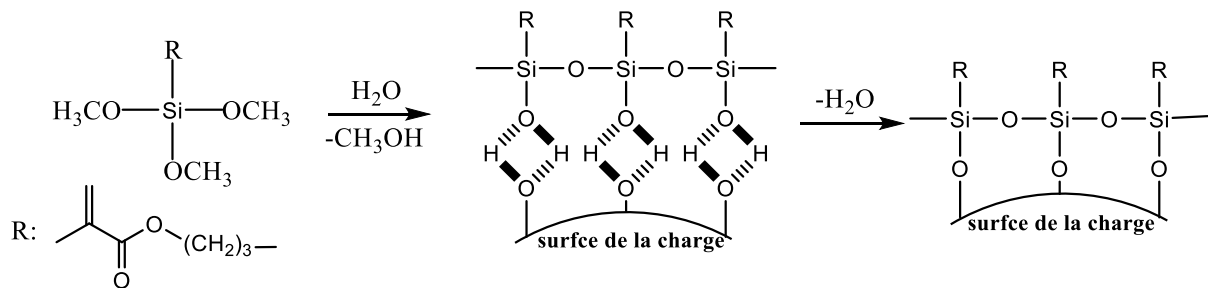
### I. 3. 4.3 المادة الرابطة (عامل الإقتران) :

هي عبارة عن مادة عضوية ثنائية القطب تستخدم للربط بين الحشوة و الراتنج تحتوي هذه الجزيئة على مجموعة ميثوكسي قادر على الارتباط بسطح الحشوة، ومجموعة ميثاكريلات والتي سوف تتحد مع ميثاكريلات مونوميرات الراتنجي بعد تفاعل البلمرة وضمان تماسك المادة ( الشكل I. 16 ) أكثر عوامل الربط شيوعا هي السيلانات العضوية و أكثرها إستخداما هو 3.ميثاكريلوكسي بروبييل ثلاثي إيثوكسي سيلان [27].



الشكل I. 16 : مخطط واجهة الراتنج/ الحشوة

يظهر ( الشكل I. 17 ) الآلية العامة لتثبيت عامل الإقتران 3.ميثاكريلوكسي بروبييل ثلاثي إيثوكسي على سطح الحشوة.



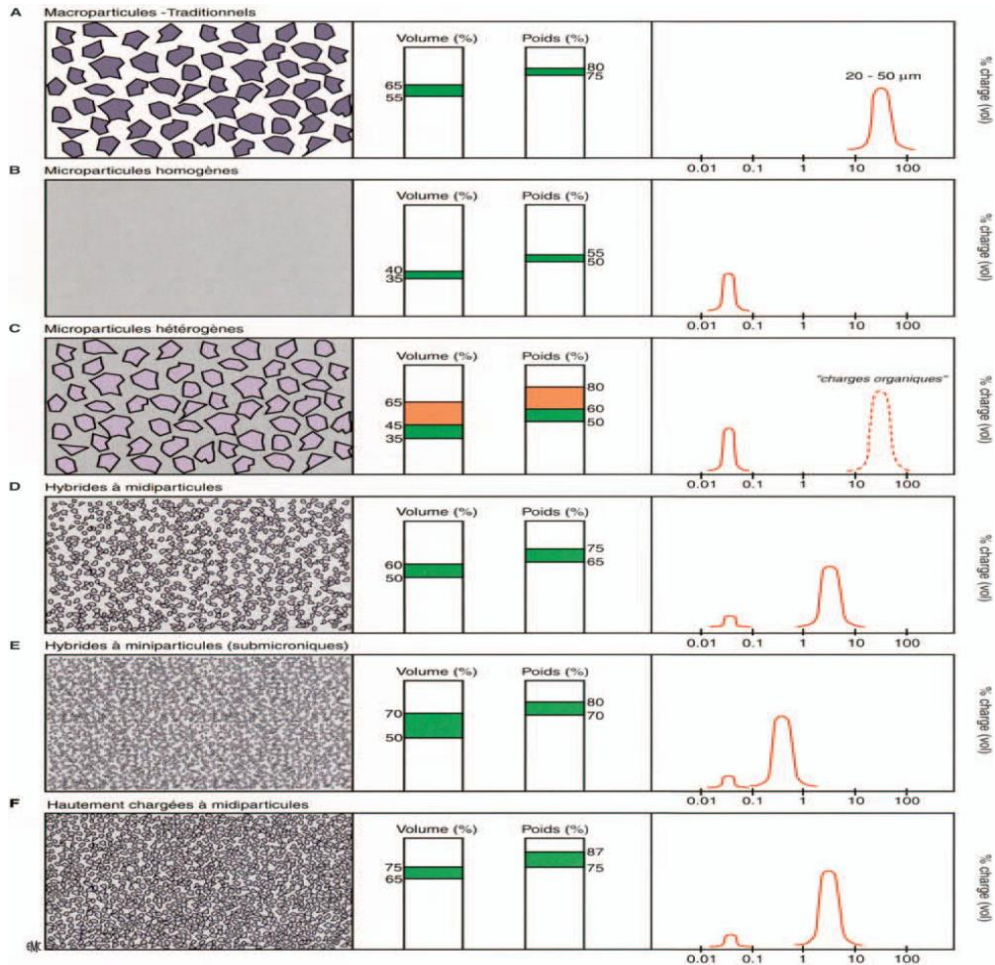
الشكل I. 17 : الإماهة وتكثيف جزيئات السيلان. عضوي على سطح غير عضوي [8]

من ( الشكل I. 17 ) نلاحظ آلية تعديل سطح مادة غير عضوية (مثل السيليكا) باستخدام مركب أورغانو-سيلاني. تبدأ العملية بتحلل المركب السيلاني بوجود الماء، حيث تستبدل مجموعات الميثوكسي ( $-\text{OCH}_3$ ) بمجموعات هيدروكسيل ( $-\text{OH}$ ). بعد ذلك، تتفاعل هذه المجموعات مع مجموعات الهيدروكسيل الموجودة على سطح المادة، مكونة روابط سيليكوسانية ( $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ) تساهمية. ينتج عن هذا التفاعل تثبيت مجموعة عضوية وظيفية (R) على السطح، مما يمنح المادة خصائص كيميائية جديدة مثل القابلية للتعديل أو التفاعل مع بوليمرات عضوية. هذا النوع من التعديل السطحي يستخدم على نطاق واسع في التطبيقات الصناعية مثل الطلاءات، المواد المركبة، والربط بين المواد العضوية وغير العضوية.

### I. 3. 3 تصنيف الكومبوزيت السني :

التصنيفات الأكثر إنتشارا هي تصنيفات لوتز [28] وويليمز [29] ، والتي تعتمد على حجم جسيمات الحشوة

( الشكل I. 18 )



الشكل 18.I: التمثيل الإصطناعي لفئات الكومبوزيت الرئيسية [30]

الشكل الموجود على اليسار يعطي تمثيلاً تخطيطياً للهيكل. يوضح الشكل الموجود في المركز النسبة المئوية للحشوات غير العضوية حسب الحجم والوزن. يوضح الشكل الموجود على اليمين توزيع الحشوات غير العضوية الرئيسية، وفقاً لأبعادها [30].

. الجيل الأول من الكومبوزيت السني، والمعروفة باسم المركبات الماكرو مشحونة أو التقليدية تحتوي على

جزيئات حشوة تتراوح أبعادها بين 1 إلى 50 ميكرومتر وتشكل ما بين 60% إلى 80% من الوزن الكلي.

وقد تميزت هذه المركبات بخصائص ميكانيكية جيدة، لكن الحجم الكبير للجزيئات أدى إلى عيوب كبيرة، مثل:

تآكل سريع، سطح خشن بعد التلميع (بسبب سهولة إقتلاع الحشوات من السطح) [5].

فيما بعد، تم إدخال المركبات الدقيقة المتجانسة (الميكرو مشحونة) وذلك بهدف تحسين جودة السطح

والمظهر الجمالي. تتكون هذه المركبات فقط من ثاني أكسيد السيليكون الغرواني ( $\text{SiO}_2$ ) الشفافة للإشعاع.

لكن نسبة الحشوة فيها محدودة بين 35% إلى 40% من الوزن، وذلك بسبب الزيادة السريعة جدا في اللزوجة

وصعوبة التعامل مع الخليط، مما أثر على الخصائص الفيزيائية مثل: الانكماش أثناء البلمرة ومقاومة المادة [31].

وللتغلب على هذه العيوب، تم تطوير مركبات دقيقة غير متجانسة (ميكرو مشحونة غير متجانسة) من خلال إدخال تكتلات معدنية من السيليكا مضافة إلى  $\text{SiO}_2$  معالج بالسيلان. هذه الطريقة سمحت برفع نسبة الحشوة إلى ما بين 50% و 80% من الوزن [32].

. وفي الوقت الحالي الكومبوزيت الهجينة (Hybrid) هي من أكثر الأنواع انتشارا في السوق، حيث تعد مزيجا من حشوات دقيقة ( $\text{SiO}_2$ ) مع حشوات كبيرة من الزجاج، بأحجام وأشكال وتركيبات متنوعة. وتصل نسبة الحشوات فيها إلى 80% من الوزن [32].

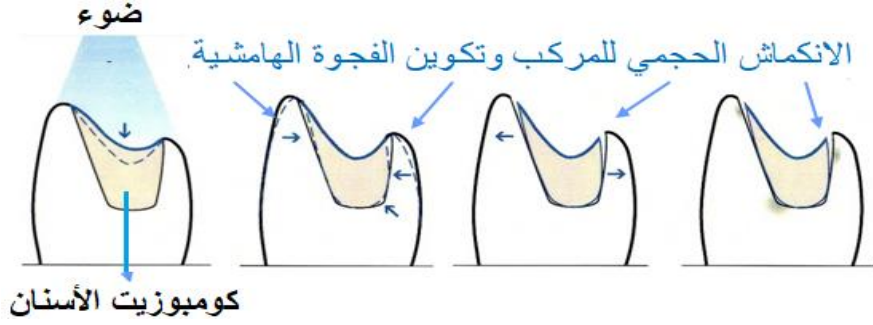
و بناء على الحجم المتوسط للجسيمات، تقسم هذه الكومبوزيت إلى عدة أنواع، من أهمها: مركبات هجينة بجزئيات صغيرة (Hybrid à miniparticules) ومركبات هجينة دقيقة (Microhybrides). ومع التطور الكبير تم الوصول إلى المركبات النانوية (Nanocomposites) يعد هذا النوع من المركبات أحدث تطور في المجال، ويعود ظهوره إلى تقدم تكنولوجيا النانو. تتيح هذه التقنية تصنيع حشوات بحجم قريب من النانومتر (10 متر)، وتتكون هذه المواد من مرحلتين أو أكثر، على الأقل واحدة منها بأبعاد نانوية.

تضفي الحشوات النانوية على الراتنج خصائص مميزة، مثل: إنكماش حجمي منخفض و مقاومة عالية للتآكل. وبفضل حجمها الصغير، يمكن إضافة نسبة كبيرة جداً من هذه الحشوات (حتى 95% من الوزن)، مما يؤدي إلى تقليل كبير في الانكماش أثناء البلمرة [33].

### I. 3. 6.3 الخصائص الفيزيائية والميكانيكية للكومبوزيت السني :

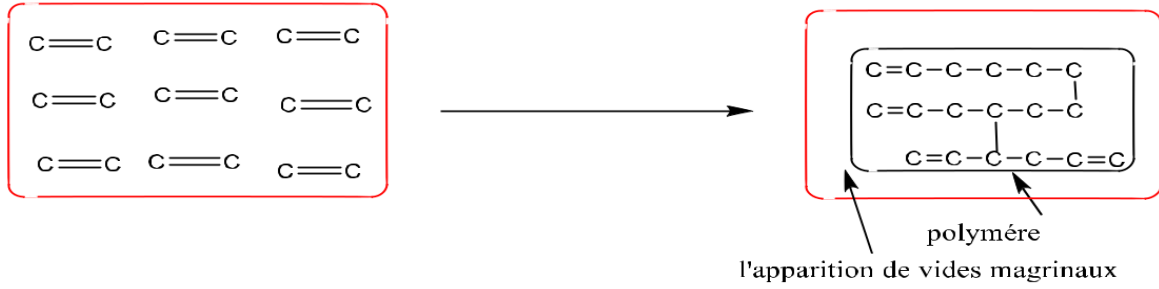
#### • الإنكماش الحجمي:

هو العيب الرئيسي في الراتنج المركب للأسنان حيث يسمح الإنكماش بظهور فراغ محيطي ، قد يتسبب في آلام ما بعد عملية ترميم السن و تغيرات في اللون و تسوس ثانوي، يترواح هذا الإنكماش أثناء البلمرة بين 1.5% إلى 5% من الحجم و هو مرتبط ب: نوع الراتنج، الحشو، حجم المادة المبلمرة و شكل التجويف ( الشكل I. 19 ).



الشكل I. 19: الإنكماش الحجمي للراتنجات المركبة بعد البلمرة الضوئية [34]

هذا الإنكماش في الحجم هو نتيجة لتحويل الروابط المزدوجة للمونوميرات إلى روابط تساهمية مفردة أثناء عملية البلمرة الضوئية، مع إختلاف الحجم الحر داخل الشبكة الجزيئية الكبيرة المتكونة. لذلك، فإن سعة الإنكماش تختلف بشكل مباشر مع الكسر الحجمي للراتنج ( الشكل I. 20 ).



الشكل I. 20: رسم تخطيطي لإنكماش الحجم بعد البلمرة [17]

• الخواص الحرارية :

. معامل التمدد الحراري : يشير ال CFT إلى قدرة المواد على التفاعل مع محفز حراري محتمل . و الذي يكون أقل بحوالي من 3 إلى 4 مرات من المواد المركبة [10] .

• إمتصاص الماء:

تتأثر خصائص حشوات الراتنج المركب بإمتصاص الماء، يعمل الماء كملين و عامل تآكل إجهادي و يمكن أن يحدث تدهور في الخصائص الفيزيائية و الميكانيكية بسبب تسرب الماء إلى الراتنجات المركبة داخل التجويف الفموي و يعود ذلك بشكل أساسي إلى التحلل المائي للرابطة بين السيلان و جزيئات الحشو أو بين القالب الراتنجي و الحشوة أو الحشوة نفسها . يجب أن تكون المادة المخصصة لإستبدال أنسجة الأسنان المفقودة ذات خصائص متطابقة أو قريبة قدر الإمكان من خصائص المادة المراد إستبدالها [13]. تم تلخيص الخصائص الفيزيائية والميكانيكية للمركبات السنية في (الجدول I. 3)

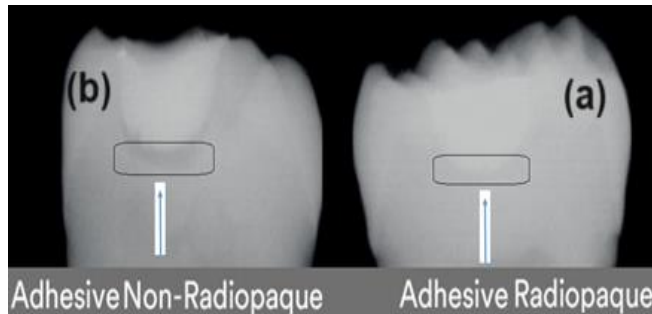
الجدول 3.I : الخصائص الفيزيائية والميكانيكية للراتجات المركبة [35]

	الخصائص	القيم
الخواص الميكانيكية	معامل المرونة	12.16 GPa
	قوة الضغط	230.290 MPa
	قوة الشد	35.55 MPa
الخواص الفيزيائية	الذوبان و الإمتصاص في الماء بعد أسبوعين	0.01.0.05 mg/cm <sup>2</sup> 0.3.0.7 mg/cm <sup>2</sup>
	إنكماش الحجم أثناء البلمرة	1.1.6%
	معامل التمدد [10 <sup>-6</sup> /°C]	26.39

### I. 3. 7.3 العتامة الشعاعية (Radiopacité) للكومبوزيت السني:

يجب أن تكون مواد الترميم السنية ذات وضوح شعاعي (radiopaque)، وذلك لتمكين أطباء الأسنان من الكشف بالأشعة عن تسوسات ثانوية، تحديد العيوب على الحواف، التعرف على العيوب الأخرى. يظهر (الشكل 21.I) صورتين بالأشعة :

- الصورة a : مركب سني مرتبط بلاصق يحتوي على عوامل مانعة للإختراق الإشعاعي Radiopaques أي يظهر بوضوح في صورة الأشعة .
- الصورة b : مركب سني مرتبط بلاصق لا يحتوي على هذه العوامل ، في غياب هذه العوامل، تصبح المادة شفافة أمام الأشعة السينية (X.ray) ، مما يصعب الكشف عن العيوب بعد ترميم السن بالكومبوزيت.



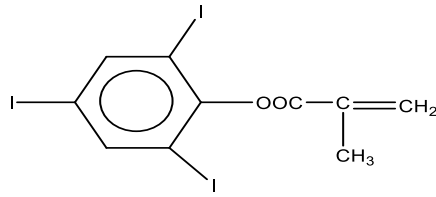
الشكل 21.I : التصوير الشعاعي للمادة اللاصقة الظليلة للأشعة و للمادة اللاصقة غير الظليلة للأشعة [36]

هناك طريقتان رئيسيتان للحصول على كومبوزيت مبلمر ذا وضوح شعاعي:

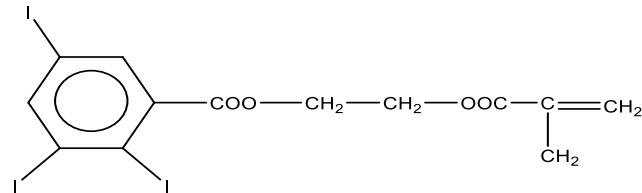
● إضافة حشوات غير عضوية تحتوي على معادن ثقيلة مثل: الألمنيوم، الإيتريوم، الباريوم، السترونشيوم، الزركونيوم، التيتانيوم، التانتالوم، اللانثانيدات، أكاسيد الزنك، البزموت وأطلق على هذا المركبات اسم عوامل مانعة للإختراق الإشعاعي.

● استخدام مونومرات تحتوي على مجموعات معدنية ثقيلة، أو مجموعات يوديد أو بروميد

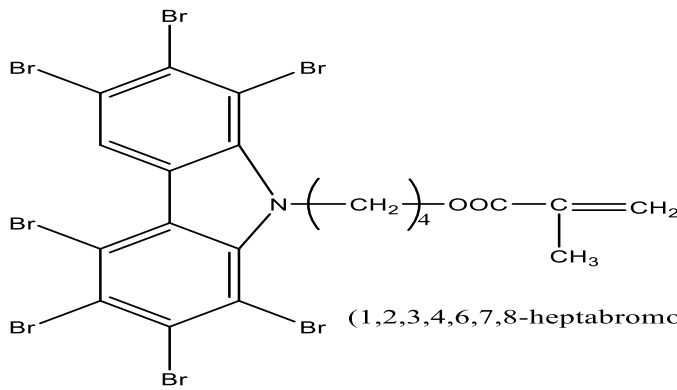
( الشكل 22.I ) [14].



2,4,6-triiodophenyl methacrylate



2,méthacryloyloxyethyl-2,3,5-triiodobenzoate



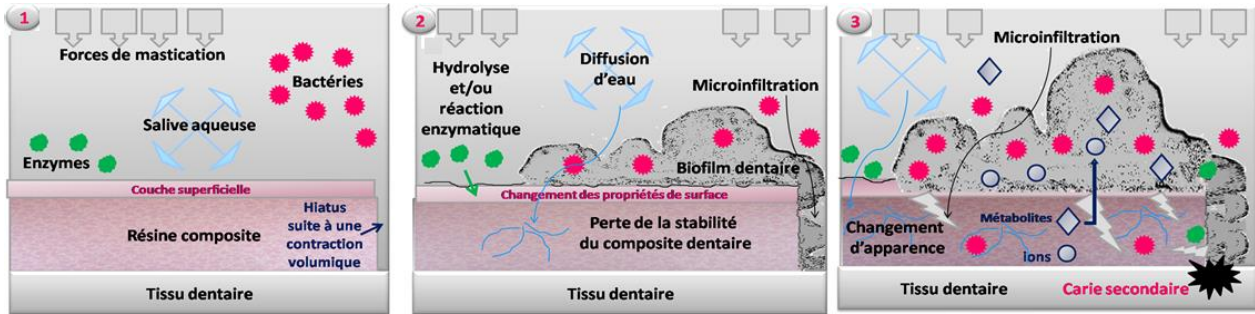
(1,2,3,4,6,7,8-heptabromo-9carbazoyl)-α-butyl méthacrylate

الشكل 22.I : تراكيب المونومرات المعتمدة إشعاعيا

### I. 3. 3 التحلل البيولوجي للراتنجات المركبة : (Biodégradation des résines composites)

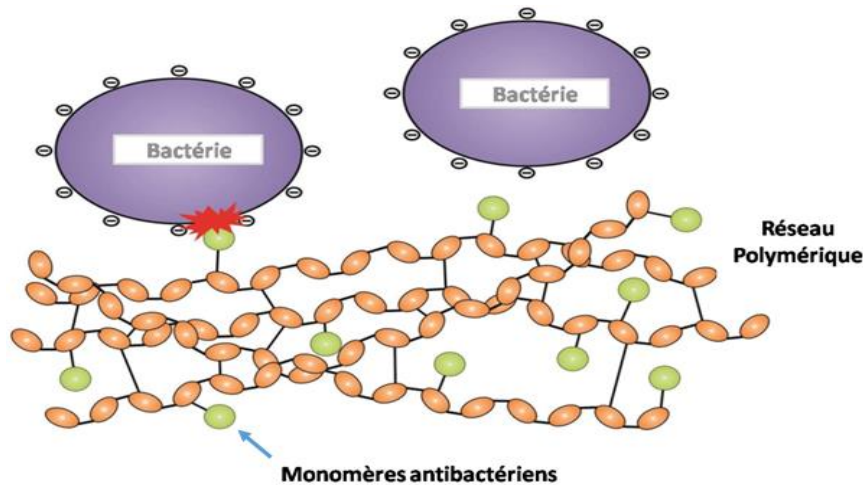
تعقيد تجويف الفم من حيث البنية والوظائف يؤثر بشكل مباشر داخل الجسم (in vivo) على خصائص الراتنجات المركبة . تغير الخصائص الكيميائية أو الفيزيائية أو الميكانيكية للترميم السني قد يؤدي إلى فقدان إستقراره في بيئة الفم. إن طبيعة البيئة الفموية ووجود المادة باعتبارها (جسما غريبا) يخلقان ظروفًا تؤدي إلى تحلل بيولوجي، والذي يتطور مع مرور الوقت، مؤثرا سلبا على: جودة الترميم وصحة أنسجة الأسنان المحيطة [37]. التحلل البيولوجي هو عملية تتضمن مجموعة من الظواهر: التآكل والتلف، الكسر، التآكل السطحي، الانتفاخ، التحلل المائي ، الاستعمار البكتيري. هذه التدهورات الوظيفية والبنوية في اللعاب تسهل هجوم الكائنات الحية الدقيقة على مادة الأسنان، ويبدأ التحلل البيولوجي بمرور الوقت، مما يؤدي إلى تدمير

وظيفة الترميم ( الشكل I.23 ) تؤدي هذه الآلية، من بين أمور أخرى، إلى إطلاق منتجات سامة محتملة بما في ذلك الجزيئات المتبقية والمواد المضافة ومنتجات التحلل [38].



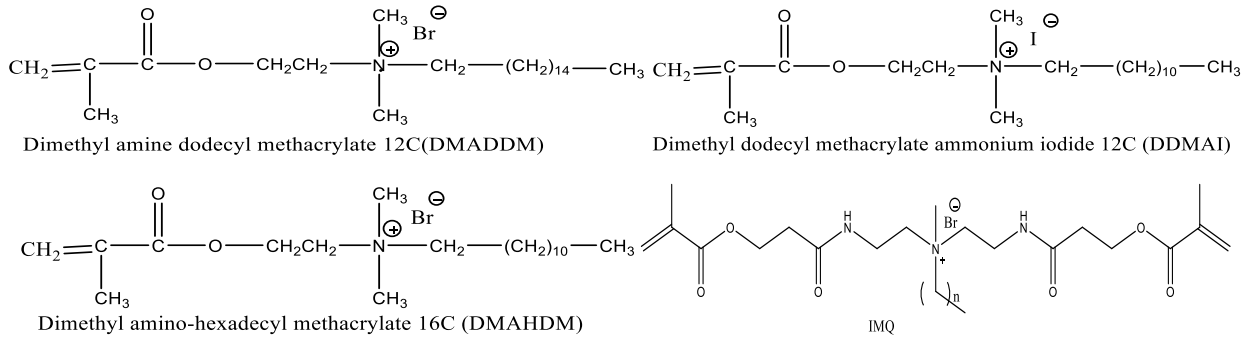
الشكل I-23 : توضيح عملية التحلل البيولوجي للراتنجات المركبة [39]

تعتبر البكتيريا *Streptococcus mutans* العامل المسبب المسؤول عن تسوس الأسنان. أظهر Beyth وآخرون [40] إن الراتنجات المركبة تعزز نمو بكتيريا *S. mutans* وتسرع من تكوين الأغشية الحيوية وتزيد من خشونة سطح الراتنجات، مما يسهل إستعمار البكتيريا عليه . إن تطوير راتنجات مركبة مضادة للبكتيريا فعالة ضد تكوين الأغشية الحيوية على سطح المادة وعلى واجهة الراتنج والأسنان هي استراتيجية واعدة لمنع أو إيقاف التحلل البيولوجي الناتج عن تسوس الأسنان الثانوي وأمراض اللثة [41]. تعتمد هذه الاستراتيجية على إضافة عوامل مضادة للبكتيريا قابلة للذوبان داخل مواد الترميم وتكون هذه العوامل ذات كتلة جزيئية صغيرة، وتطلق تدريجياً في بيئة الفم الرطبة لتعمل على التأثير على البكتيريا حتى نفاذها الكامل من بين العوامل الأكثر دراسة الفلوريد و الأيونات المعدنية مثل: الفضة و الزنك [42]. كما تستخدم مونوميرات مضادة للبكتيريا يتم تثبيتها كيميائياً داخل الراتنج عبر روابط قوية، مثل: أملاح الأمونيوم الرباعية (QA) (الشكل I.24).



الشكل I.24 : عرض تخطيطي لإستراتيجية المونومرات المضادة للبكتيريا المثبتة [43]

تم تصنيع عدد كبير من المونومرات القائمة على الأمونيوم الرباعي وإدماجها في أنواع مختلفة من الراتنجات السنية ( الشكل 25.I ) :



الشكل 25.I : البنية الكيميائية لبعض المونومرات المضادة للبكتيريا والمبنية على أساس الأمونيوم الرباعي

[44]

## الخاتمة :

تستخدم اليوم على نطاق واسع الراتنجات المركبة السنية المعالجة بالضوء، في حين تشكل الملغم الأسنان القائم على الزئبق الكثير من المشاكل. لقد تم إدخال العديد من التحسينات على هذه المواد في السنوات الأخيرة. ولقد توالى أجيال عديدة من الراتنجات المركبة حتى وصلت إلى تطوير مادة ترميم قريبة من المثالية. تميز التطور البنيوي للمركبات بشكل رئيسي بزيادة نسبة الحشوات، وإنخفاض حجمها، وتعديل شكلها، وتقرب راتنجات المركبات الحالية من سيراميك الأسنان. ومع ذلك، لا تزال هناك بعض المشاكل: حيث يظل إنكماش حجم المادة أثناء البلمرة كبيرا للغاية، ولا تزال المقاومة الميكانيكية منخفضة. إن إضافة الحشوات النانوية هي وسيلة واعدة لتحسين هذه المشاكل. لا يزال تأثير هذه النانو حشو على تفاعل البلمرة الضوئية وتوافقها مع الراتنجات العضوية غير مدروس بشكل كاف.

لذلك، سوف نركز في المرحلة الأولى من هذا العمل على تحضير حشوات طبيعية من أجل الإقتراب من الأسنان الطبيعية، وسنكون مهتمين بعد ذلك بالتفاعل الكيميائي الضوئي للكومبوزيت السني التجريبي من أجل تحديد الخصائص الحركية الجوهرية لهذا النظام.

- [1] Saado, Y.M.K., Dina Qassem, *composites dentaires* , in *Faculty of Dentistry*. 2020, Al-Sham Private University.
- [2] Bahri, A.D., Souad; Nadjima, Maroua, *Synthesis, Characterization and Application of Hydroxyapatite in Dental Resin*, in *Chemistry*. 2022, eShahid Hamma Lakhdar University of El Oued.
- [3] Secci, G., *Manuel d'hygiène bucco-dentaire destiné à la formation de prophylaxistes*. Secours Dentaire International. Secours Dentaire International, 2010.
- [4] Bayou, S., *Synthèse de monomeres acrylates application dans les resines dentaires*. 2002, Alger, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene .
- [5] Petersen, P.E., et al. *Future use of materials for dental restoration: report of the meeting convened at WHO HQ, Geneva, Switzerland 16th to 17th November 2009*.
- [6] Ali, R.B., *Etude physico-chimique des composites dentaires* 2018.
- [7] Sarosi, C., et al., *Effects of monomer composition of urethane methacrylate based resins on the C= C degree of conversion, residual monomer content and mechanical properties*. *Polymers*, 2021.
- [8] Raskin, A., *Les résines composites*. Société francophone de biomatériaux dentaires, 2009. **2010**.
- [9] Riva, Y.R. and S.F. Rahman. *Dental composite resin: A review*. in *AIP conference proceedings*. 2019. AIP Publishing.
- [10] Bayou, S., *E'tude physico-chimique de formulations dentaires chargées*. 2013, HOUARI BOUMEDIENE.

- [11] Delaviz, Y., *Synthesis of Antimicrobial Oligomers and Their Related Polymers Using a Combination of Antibiotics for Dental Restorations and Adhesive Materials*. 2018: University of Toronto (Canada).
- [12] Alsharif, S.O., et al., *An overview on dental composite restorative “white filling”*. Annals Inter J Eng, 2010.
- [13] Rouby, M., *Etude de systèmes d'amorçage photochimique appliqués aux résines dentaires*. 1995, Montpellier 2.
- [14] Korichi, A., *Etude des propriétés physico-chimiques, radiopacite, contraction volumique et degré de convection de composites dentaires à base de résines organiques et de charges minérales radiopacifiantes*. 2008, Alger.
- [15] Odian, G., *Principles of Polymerization*. 4th edition ed. 2004: Wiley-Interscience.
- [16] Stanburry, J.W., *Curing dental resine and composite by Photopolymerization*. Journal of Esthetic Dentistry, 2000.
- [17] de la Macorra García, J.C., *La contracción de polimerización de los materiales restauradores a base de resinas compuestas*. Odontología conservadora, 1999.
- [18] Lindberg, A., *Resin composites: sandwich restorations and curing techniques*. 2005, Odontologi.
- [19] Dr Arfa, D.K., *Les résines composites*. 2009.
- [20] Vreven, J., et al., *Résines composites*. Encycl Méd Chir (Elsevier SAS, Paris), Odontologie, 2005.
- [21] Dresch, W., et al., *Clinical evaluation of a nanofilled composite in posterior teeth: 12-month results*. Operative dentistry, 2006.
- [22] AMINA BEGHOURA, A.B.Z., *Etude physico-chimique comparative entre l'hydroxyapatite élaboré à partir des précurseurs naturel et synthétique*. 2021.

- [23] DJAMEL,A.,ELIMINATION DE LA POLLUTION ORGANIQUE DES EAUX USEES DE LA REGION D'EL OUED A L' AIDE DE MATERIAUX A BASE D'ARGILE. in *Chemistry* .2018,UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA.
- [24] Baghdad, A., et al., *Characteristics and firing behaviour of the under-Numidian clay deposits from the Jijel region (northeast Algeria): potential use in the ceramics industry*. Clay Minerals, 2019.
- [25] Van Son, V., *Elaboration, characterization and simulation of biobased polymer/clay nanocomposites: new materials for the eco-design*. 2016.
- [26] Qureshi, Nour El Yaqine.⋅ Khlef Siham.⋅ *Étude de la structure cristalline de différents types d'argiles locales et leur utilisation dans les processus d'adsorption dirigée*⋅ Université Kasdi Merbah Ouargla, 2022.
- [27] Antonucci, J.M., et al., *Chemistry of silanes: interfaces in dental polymers and composites*. Journal of research of the National Institute of Standards and Technology, 2005.
- [28] Paul, D.R. and L.M. Robeson, *Polymer nanotechnology: nanocomposites*. Polymer, 2008.
- [29] Illaïk, A., *Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères/hydroxydes doubles lamellaires (HDL)*. 2008, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.
- [30] Sadat-Shojai, M., et al., *Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures*. Acta biomaterialia, 2013.
- [31] Wright, M., *Dental Composites*. 2012, Academy of Dental Learning & OSHA Training.

- [32] Santerre, J., L. Shajii, and B. Leung, *Relation of dental composite formulations to their degradation and the release of hydrolyzed polymeric-resin-derived products*. Critical Reviews in Oral Biology & Medicine, 2001.
- [33] Wiegand, A., W. Buchalla, and T. Attin, *Review on fluoride-releasing restorative materials—fluoride release and uptake characteristics, antibacterial activity and influence on caries formation*. Dental materials, 2007.
- [34] Cattani-Lorente, M., et al., *Linear polymerization shrinkage of new restorative composite resins*. Eur Cells Mater, 2003.
- [35] Davidson, C., *Les matériaux de Domain seront-ils intelligents* Les Cahiers de Lead, 2001.
- [36] Balthazard, R., *Observation des endommagements interfaciaux des restaurations composites en tomographie 3D à haute résolution*. 2010, UHP-Université Henri Poincaré.
- [37] Farrugia, C. and J. Camilleri, *Antimicrobial properties of conventional restorative filling materials and advances in antimicrobial properties of composite resins and glass ionomer cements—A literature review*. Dental Materials, 2015.
- [38] Heymann, H., et al., *Tooth-colored restorations for Classes I, II, and VI cavity preparations*. The art and science of Operative Dentistry. 3rd ed. St. Louis: Mosby-Year Book, 1995.
- [39] Anusavice, K.J., C. Shen, and H.R. Rawls, *Phillips' science of dental materials*. 2012: Elsevier Health Sciences.
- [40] Delaviz, Y., Y. Finer, and J.P. Santerre, *Biodegradation of resin composites and adhesives by oral bacteria and saliva: a rationale for new material designs that consider the clinical environment and treatment challenges*. Dental Materials, 2014.

- [41] Valcarcel, J., *Contribution à l'étude d'un modèle in vitro d'interface biologie-matériau: le modèle streptococcus mutans et composites dentaires hybrides: bilan et évaluation de différentes méthodologies d'analyses*. 1999, Montpellier.
- [42] Iris, D., *Biodegradation of Polyacid Modified Composite Resins by Human Salivary Esterases*. MAsc, Faculty of Dentistry, University of Toronto, 2009.
- [43] Bettencourt, A.F., et al., *Biodegradation of acrylic based resins: A review*. Dental materials, 2010.
- [44] Imazato, S., et al., *Antibacterial resin monomers based on quaternary ammonium and their benefits in restorative dentistry*. Japanese Dental Science Review, 2012.

# الجزء التبريري

# الفصل الثاني

دراسة درجة بلمة

المرحب الراءتني للإسنان

**مقدمة:**

يعتمد عملنا على تحضير تركيبة جديدة من الكومبوزيت تتكون من مونوميرات ثنائي ميثاكريلات BisGMA/TEGDMA و CQ/DMAEMA كنظام رابط وطور غير عضوي يتكون من نوعين من الحشوات الطبيعية وهي طين البانتونيت (BNT) Bontonite و هيدروكسي أباتيت عظام البقر Hydroxyapatite biologique (HAp).

في هذا الفصل ركزنا أولاً على معالجة جزيئات الطين والهيدروكسي أباتيت عظام البقر لضمان التوافق الجيد مع الطور العضوي للكومبوزيت السني . تمت معالجة الطين بواسطة ملح ألكيل الأمونيوم، أما الهيدروكسي أباتيت قمنا بمعالجته بأوكسيد السيريوم  $CeO_2$  و أوكسيد اللانثانوم  $La_2O_3$  . ولتأكيد من نتائج المعالجة إتمدنا على تقنية FTIR/ATR، ثم تطرقنا لدراسة تأثير نسبة وطبيعة الحشوة على درجة بلمرة الكومبوزيت السني المنتج مخبرياً ،حيث تتم دراسة درجة البلمرة ،وتأثير الحشوة على درجة البلمرة .

**1.II المواد و الأدوات المستخدمة:****1.1.II المونوميرات :**

إن المونوميرات المستخدمة في هذا العمل هي مونوميرات ديميثاكريلات تجارية: Bis.GMA (Aldrich) و TEGDMA (Aldrich)، ويتم إستخدامها دون تنقية مسبقة . ويظهر تركيبها الكيميائي في ( الجدول II .1).

**1.2.II النظام البادئ :**

يتكون نظام البادئ الضوئي من الكنفوروكينون (CQ، Aldrich، نقاء < 98%) و N,N.ثنائي ميثيل أمينو إيثيل ميثاكريلات (DMAEMA، Aldrich، نقاء 99%) كمبادر مشارك أو مسرع ضوئي مانح للهيدروجين. ويظهر تركيبها الكيميائي وخصائصها في ( الجدول II .1).

**1.3.II الحشوات :**

قمنا بدراسة نوعين من الحشوات الطبيعية المحضرة في المخبر كجزيئات نانوية .

- **العينة الأولى:** هي طين البانتونيت النقي من طرف الشركة الوطنية للمواد المنجمية غير الحديدية Entreprise Nationale Des Produits Miniers Non Ferreux(ENOF) المأخوذ من منطقة مغنية بشمال غرب الجزائر وهذا البانتونيت يتكون أساساً من مونتومورتيليونات.
- **العينة الثانية :** هي مسحوق هيدروكسي أباتيت المأخوذ من عظام فخذ البقر.

الجدول II. 1: الصيغ الكيميائية والخصائص الرئيسية للمواد المستخدمة.

التسمية	البنية الكيميائية	الكتلة الجزيئية (g/mol)	الكثافة
بيسفينول أ. غليسيديل ميثاكريلات Bis.GMA		512	1.161
ثلاثي إيثيلين غليكول ثنائي ميثاكريلات TEGDMA		286	1.092
الكنفوروكينو ن CQ		166	/
ثنائي ميثيل أمين إيثيل ميثاكريلات DMAEM A		101	0.72

## ملاحظة:

رغم أن الكثافة لا تدخل مباشرة في معادلة حساب درجة البلمرة (Degree of Conversion, DC)، إلا أنها تمثل عاملاً جوهرياً في تحضير الخلطات الراتنجية المركبة. تستخدم الكثافة لتحديد الكميات الدقيقة للمونوميرات (BisGMA و TEGDMA) عند تكوين الخلطات، خاصة عند الإعتقاد على النسب الوزنية، إذ تختلف كثافة كل مونومير (BisGMA  $\approx$  1.161 g/cm<sup>3</sup> ، TEGDMA  $\approx$  1.092 g/cm<sup>3</sup>)، مما يعني أن الخلط بالحجم دون مراعاة هذه الفروق قد يؤدي إلى إنحراف في النسبة المولية الفعلية للمتفاعلات، وبالتالي إلى إنخفاض في كفاءة البلمرة. كذلك، تعد الكثافة ضرورية لحساب نسب المواد المألثة مثل طين البنتونيت المعدل أو هيدروكسي أباتيت المعالج بأكاسيد السيريوم واللانثانوم،

حيث تؤثر هذه المواد على خواص الإنتشار الضوئي داخل الكومبوزيت وعلى حركة الجذور الحرة خلال التفاعل الضوئي، وهي عوامل تلعب دور رئيسي في الوصول إلى درجة بلمرة عالية. وبالتالي، فإن إدراج الكثافة في الجداول الأولية عند تحضير التركيبات الراتنجية يعد أمراً ضرورياً للحصول على خلطات متزنة كيميائياً وفيزيائياً، مما ينعكس إيجابياً على دقة حساب درجة التحول

## 2.II تحضير ومعالجة حشوة الكومبوزيت :

### 1.2.II تحضير مسحوق هيدروكسي أباتيت $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ HAp :

نأخذ فخذ البقر و نلقيه جيداً من بقايا اللحم و نغسله جيداً بالماء ثم نغليه بواسطة طنجرة ضغط لمدة أربع ساعات، نغسله جيداً مرة أخرى و نقوم بطحنه للحصول على مسحوق، ننقع هذا المسحوق في محلول هيدروكسيد الصوديوم (1% NaOH) المحضر مخبرياً لمدة 48 ساعة للتخلص من البروتينات التي في خلايا الفخذ وبعدها نغسل المسحوق جيداً بالماء المقطر و ندخله للفرن لمدة 4 ساعات على درجة حرارة  $850^{\circ}C$  للتجفيف و التكلس ثم نطحنه جيداً بواسطة هاون و نقوم بغربلته بواسطة غربال قياسه  $50\mu m$  [1].

### 2.2.II تطعيم مسحوق HAp بواسطة $CeO_2$ و $La_2O_3$ :

يتم التطعيم HAp بواسطة ثاني أكسيد السيريوم  $CeO_2$  و الذي يعتبر عامل مضاد للبكتيريا [2.4]. و ثلاثي أكسيد اللانثانوم  $La_2O_3$  و الذي يعد عامل قابل لعنامة الأشعة السينية agent radiopacifiant [5].

#### • تطعيم بواسطة $CeO_2$ :

نقوم بمزج المسحوق المحضر سابقاً مع  $CeO_2$  بنسب متفاوتة 105، 20، % بشكل منفصل، يخلط كل مزيج جيداً و يطحن لمدة 4 ساعات، نقوم بضغط كل خليط على شكل قرص صلب بواسطة جهاز الضغط الهيدروليكي بضغط قيمته 350 ميغا باسكال و ندخل كل قرص للفرن لمدة 4 ساعات على درجة حرارة  $1300^{\circ}C$  [6].

#### • تطعيم بواسطة $La_2O_3$ :

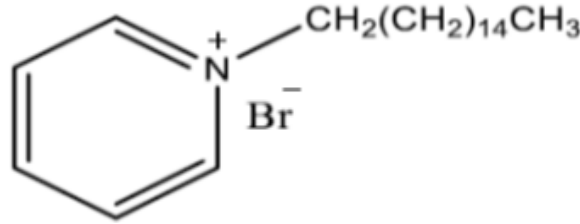
يتم إجراء تطعيم الهيدروكسي أباتيت ب  $Al_2O_3$  وفقاً لنفس البروتوكول، وندخل كل قرص للفرن لمدة 4 ساعات على درجة حرارة  $1100^{\circ}C$ .

#### ملاحظة:

كل الأقراص المتحصل عليها يفضل حكها بواسطة ورق كاشط قبل وبعد إدخالها للفرن وذلك لإزالة كل الشوائب التي يمكن أن تلتصق بها.

## 3.2.II تحضير و معالجة الطين البانتونيت :

طين البانتونيت تم تحضير وتنقيته مسبقا من طرف شركة ENOF حيث حجم الجسيمات فيه هو  $74\mu\text{m}$ . الطين المستخدم هنا كحشوة هو طين غير عضوي، و لجعل هذه الحشوة عضوية قمنا بمعالجة الطين عن طريق تبادل الكاتيونات الموجودة بين طبقات الطين عادة أيونات  $\text{Na}^+$  بملح بروميد هيكساديسيل بيريدينيوم (Hexadecylpyridinium bromide HDPB) (الشكل II. 1).



الشكل II. 1 : صيغة ملح (Hexadecylpyridinium bromide HDPB)

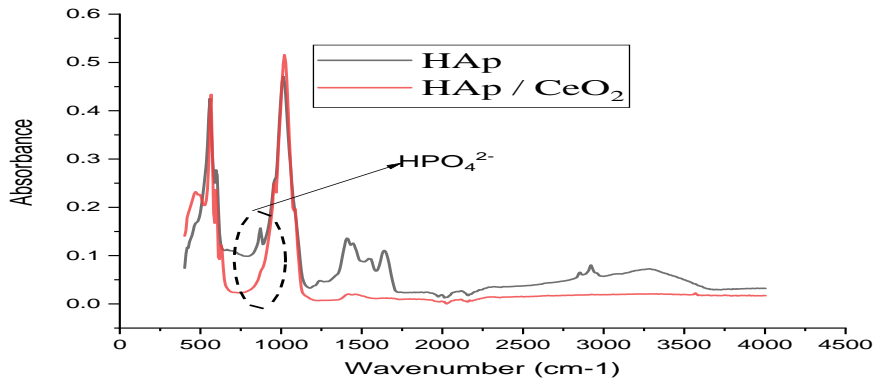
- بروتوكول معالجة الطين بالملح هو كما يلي :

للحصول على طين عضوي يجب أن نحضر محلول من ملح HDPB 100 ملل/8,95 غرام ثم يوضع على درجة حرارة  $80^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين مع الرج القوي و في المقابل نحضر أيضا محلول من 5 غرام من الطين البانتونيت في 100 ملل من الماء المقطر على نفس الشروط ثم نقوم بإضافة المحلول الملحي للطين ونضعه في جهاز التكتيف العكسي (montage à reflux) لمدة 24 ساعة على نفس درجة الحرارة. ثم بعد ذلك إستعادة BNT المعدل عضويا عن طريق الطرد المركزي وغسله خمس مرات بالماء المقطر الساخن. وتم التحقق من فعالية عملية الغسيل عن طريق إضافة  $\text{AgNO}_3$  لضمان إزالة الملح HDPB. وأخيرا تم تجفيف الطين عند درجة حرارة 60 درجة مئوية لمدة 12 ساعة ثم نطحنه [7].

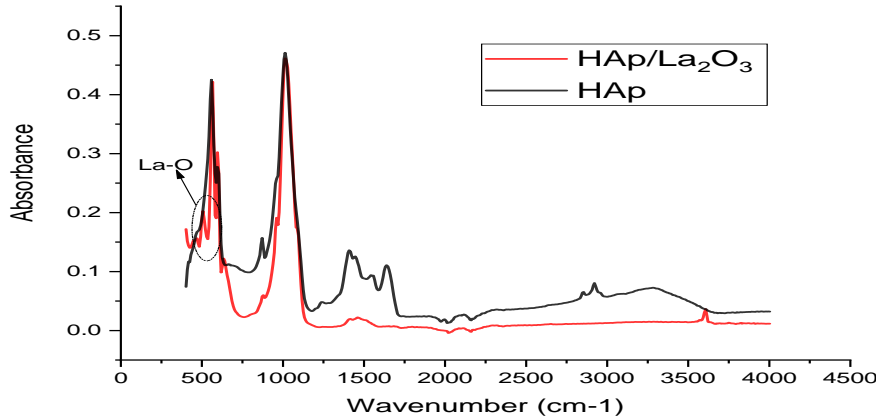
## 4.2.II نتائج تحليل الأشعة تحت الحمراء للحشوات المعالجة :

- حشوات  $\text{HAp} / \text{CeO}_2$  و  $\text{HAp} / \text{La}_2\text{O}_3$  :

تم إجراء دراسة مقارنة بين أطياف FTIR لمسحوق HAp مع HAp المضاف إليه السيريوم ، و HAp مع HAp المضاف إليه اللانثانوم (الشكلان II. 2 و II. 3).



الشكل II. 2 : طيف FTIR لمسحوق الهيدروكسي أباتيت النقي و المنشط بأوكسيد السيريوم  $CeO_2$ .



الشكل II. 3 : طيف FTIR لمسحوق الهيدروكسي أباتيت النقي و المنشط بأوكسيد اللانثانوم  $La_2O_3$ .

يتم الإشارة إلى مواضع الإمتصاص المخصصة لأنماط الإهتزاز لمجموعات هيدروكسي أباتيت HAp ، وشدتها بالإضافة إلى نسبها في (الجدول II. 2). بغض النظر عن عملية التطعيم المستخدمة، تظهر أطياف الأشعة تحت الحمراء للحشوة  $HAp.CeO_3$  إختفاء الروابط في العصابة 872 سم<sup>-1</sup> المنسوب إلى  $HPO_4^{2-}$  في الأطياف المعالجة بـ  $CeO_2$  ، يثبت أن تفاعل الإستبدال قد حدث. قد يكون هذا بسبب تغيير في الشحنة الكهربائية لبنية شبكة HAp عندما تحل أيونات  $Ce_3^+/Ce_4^+$  محل  $Ca^{2+}$ .

الجدول II. 2 : مواضع العصابات للأشعة تحت الحمراء HAp.

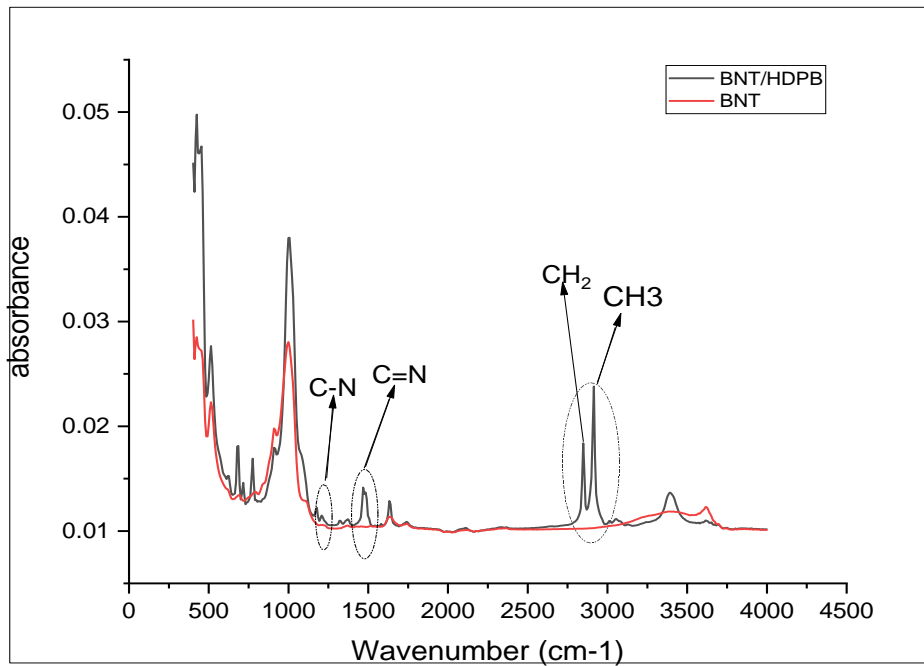
Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité	Attributions
2922	Moyenne	·OH
559	Forte	$\nu_1(PO_4^{3-})$
1310	Très forte	$\nu_2(PO_4^{3-})$
1408	Moyenne	(CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )
872	Faible	$HPO_4^{2-}$

على العكس من ذلك، تظهر الأطياف في ( الشكل II. 3 ) ظهور شريط جديدة منسوبة إلى La.O عند 529 سم<sup>-1</sup> لعينة La.HAp [8،9]. يؤدي دمج La<sup>3+</sup> في هيدروكسي أباتيت إلى تحسين الخصائص الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية لهيدروكسي أباتيت [10]. وقد ثبت أيضا أن دمج La في شبكة بلورات HA يعمل على إستقرار بنية الأباتيت [9].

#### • حشوات الطين المعالج BNT/HDPB

النتائج التي تم الحصول عليها باستخدام FTIR لـ BNT المعالجة وغير المعالجة بملح بروميد هيكسا ديسيل بيريدينيوم (HDPB) موضحة في ( الشكل II. 4 ) .

في عينات طين BNT المعالجة، يظهر الطيف عصابات إمتصاص تتوافق مع إهتزازات التمدد المتناظرة وغير المتناظرة ل (CH<sub>2</sub>،CH<sub>3</sub>) حول 2847 سم<sup>-1</sup> و 2914 سم<sup>-1</sup>، كما لوحظ إهتزاز تشوه مجموعات C=N عند 1468 سم<sup>-1</sup>. يعود سبب وجود العصابة عند 1207 سم<sup>-1</sup> إلى إهتزاز التمدد لمجموعة C.N بالنسبة لـ BNT/HDPB ، ويشير هذا إلى أن مادة بروميد هيكساديسيل بيريدينيوم موجودة في الفراغ بين طبقات طين BNT.



الشكل II. 4 : طيف FTIR لل BNT النقي و المعالج .

#### II . 3 تحضير الكمبوزيت السني مخبريا :

تتم عملية تحضير تركيبة الكمبوزيت القابل للبلمرة الضوئية على مرحلتين :

1. تحضير الخليط الراتنجي .

2. توزيع الحشوة في الوسط الراتنجي القابل للبلمرة الضوئية.

**1.3.II تحضير الخليط الراتنجي :**

تشمل تركيبة الخليط الراتنجي القابل للبلمره الضوئية المستخدمة في هذه الدراسة على 75% من كتلة المونومير Bis.GMA و 25% من كتلة المونومير TEGDMA. يتكون نظام البادئ المضاف إلى التركيبة لبدء البلمرة من بادئ ضوئي وهو الكامفوروكينون (CQ) بنسبة 1% و بادئ مشارك وهو DMAEMA، إن الصيغ الكيميائية لهذه المركبات موجودة في الجدول السابق (الجدول II 1). تم خلط الكواشف تحت خلط مغناطيسي لمدة 30 دقيقة عند 50 درجة مئوية وفي الظلام. يتم حفظ التركيبات الناتجة في مكان بارد وبعيدا عن الضوء قبل الاستخدام لتجنب أي تفاعل تشابكي.

**2.3.II توزيع الحشوة في الوسط الراتنجي :**

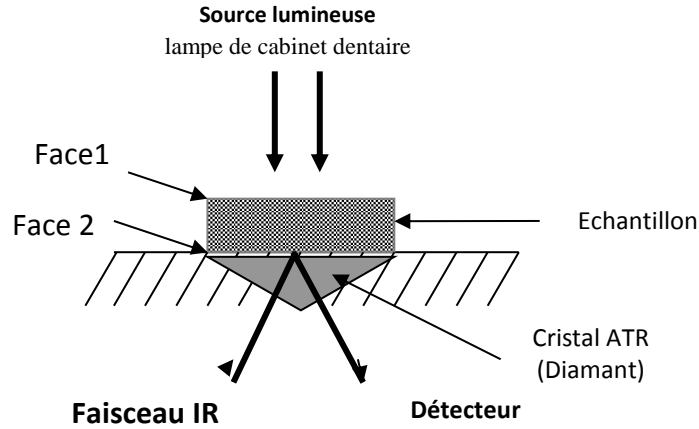
تمت إضافة وتوزيع كل من HAp, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HAp.CeO<sub>2</sub> والطين BNT على أفراد في الوسط الراتنجي لمدة 5 إلى 15 دقيقة على حسب كميته الحشوة، مع الخلط الجيد بواسطة اليد حتى الحصول على خليط متجانس .

**4.II طريقة مراقبة تفاعل البلمرة الضوئية :****1.4. II تقنية التحليل المستخدمة :**

من أجل متابعة ودراسة درجة بلمرة الكومبوزيت السني المحضر مخبريا قمنا باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR مجهزه ب ATR. هذه التقنية تعتمد على إمتصاص الوظيفة الثنائية للرابطة C=C للميتاكريلات بواسطة الأشعة تحت الحمراء IR.

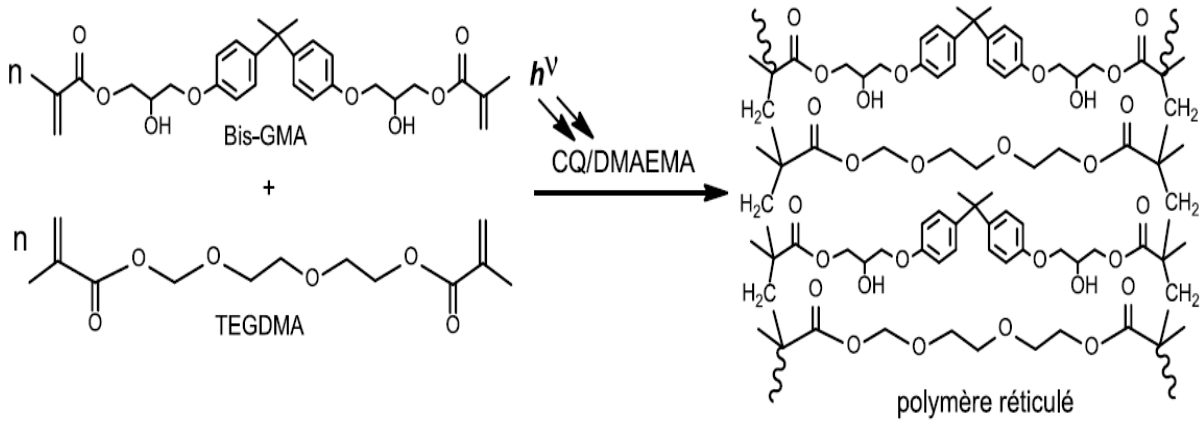
**2.4. II تحضير العينة المعالجة بواسطة الأشعة تحت الحمراء :**

قبل البدء بالتحليل بواسطة IR، نضع عينة من الكومبوزيت على السطح الكريستالي الألماسي لخلية ATR، ثم يتم تغطيتها بواسطة صفيحة زجاجية مسطحة لضمان التوزيع المنتظم للعينة على كامل السطح، ولبدء تفاعل البلمرة نسلط الضوء على العينة لمدة 40 ثانية، مصدر الضوء المستخدم هو مصباح LED وشدة الاشعة المسلطة مساوية ل 2000 ميلي وات/ سم<sup>2</sup>. بعد عملية البلمرة الضوئية، تم تحليل العينات المبلمرة ضوئياً بواسطة FTIR.ATR. في نظام ATR تحليل IR يكون دوما على السطح الداخلي للعينة الوجه 2 المتصل مع السطح الألماسي كما في ( الشكل II 5).



الشكل II 5 : عينة الكومبوزيت على جهاز الأشعة تحت الحمراء FTIR.ATR

يظهر في ( الشكل II 6 ) تفاعل البلمرة الضوئية لتركيبية الراتنج Bis.GMA/TEGDMA .



الشكل II 6: تكوين بوليمر متشابك عن طريق بلمرة تركيبية الراتنج Bis.GMA/TEGDMA

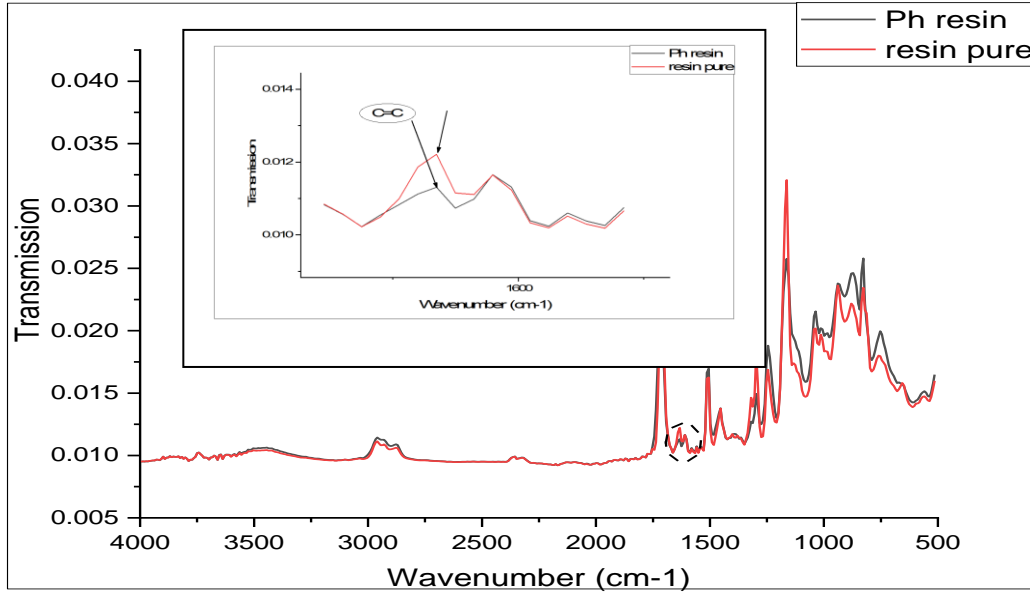
#### II.4.3 مناقشة طيف IR للراتنج القابل للبلمرة :

يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لراتنج Bis.GMA / TEGDMA قبل وبعد البلمرة في

(الشكل II 7) ،يسمح هذا الطيف بتحديد الأشرطة لوظيفة الميثاكريلات :

- 857 سم<sup>-1</sup>: عصابة تشوه استطالة رابطة C.H لوظيفة الميثاكريلات
- 1632 سم<sup>-1</sup>: شريط اهتزاز ممتد للرابطة المزدوجة الميثاكريليك
- 1714 سم<sup>-1</sup>: شريط اهتزاز تمدد الكربونيل لوظيفة الميثاكريلات.

تم إجراء التحليل في مجال طول الموجي يقع بين 500 إلى 4000 سم<sup>-1</sup>، المجال الدراسي الذي يهمننا هو المحصور بين 1800 و 1550 سم<sup>-1</sup> (الشكل II 7) الموافق لعصابة اهتزاز الإستطالة للروابط المزدوجة C=C للميثاكريلات عند 1632 سم<sup>-1</sup>.



الشكل II 7 : طيف IR للراتنج قبل وبعد البلمرة

#### II 4.4 تحديد درجة البلمرة ( درجة التحويل ) :

يتم التعبير عن درجة التحويل كنسبة مئوية من الروابط المزدوجة التي تم تحويلها إلى روابط بسيطة في نهاية عملية البلمرة الضوئية . كما هو موضح في التفاعل السابق ( الشكل II 6 ) يمكن تحديد نسبة الروابط المزدوجة المتفاعلة (C=C) للميتاكريلات عند  $1632 \text{ cm}^{-1}$  قبل وبعد البلمرة وفق المعادلة التالية :

$$DC(\%) = \frac{A_0^{1632} - A_t^{1632}}{A_0^{1632}} \times 100$$

حيث :

DC هي درجة تحويل الروابط المزدوجة .

$A_0$  الامتصاص قبل البلمرة للروابطة الثنائية للميتاكريلات .

$A_t$  الإمتصاص بعد البلمرة ( عند لحظة  $t = 40\text{s}$  ) للميتاكريلات .

#### II 5. العوامل المؤثر على درجة بلمرة المركب الراتنجي :

##### II 1.5 تأثير نسبة الحشوة على درجة بلمرة المركب الراتنجي :

تمت دراسة تأثير نسبة الحشوة المعدنية على درجة البلمرة للراتنج المركب (BisGMA/TEGDMA) . ان تغيرات درجة البلمرة للراتنج المركب الذي يحتوي على حشوة الهيدروكسي أباتيت المعالج بواسطة مسحوق  $\text{CeO}_2$  و  $\text{La}_2\text{O}_3$  بنسب مختلفة 40، 60 0 %، ملخصة في ( الجدول II 3) .

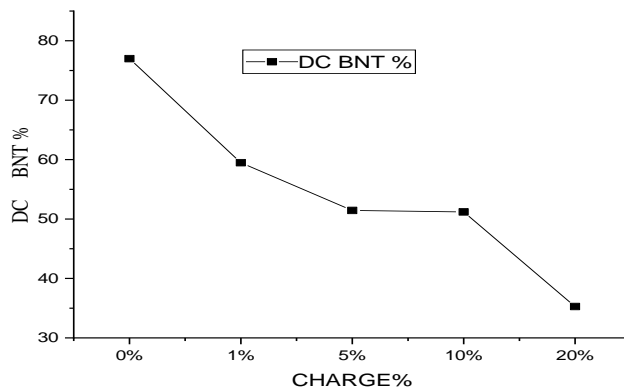
الجدول II 3. تغيرات درجة بلمرة HAp المعالج بواسطة  $CeO_2$  و  $La_2O_3$  لمختلف نسب الحشوة.

نسبة % التطعيم	نسبة الحشوة	درجة البلمرة % HAp/Ce	درجة البلمرة % HAp/La
5%	0%	76.98	76.98
	40%	69.4	56.012
	60%	57.946	54.112
10%	40%	67.143	53.58
	60%	56.27	53.46
20%	40%	67.13	49.924
	60%	54.92	26.634

من خلال نتائج ( الجدول II 3 ) نلاحظ أن درجة البلمرة تتناقص نسبيا كلما زادت نسبة الحشوة المستخدمة. ويرجع ذلك إلى انخفاض شدة الإشعاع في سمك العينة . يأتي هذا التخفيض :

- من جهة نتيجة إمتصاص الإشعاع بواسطة الراتنج العضوي والجسيمات المعدنية.
- ومن جهة أخرى نتيجة إنتشار الإشعاع الناتج عن وجود الحشوات.

كما يمكن توضيح تغيرات درجة البلمرة لحشوة الطين BNT المعالج بواسطة ملح ألكيل الأمونيوم في (الشكل II 5) .



الشكل II 8 : تغيرات درجة البلمرة لل BNT بدلالة زيادة نسبة الحشوة المستخدمة

يبين هذا المنحنى تأثير إدخال نسب مختلفة من طين البنتونيت المعدل بملح Hexadecylpyridinium bromide (HDPBr) ضمن مصفوفة راتنجية أساسها BisGMA/TEGDMA على درجة التحول

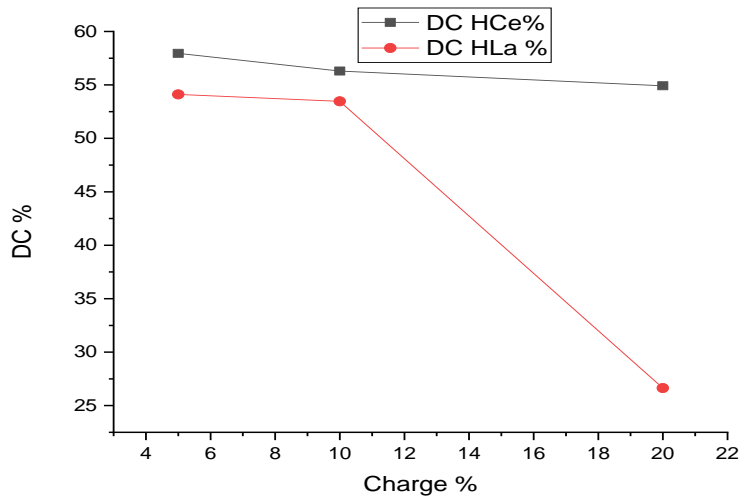
(DC%) الناتجة عن عملية البلمرة الضوئية. ويُمكن الملاحظة من خلال النتائج أن ارتفاع نسبة الطين من 0% إلى 20% يؤدي إلى انخفاض تدريجي وواضح في قيمة الـDC، حيث تقل من حوالي 76% في العينة المرجعية إلى نحو 35% عند أعلى نسبة تحميل مدروسة.

يمكن تفسير هذا الانخفاض إلى التأثير المزدوج لطين البنتونيت المعدل، من جهة عبر تشتيت أو امتصاص جزء من الإشعاع الضوئي المستخدم في التصلب (LED)، بطول موجي 470 نانومتر)، مما يحدّ من فعالية وصول الضوء إلى عمق العينة، ومن جهة أخرى من خلال احتمال تداخله مع مكونات نظام البدء الضوئي (Photoinitiator System)، مما يقلل من كفاءة توليد الجذور الحرة اللازمة لبدء تفاعل البلمرة. توضح هذه النتائج أهمية اختيار نسب تحميل مدروسة من الطين المعدل، مما يضمن تعزيز الخصائص الأخرى للكمبوزيت دون التأثير سلباً على كفاءة التصلب الضوئي.

أي أن الزيادة في نسبة الحشوة المستخدمة تؤثر عكسياً على درجة البلمرة حيث كلما زادت الحشوة نجد أن هناك تناقص في درجة البلمرة، وهذا يطابق ما وجدناه في النتائج الخاصة بالهيدروكسي أباتيت المعالج .

## II . 2.5 تأثير نسبة التطعيم HAp على درجة بلمرة المركب الراتنجي :

لدراسة تأثير نسبة التطعيم HAp على درجة بلمرة الكمبوزيت. قمنا بتحضير تركيبين وكل تركيبه تحتوي على HAp منشط بنسب مختلفة من  $CeO_2$  و  $La_2O_3$ : 20%، 10، 5 نتائج درجات البلمرة لهذا الكمبوزيت ممثلة في ( الشكل II 6) .



## الشكل 9.II : مقارنة تغيرات درجة البلمرة بدلالة طبيعة المعدن المنشط .

يبين هذا المنحنى تأثير إضافة نسب متفاوتة من مركبين غير عضويين مدمجين في هيدروكسي أباتيت (HAp)، وهما  $HAp/CeO_2$  و  $HAp/La_2O_3$ ، على نسبة درجة التحول (DC%) الناتجة عن البلمرة الضوئية لنظام راتنجي يتكون من BisGMA/TEGDMA بنسبة (25%/75). وتم تفعيل عملية البلمرة باستخدام نظام تحفيز ضوئي CQ/EMADMA مع تعرض للعلاج بضوء LED بطول موجي 470

نانومتر. تُظهر النتائج سلوكًا مختلفًا بين المركبين؛ إذ حافظت العينات المحتوية على  $\text{HAp/CeO}_2$  على قيم مرتفعة نسبيًا لدرجة التحول مع تغيرات طفيفة حسب نسبة التحميل، في حين سجلت العينات التي تحتوي على  $\text{HAp/La}_2\text{O}_3$  انخفاضًا واضحًا عند أعلى نسبة تحميل (20%)، حيث انخفضت قيمة الـ DC إلى نحو 26%.

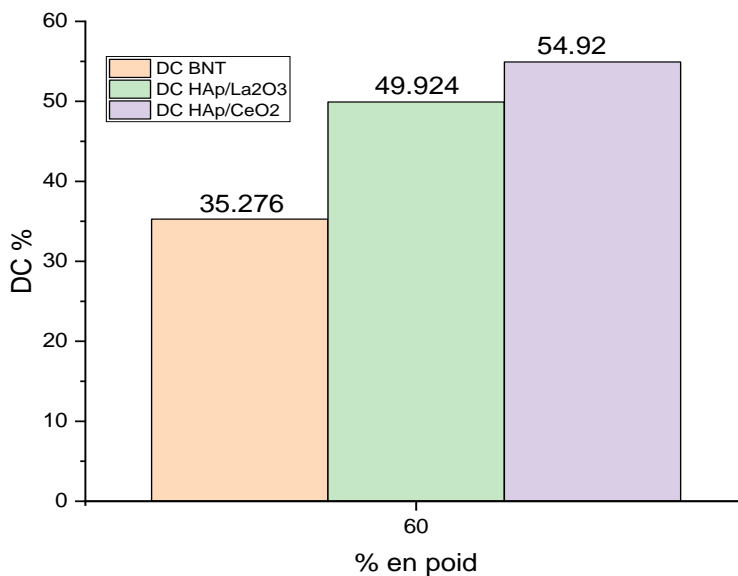
يمكن تفسير هذا الانخفاض الحاد في حالة  $\text{HAp/La}_2\text{O}_3$  بتأثيره السلبي على نفاذية الضوء داخل الوسط الراتنجي، أو بتفاعله مع مكونات نظام البدء الضوئي، مما يؤدي إلى تقليل فعالية إنتاج الجذور الحرة اللازمة لانطلاق تفاعل البلمرة. أما في حالة  $\text{HAp/CeO}_2$ ، فيظهر توافقًا أكبر مع النظام الضوئي، مما يسمح بالحفاظ على كفاءة التحول ضمن مستويات مقبولة.

تشير هذه النتائج إلى أن طبيعة الإضافة غير العضوية تلعب دورًا حاسمًا في كفاءة البلمرة الضوئية، مما يستدعي دراسة دقيقة لتركيبية المواد المدعمة عند تصميم أنظمة كومبوزيت محسنة.

### II 3.5 تأثير طبيعة الحشوة :

دراسة البلمرة الضوئية لتركيبية  $\text{Bis.GMA/TEGDMA} + \text{CQ/DMAEMA}(1\%/1\%)$  المعززة بـ 60% من الحشوات: BNT و  $\text{HAp.CeO}_2$  و  $\text{HAp.La}_2\text{O}_3$  (الشكل II. 8) تبين تأثير طبيعة الحشوة على DC. تم إختيار نسبة 60% من الحشوة المستخدمة من أجل المقارنة بين العينات الثلاث، بإعتبارها حققت أفضل النتائج بالنسبة لكل عينة على حدى عند نفس النسبة.

بعد المقارنة وجد أن  $\text{HAp.CeO}_2$  أعطى أفضل نتيجة بالنسبة للعينات الأخرى حيث درجة بلمرة  $\text{DC}(\%)=54.92$  أي انه فكك أكثر روابط من الروابط الثنائية للميتاكريلات المصنع مخبريا.



الشكل II.10 : تغيرات درجة البلمرة حسب نوع وطبيعة و نسبة الحشوة المستخدمة .

## الخاتمة :

وفقا لتحاليل الأشعة تحت الحمراء، تحصلنا على فكرة أولية عن تركيبة وبنية الهيدروكسي أباتيت المعالج. وأظهرت النتائج أن أيونات السيريوم واللانثانوم تم دمجها بنجاح في هيدروكسي أباتيت HAp المستخلص من فخذ البقر.

أما بالنسبة إلى الطين المعالج، نتائج الأشعة تحت الحمراء أثبتت فعالية معالجة الطين بالملح الأمونيوم وتحضير طين عضوي عن طريق فصل صفائح الطين باستخدام التبادل الكاتيوني.

كذلك سمحت الدراسة التي أجريت باستخدام مطيافية FTIR/ATR على تركيبات جديدة من الكومبوزيت معززه بحشوات طبيعية بتحديد درجة التحويل (DC) للكومبوزيت السني المحضر مخبريا. وقد بينت لنا كذلك أن تركيز وطبيعة هذه الحشوات تلعب دور مهم في التأثير على درجة البلمرة.

- [1] S. S. Pazarlioglu, H. Gokce, S. Ozyegin, and S. Salman, "Effect of sintering on the microstructural and mechanical properties of meleagris gallopova hydroxyapatite," *Bio.Medical Materials and Engineering*, vol. 2014.
- [2] M. A. Dar, R. Gul, P. Karuppiyah, N. A. Al.Dhabi, and A. A. Alfadda, "Antibacterial activity of cerium oxide nanoparticles against ESKAPE pathogens," *Crystals*, vol. 12, 2022.
- [3] S. Mousaiyan, J. Baharara, A. Es.haghi, and E. Yousefi, "Investigating the Antioxidant, Antibacterial, and Anti.biofilm Effects of Cerium Oxide Nanoparticles Synthesized by Alginate," *Avicenna Journal of Medical Biochemistry*, vol. 12, 2024.
- [4] H. Yuliani, R. D. Mayasari, E. Kalembang, Y. Deni, D. R. Santi, P. W. Pangestika, *et al.*, "Analysis of structure and antimicrobial activity of CeO<sub>2</sub> and Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles," *Spektra: Jurnal Disika dan Aplikasinya*, vol. 4, 2019.
- [5] A. Korichi, "Etude des propriétés physico.chimiques, radiopacite, contraction volumique et degré de convection de composites dentaires à base de résines organiques et de charges minérales radiopacifiantes," Alger, 2008.
- [6] O. Gunduz, C. Gode, Z. Ahmad, H. Gökçe, M. Yetmez, C. Kalkandelen, *et al.*, "Preparation and evaluation of cerium oxide.bovine hydroxyapatite composites for biomedical engineering applications," *journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, vol. 35, 2014.
- [7] A. Giannakas, C. Spanos, N. Kourkoumelis, T. Vaimakis, and A. Ladavos, "Preparation, characterization and water barrier properties of PS/organo.montmorillonite nanocomposites," *European Polymer Journal*, vol. 44, 2008.
- [8] D. Guo, A. Wang, Y. Han, and K. Xu, "Characterization, physicochemical properties and biocompatibility of La.incorporated apatites," *Acta biomaterialia*, vol. 5, 2009.
- [9] A. Serret, M. V. Cabanas, and M. Vallet.Regi, "Stabilization of calcium oxyapatites with lanthanum (III).created anionic vacancies," *Chemistry of Materials*, vol. 12.1, 2000.
- [10] W. Lou, Y. Dong, H. Zhang, Y. Jin, X. Hu, J. Ma, *et al.*, "Preparation and characterization of lanthanum.incorporated hydroxyapatite coatings on titanium substrates," *International journal of molecular sciences*, vol. 16, 2015

# الفصل الثالث

دراسة المتانة الإشعاعية و

الفعالية البيولوجية

للحومبوزيت السنغ

## مقدمة

نظرا لشفافية العناصر الأساسية المكونة للبوليمرات التقليدية، مثل الكربون والهيدروجين والأزوت، أمام الأشعة السينية [1]، تم إدخال عناصر ثقيلة كالسيريوم (Ce) واللانثانوم (La) على شكل أكاسيد لتعزيز وضوح المواد البوليمرية في الصور الشعاعية [2, 3]، مما يتيح الكشف عن التسوسات والشقوق والفجوات بين الأسنان [4] وفي الوقت ذاته، فإن التشابه البنيوي والكيميائي لهيدروكسي أباتيت المستخلص من عظام البقر مع العظام البشرية جعله مناسباً لتطبيقات سنية متعددة، إلا أن مقاومته المحدودة للبكتيريا شكلت تحدياً. لذا، تم تطعيمه بأكاسيد السيريوم واللانثانوم بهدف تحسين التوافق الحيوي والنشاط المضاد للميكروبات، خاصة بفضل قدرة السيريوم على التبادل بين حالتي  $Ce^{3+}$  و  $Ce^{4+}$  [5, 6] كما أدخل طين البنتونيت المعدل بأملاح الأمونيوم الرباعية لزيادة الفعالية المضادة للبكتيريا [7].

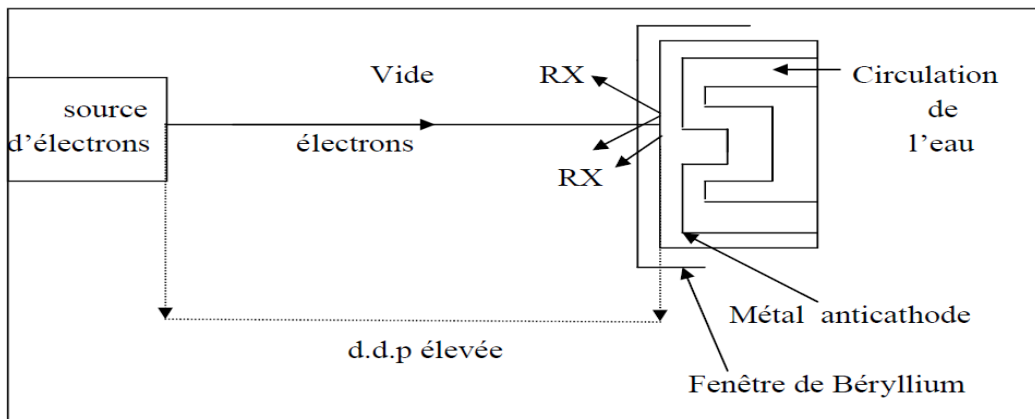
## 1. III دراسة العتامة الإشعاعية للكومبوزيت السني :

## 1.1. III الخصائص العامة للأشعة السينية:

تعد الأشعة السينية ذات طبيعة كهرومغناطيسية، وقد أثبت ذلك بتجارب متعددة، لكنها لا تنكسر تقريبا بسبب قصر طول موجتها (0.005 – 0.01 نانومتر)، مما يجعل معامل انكسارها قريبا من 1 [8].

## III 1.1. 2 مبدأ إنتاج الأشعة السينية :

ينتج إشعاع الأشعة السينية في أنبوب مفرغ من الهواء يحتوي على مهبط ومصعد (مضاد المهبط) متصلين بأطراف مولد الجهد العالي، (الشكل 1. III)، يتم قصف هدف معدني بواسطة الإلكترونات المتسارعة. يجب أن يكون هذا الهدف موصلاً للحرارة ومقاوما لها بدرجة كافية لتحمل التسخين، ويحتوي أيضا على دورة سائلة (ماء عادة) في الداخل، من أجل إخراج الطاقة المنطلقة على شكل حرارة [4].



الشكل 1. III: مبدأ إنتاج RX

المردود الطاقوي الناتج من هذه التجربة ضعيف جدا، ويعطى بالعلاقة:

$$\rho = 1,1 \cdot 10^{-9} \cdot Z \cdot V$$

حيث:

- $Z$  : العدد الذري لمضاد المهبط ،
- $V$  : فرق الجهد.

### III.1.3 ظاهرة إمتصاص الأشعة السينية (RX) :

تمتص المواد الأشعة السينية حسب قانون Beer.Lambert ، ويعتمد الامتصاص على العدد الذري  $Z$  وطول الموجة. يزداد الامتصاص بشكل كبير مع زيادة  $Z$ ، ولهذا تمتص المعادن الثقيلة الأشعة بشكل أكبر، ما يمنحها كثافة إشعاعية عالية. يمكن تحسين هذه الخاصية في المواد، مركبات ترميم الأسنان ، بإضافة أملاح معادن ثقيلة مثل الباريوم والزركونيوم، ما يجعلها واضحة في الصور الشعاعية [9].

### III.1.4 تقييم إشعاعية الكومبوزيت السني :

يتم تحديد قابلية العتامة الإشعاعية RX (Radiopacité) للكومبوزيت السني بقياس الكثافة البصرية (DO) للصورته الناتجة بعد تحميض الفيلم الشعاعي (Radiographic Film). الكثافة البصرية هي مقياس لوغاريتمي لنسبة (الضوء المنقول  $I_0$  / الضوء الساقط  $I$ )

$$DO = .\text{Log}_{10} (T) = \text{Log}_{10} (I_0/I)$$

$T$  : النفاذية (Transmittance) .

$I_0$  : شدة الضوء الساقط .

$I$  : شدة الضوء النافذ .

يستخدم جهاز قياس الكثافة الضوئية (Densitometer) لحساب الكثافة البصرية والتي تعتمد على:

- كمية إمتصاص المواد المألثة الشعاعية داخل المركب الراتنجي .
- ظروف ومدة التعرض للأشعة السينية .
- المعايير التجريبية المعتمدة خلال التصوير و التحميض .

وفقا لـ المنظمة الدولية للتقييس (ISO، 1991)، يتم تقييم إشعاعية الكومبوزيت السني بمقارنتها مع: إشعاعية أنسجة الأسنان البشرية (المينا والعاج) او إشعاعية الألمنيوم النقي (99.5%)، والذي يستخدم كمعيار شعاعي (standard radiographique)، نظرا لتشابه معامل إمتصاصه مع عاج السن بسمك مماثل [10، 11].

ولأجل أن يكون الكشف عن التسوسات الثانوية فعال، يفضل أن تكون إشعاعية الكومبوزيت مساوية أو أعلى من إشعاعية العاج. والأفضل أن تفوق إشعاعية المينا.

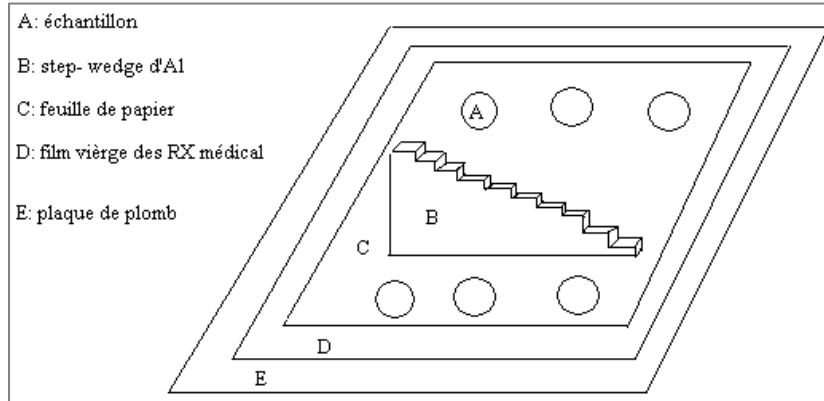
### III. 5.1. تحضير العينات مخبريا قبل إدخالها للأشعة السينية :

تحضير العينات القابلة للعتامة بالأشعة السينية مخبريا بالمزج بين المونوميرات Bis.GMA/TEGDMA والحشوات HAp المعالجة ، سبق وصفه في الفصل الثاني . معالجة الهيدروكسي أباتيت ب  $CeO_2$  و  $La_2O_3$  كان بنسب كتالية 5 ، 10 ، 20% . أما مزج الحشوات مع المونوميرات كان بنسب وزنية 60,40,0% . بعد المزج الجيد للخليط تم وضع كل تركيبة في قالب بولي بروبيلان ذو قطر 6 mm وسمك 1 mm بين شريحتين زجاجيتين للحصول على عينات أسطوانية. تم بعدها عرض النظام ( قالب والعيّنات) لإشعاع ضوئي لمدة 40 ثانية من الجهتين بواسطة مصدر ضوئي المستخدم في عيادات الأسنان (مصباح LED) . بعد تفاعل البلمرة تم قياس سمك كل عينة بواسطة القدم القنوية.

### III. 6.1. وضع العينة في جهاز قياس الأشعة السينية :

تم لصق العينات بغراء مناسب على ورق أبيض، وتم وضع بجانبها Step.Wedge صفيحة متدرجة من الألمنيوم النقي، بسمك تدريجي يتراوح من 1 إلى 10 سم مع زيادة 1mm لكل تدريجة كما في (الشكل III.2) . يتم بعد ذلك وضعها على فيلم الأشعة الطبية الفارغ. يتم وضع لوحة رصاص بسمك 2.5 مم، تستخدم لتقليل التشنت الخلفي للأشعة السينية، أسفل فيلم الأشعة السينية. يتم بعد ذلك وضعها على فيلم الأشعة الطبية الفارغ. يتم وضع لوحة رصاص بسمك 2.5 سم، تستخدم لتقليل تأثير الأشعة المرتدة التي قد تؤثر على دقة القياس.

- تسليط مصدر للأشعة X قياسي (المستخدم في التصوير الطبي الإشعاعي) بشكل عمودي على العينات، وبظروف محددة على بعد 3.5 سم.
- بعد التعرض للأشعة، يتم تحميض الأفلام باستخدام جهاز أوتوماتيكي لمعالجة أفلام الأشعة السينية، (Automatique X rayonne processor) وذلك وفقا لبروتوكول موحد لضمان تطابق في النتائج .



الشكل III. 2. : أداة تقييم القدرة على حجب و تعقيم الأشعة السينية .

### III.1.7 قياس الكثافة لكل صورة على الفيلم :

- بعد التحميص، يتم قياس الكثافة البصرية لكل صورة على الفيلم باستخدام جهاز قياس الكثافة الضوئية بالنفاذية (densitometer) من نوع: Model X.Rite 331C.
- أخذ خمس قراءات للكثافة الضوئية لكل صورة ولكل مادة عند كل تدرج من تدرجات شريط الألمنيوم، والقيم تكون بحساب متوسط تلك القراءات.
- يتم إستخدام القيم المسجلة للكثافة الضوئية الناتجة من صور شريط الألمنيوم لرسم منحنى العلاقة بين الكثافة الضوئية وسمك الألمنيوم. والتي ستستخدم كمنحنى معايرة (Calibration Graphs).

يتم تحديد مقاومة الأشعة (Radiopacité) من خلال التعبير عنها بوحدة السمك المكافئ للألمنيوم (AI mm) لكل وحدة سمك من المادة المدروسة. ومن الجدير بالذكر أن لكل فيلم مخطط معايرة خاص به (Calibration Diagram). (الشكل III.3) منحنى المعايرة الذي يبين تغير الكثافة الضوئية (DO) للألمنيوم حسب سمكها (mm) على ورق إشعاعي معين و نظرا لأن الرسم التخطيطي الذي تم الحصول عليه ليس خطيا، فيمكن خطيته عن طريق رسم  $\text{Log}_{10}(\text{DO} \cdot f)$  بدلالة السمك (mm). ويوضح (الشكل III.4) الخط المستقيم الناتج، مع معامل الارتباط  $R^2 = 0.998$ .

f : تمثل الكثافة البصرية الأساسية للفيلم الإشعاعي (تحسب من مناطق غير معرضة)، والتي تعود إلى الإشعاعات المرتدة من مصادر محيطة، ويجب طرحها من قيم الكثافة البصرية الخاصة بعينات الدراسة على نفس الفيلم. يمكن إستخدام المعادلة التالية لوصف العلاقة الخطية بين  $\text{Log}_{10}(\text{DO} \cdot f)$  وسمك الألمنيوم:

$$\text{Log}_{10}(\text{DO} - f) = C + m \cdot X_{AI} \quad \text{المعادلة (1. III)}$$

حيث أن:

m : ميل الخط ( الشكل III.4 )

C : تقاطع الخط مع المحور .

$X_{AI}$  : سمك شريحة الألمنيوم من step.wedge

وبإعادة ترتيب المعادلة (1. III)، نحصل على:

$$X_{AI} = R_C = \frac{C - \log_{10}(\text{DO} - f)}{-m} \quad \text{المعادلة (2. III)}$$

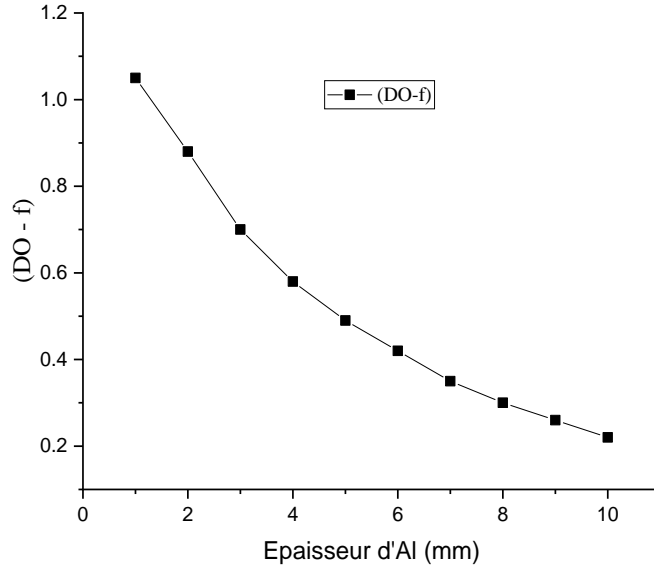
$R_C$  مقاومة الأشعة للمركب C، معبرة بوحدة (AI mm) عند سمك معين.

لحساب مقاومة الأشعة المكافئة لسمك 1 mm من الألمنيوم، يجب تقسيم  $R_C$  على سمك العينة المدروسة:

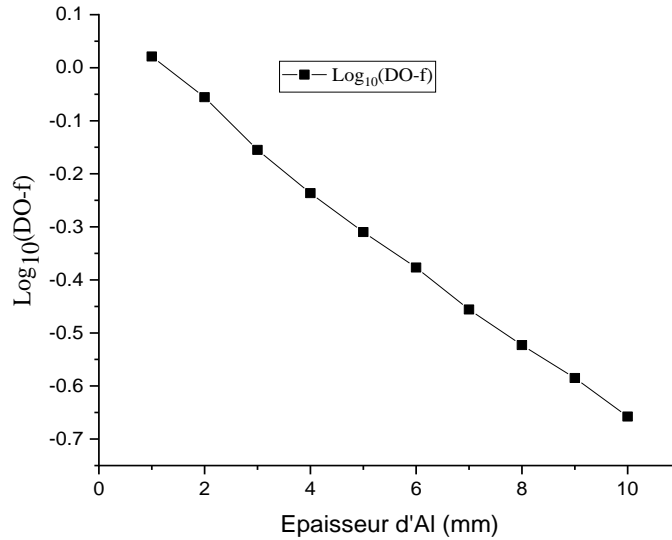
$R_A$  : مقاومة الأشعة النسبية

$X_C$  : سمك العينة mm

وبالتالي، تم التعبير عن مقاومة الأشعة ( $R_A$ ) للكومبوزيت التجريبي المحضر



الشكل 3. III : الكثافة الضوئية (DO) لصفحة الالمنيوم المتدرجة بدلالة السمك .



الشكل 4. III : الشكل الخطي لمنحنى المعايرة: الكثافة الضوئية (DO) لصفحة الالمنيوم المتدرجة بدلالة السمك .

### III.1.8 العوامل المؤثرة على درجة العتامة الإشعاعية للمركب الراتنجي :

#### III.1.8.1 تأثير نسبة الحشوة:

تمت دراسة تأثير نسبة الحشوة المعدنية على عتامة الأشعة السينية للراتنج المركب . إن تغيرات درجة عتامة الأشعة السينية للراتنج المركب ، الذي يحتوي على حشوة الهيدروكسي أباتيت المعالج بواسطة مسحوق  $CeO_2$  و  $La_2O_3$  بنسب مختلفة 40، 60 0 %، ملخصة في (الجدول III.1).

**الجدول III.1 :** تغيرات درجة قابلية العتامة لل HAp المعالج بواسطة  $CeO_2$  و  $La_2O_3$  لنسب

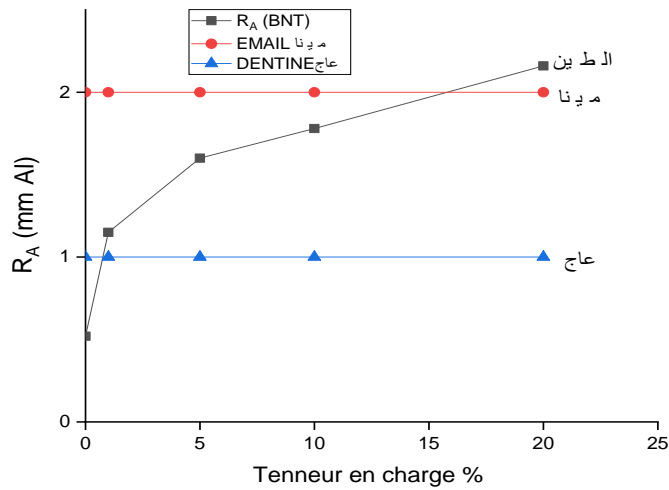
الحشوات المستخدمة

نسبة التطعيم	نسبة الحشوة	قابلية العتامة $R_A$ HAp/ $CeO_2$	قابلية العتامة $R_A$ HAp/ $La_2O_3$
5%	0%	0.52	0.52
	40%	1.79	2.24
	60%	2.30	2.44
10%	40%	2.37	2.52
	60%	2.44	2.81
20%	40%	2.58	2.88
	60%	2.73	3.12

من خلال نتائج (الجدول III.1)

نلاحظ أنه مهما كان نوع الاكسيد المستعمل في تطعيم HAp، فإن العتامة الإشعاعية للمركب تزداد مع إزدياد الحشوة .

كما يمكن توضيح تغيرات درجة عتامة الأشعة لحشوة الطين BNT المعالج بواسطة ملح الكيل الأمونيوم في (الشكل III . 5) .

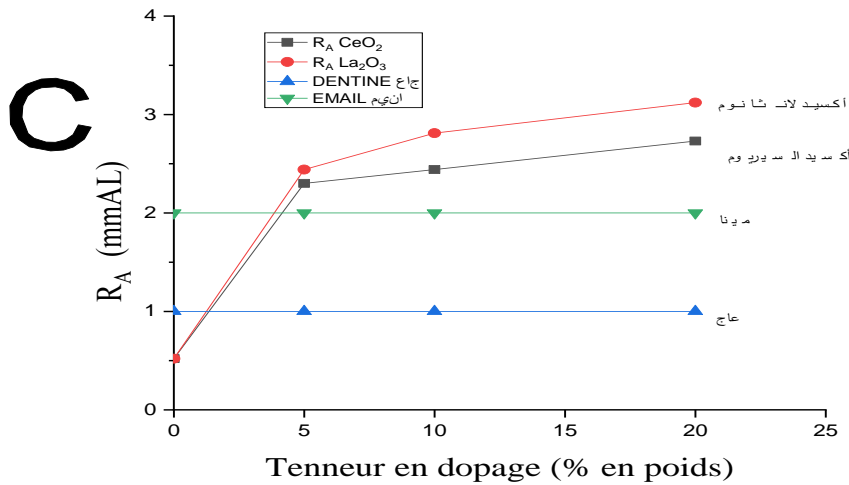


الشكل III. 5 : قابلية العتامة الإشعاعية لطين البانتونبت المعالج بواسطة ملح ألكيل الأمونيوم .

نلاحظ أن الزيادة في نسبة الطين (BNT) يتناسب طرّداً مع قابلية العتامة الإشعاعية ، حيث كلما زادت الحشوة زادت درجة العتامة الإشعاعية ، وهذا يطابق ما وجدناه في النتائج الخاصة بحشوة الهيدروكسي أباتيت المعالج .

### III.8.1.2 تأثير نسبة تطعيم HAp

لدراسة تأثير نسبة تطعيم HAp على درجة العتامة الشعاعية. قمنا بمعالجة HAp ب  $CeO_2$  و  $La_2O_3$  بنسب مختلفة 20%، 10، 5 نتائج درجة  $R_A$  لهذا الكمبوزيت المشحون ب 60 % ممثلة في (الشكل III.6).

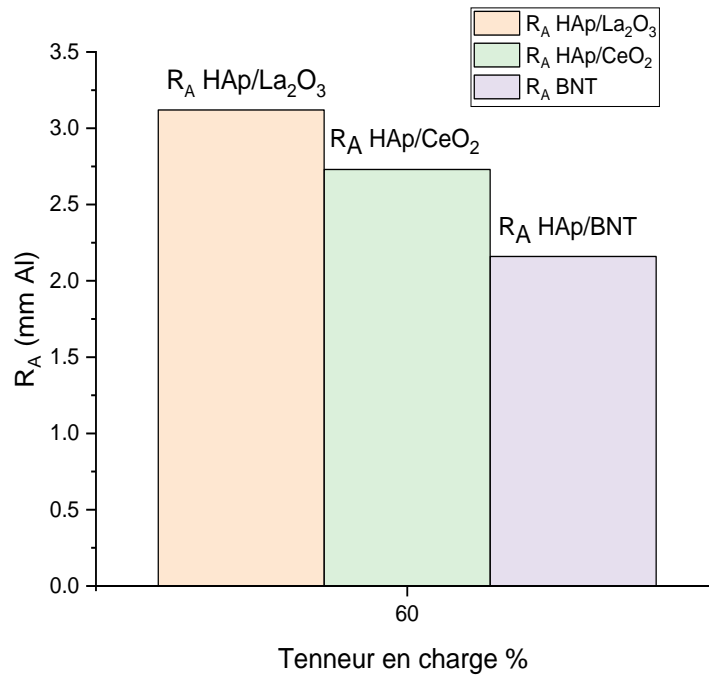


الشكل III. 6 : مقارنة تغيرات قابلية العتامة بدلالة طبيعة المعدن المنشط .

نلاحظ من خلال ( الشكل III.6 ) أن درجة قابلية العتامة للهيدروكسي أباتيت المعالج بواسطة أكسيد السيريوم ، ترتفع تدريجا و بشكل أقل من درجة عتامة الهيدروكسي أباتيت المعالج بواسطة أكسيد اللانثانوم .نعلم أن  $R_A$  تتناسب طردا مع العدد الذري  $Z$  ، و هذا عكس ما حدث هنا فالعتامة عند أكسيد اللانثانوم كانت أكبر من أكسيد السيريوم رغم أن العدد الذري ل  $La <_{57} Ce <_{58}$  و يمكننا تفسير هذه النتيجة لوجود ذرتين من  $La$  مما أعطى عتامة أكبر [2، 15-12] . كما نلاحظ كذلك أن الاكاسيد أعطت نتائج أكبر من مينا و عاج الاسنان .

### III.3.8.1 تأثير طبيعة الحشوة :

لدراسة تأثير طبيعة الحشوة على قابلية العتامة للأشعة  $RX$  قمنا بتحضير الكومبوزيت المعزز ب 60% من الحشوات: BNT و  $HAp.CeO_2$  و  $HAp.La_2O_3$  (الشكل III.7) . تم إختيار نسبة 60% من الحشوة المستخدمة من أجل المقارنة بين العينات الثلاث، بإعتبارها حققت أفضل النتائج لكل عينة. بعد المقارنة وجد أن  $HAp.La_2O_3$  أعطى أفضل نتيجة بالنسبة للعينات الأخرى حيث درجة قابلية العتامة الإشعاعية  $R_A=3.12$  لان أكسيد اللانثانوم يحتوي على ذرتين من  $La$  مما أدى إلى زيادة الكتلة الذرية و نسبة الإمتصاص للأشعة السينية  $X$ ، و بالتالي الزيادة في درجة العتامة للأشعة [2، 15-12]. أما الطين BNT أعطى نتائج ضعيفة لأن العدد الذري للأكسجين الذي يطغى على باقي العناصر خفيف .



الشكل III.7 : تغيرات درجة قابلية العتامة الإشعاعية حسب طبيعة الحشوة المستخدمة .

**III 1. دراسة الفاعلية البيولوجية للكمبوزيت السني :****III 1.1. تحضير أقراص الاختبار:**

تم تحضير الأقراص مخبريا بقطر 6 mm و سمك 1 mm بنفس الطريقة المذكورة سابقا ( دراسة العتامة الإشعاعية )

**III 2.1. تحضير المزرعة البكتيرية :**

حضرنا مزرعة بكتيرية من *Streptococcus mutans* ، و علقت في محلول ملحي معقم (0.9% NaCl) بكثافة 0.5 McFarland ( $\approx 1 \times 10^8$  CFU/ml) حيث إعتدنا طريقة الإنتشار بالأقراص على الأجار للحشوات السنية المحضرة سابقا ، و بنفس التراكيز و ذلك بعد تعقيمها بالأشعة  $\gamma$  و حضنت لمدة 24 ساعة عند 37°C في جو يحتوي 5%  $CO_2$  . حيث سجلنا الفاعلية الإيجابية عند تركيز الحشوة 20% فقط . مع العلم أن البكتيريا *Streptococcus mutans* الموجودة في اللعاب هي العامل الأساسي المسبب في تسوس الأسنان .

**III 3.1. إجراء الإختبار:**

تم إستخدام وسط مولر هينتون آجار مدعوم ب 5 % من دم البقر المخفض من الأوكسجين مسبقا.

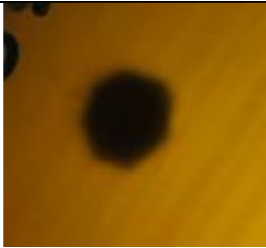

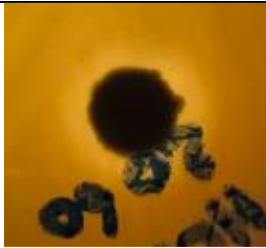
- تلقيح هذا الوسط بمعلق بكتيري .
- ترك السطح حتى يجف من 15 الى 20 دقيقة .
- وضع الأقراص على سطح آجار بإستخدام ملقاط معقم مع تجنب اللمس باليد .
- حضن الأطباق البترية لمدة 24 ساعة على نفس شروط الحفظ المذكورة سابقا.
- قياس الأقطار المتحصل عليها .

**III 4.1. النتائج :**



قمنا بقياس أقطار مناطق تثبيط النمو بإستخدام الفرجار الرقمي بدقة 0.1 mm ، مع حساب قطر القرص (6 mm) ضمن القياس. أجري الإختبار ثلاث مرات في ثلاثة أيام متتالية، وحسب المتوسط  $\pm$  الانحراف المعياري لأقطار التثبيط.

إن إعتداد أقراص راتنجية صلبة يتيح تقريبا مباشرا لقدرة المواد المطلية سطحيا على منع نمو *S. mutans* تحت ظروف تحاكي التطبيق السريري على مواد طب الأسنان، مع الحفاظ على موثوقية الطريقة القياسية لإختبار إنتشار الأقراص [14]


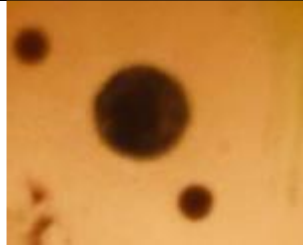
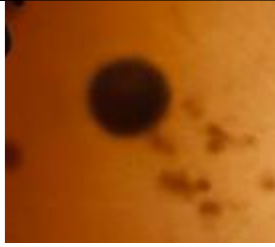

(الأشكال III.8، III.9، III.10) يوضح الفعالية البيولوجية لبعض المركبات الراتنجية .

%30(HAp.20%CeO <sub>2</sub> )	%40(HAp.20%CeO <sub>2</sub> )	%60(HAp.20%CeO <sub>2</sub> )
		
13mm	IN	IN

الشكل III.8: الفعالية البيولوجية للهيدروكسي أباتيت مطعم بـ CeO<sub>2</sub>

%40(HAp.20%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	%60(HAp.20% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
	
IN	16mm

الشكل III.9: الفعالية البيولوجية للهيدروكسي أباتيت مطعم بـ La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

BNT 1%	BNT 5%	BNT 10%	BNT 20%
			
IN	IN	IN	mm 13

الشكل III.10: الفعالية البيولوجية للطين المعالج

نتائج الفعالية البيولوجية ملخصة في ( الجدول 2.III )

جدول 2.III : يوضح إختبار التثبيط ضد *Streptococcus mutans*

النشاط	المتوسط $\pm$ SD(mm)	تكرار 3	تكرار 2	تكرار 1	نسبة التطعيم HAp	نسبة الحشوة
لا يوجد نشاط/ضعيف	/	0	0	0	قرص HAp.5%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60%،40%
لا يوجد نشاط/ضعيف	/	0	0	0	قرص HAp.10%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40%،60%
نشاط مضاد فعال	0.2 $\pm$ 16	16.3	16.2	16	قرص HAp.20%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60%
لا يوجد نشاط/ضعيف	/	0	0	0	قرص HAp.20%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40%
لا يوجد نشاط/ضعيف	/	0	0	0	قرص HAp.5%CeO <sub>2</sub>	40%
لا يوجد نشاط/ضعيف	/	0	0	0	قرص .HAp 10%CeO <sub>2</sub>	60% 40%
نشاط مضاد متوسط	0.2 $\pm$ 13	13.1	13	12.9	قرص HAp.20%CeO <sub>2</sub>	60%
نشاط مضاد متوسط	/	0	0	0	قرص HAp.20%CeO <sub>2</sub>	40%
لا يوجد نشاط/ضعيف	/	0	0	0	قرص .BNT	10%،5%،1%
نشاط مضاد متوسط	0.2 $\pm$ 13	12.9	13.1	13	قرص BNT.	20%

نلاحظ من خلال النتائج أن العينة المحتوية على HAp بنسبة 60% والمطعمة بـ 20% من La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و CeO<sub>2</sub> أعطت فاعلية ضد *S. mutans* كذلك نسبة 20% من الطين أعطت فاعلية إيجابية على البكتيريا. كما نميز أن هذه الفعالية تتعلق بطبيعة الحشوة و العامل المنشط و يمكن ترتيب هذه الفعالية كما يلي :

**60% (Hap.20% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) > 60% (Hap.20% CeO<sub>2</sub>) > 20%BNT**

و هذا راجع لقدرة La<sup>3+</sup> على تعطيل جدار الخلية و توليد كمية كبيرة من جذور مشتقات الأكسجين الفعالة (ROS) ، الذي يؤدي إلى تدمير الخلية عكس ما تقدمه أيونات Ce<sup>+2</sup> ، و الملح N<sup>+</sup> الناتجين من العينتين HAp CeO<sub>2</sub> و BNT المعالج . الناتج عن ضعف إختراقهما للجدار الخلوي و محدودية إنتاج (ROS) في حين لم تظهر أي فاعلية في باقي العينات ، و هذا ما يؤكد أهمية التراكيز العالية للأكاسيد في تحقيق فاعلية أعلى . و بالتالي فإن الفعالية المضادة للبكتيريا تعتمد على نوع و نسبة الإضافة .

**الخاتمة :**

أظهرت نتائج إختبارات الأشعة السينية ( $R_A$ ) ، التي أُجريت بالمقارنة مع مينا وعاج السن البشري والألمنيوم النقي - وفقا لمعايير - ISO أن خاصية التعتيم الإشعاعي للكومبوزيت التجريبي الذي تم تصنيعه مخبريا ، تعتمد بشكل كبير على طبيعة وحجم وتركيز الجسيمات المستعملة في الحشوات . وقد أظهرت النتائج أن تدعيم الكومبوزيت بنسبة 60% من HAp المعزز بالأكاسيد يمنح قيم  $R_A$  تفوق حتى مينا الأسنان، في حين يتطلب الكومبوزيت المدعم بالطين نسبة لا تقل عن 20% للحصول على أداء إشعاعي جيد.

من جهة أخرى، إن إضافة هذه الحشوات على الكومبوزيت ، تساهم بشكل فعال في تعزيز النشاط المضاد للبكتيريا، مما يبرز أهمية إختيار نوع وتركيز الإضافة بدقة للحصول على الخصائص المطلوبة في التطبيقات السنية، سواء في الحشوات أو البدائل العظمية.

- [1] M. H. Rubo and O. El-Mowafy, "Radiopacity of dual-cured and chemical-cured resin-based cements," *International Journal of Prosthodontics*, vol. 11, 1998.
- [2] I. M. Garcia, V. C. B. Leitune, A. S. Takimi, C. P. Bergmann, S. M. W. Samuel, M. A. Melo, *et al.*, "Cerium dioxide particles to tune radiopacity of dental adhesives: Microstructural and physico-chemical evaluation," *Journal of functional biomaterials*, vol. 11, p. 7, 2020.
- [3] A. N. Saud, E. Koç, O. Özdemir, Y. Cetin, and Y. Yildizhan, "Development and Evaluation of Bioactive Glass Ceramic-Based Endodontic Cement: A Comprehensive Study on Bioactivity, Biocompatibility, Mechanical Properties, Radiopacity, and Antimicrobial Activity," *Journal of Materials Engineering and Performance*, pp. 1-18, 2024.
- [4] H. Rawls, M. Marshall, H. Cardenas, H. Bhagat, and I. Cabasso, "Cytotoxicity evaluation of a new radiopaque resin additive—triphenyl bismuth," *Dental Materials*, vol. 8, pp. 54-59, 1992.
- [5] B. Balusamy, Y. G. Kandhasamy, A. Senthamizhan, G. Chandrasekaran, M. S. Subramanian, and T. S. Kumaravel, "Characterization and bacterial toxicity of lanthanum oxide bulk and nanoparticles," *Journal of Rare Earths*, vol. 30, pp. 1298-1302, 2012.
- [6] M. Qi, W. Li, X. Zheng, X. Li, Y. Sun, Y. Wang, *et al.*, "Cerium and its oxidant-based nanomaterials for antibacterial applications: a state-of-the-art review," *Frontiers in Materials*, vol. 7, p. 213, 2020.
- [7] B. Biswas, L. N. Warr, E. F. Hilder, N. Goswami, M. M. Rahman, J. G. Churchman, *et al.*, "Biocompatible functionalisation of nanoclays for improved environmental remediation," *Chemical Society Reviews*, vol. 48, pp. 3740-3770, 2019.
- [8] R. Ouahes, *Eléments de radiocristallographie*: Office des publications universitaires, 1984.
- [9] A. Mustafa and J. Matinlinna, "Materials in dentistry," *Handbook oral biomater. Singapore: Pan Stanford Publishing*, pp. 81-154, 2014.
- [10] D. Watts, "Characterization of aluminium radiopacity standards for restorative materials," *Journal of Dentistry*, vol. 15, pp. 175-177, 1987.
- [11] D. Watts, "Radiopacity vs. composition of some barium and strontium glass composites," *Journal of dentistry*, vol. 15, pp. 38-43, 1987.
- [12] C. Atalay, U. Koc Vural, B. Tugay, I. Miletić, and S. Gurgan, "Surface gloss, radiopacity and shear bond strength of contemporary universal composite resins," *Applied Sciences*, vol. 13, p. 1902, 2023.

- [13] K. Coomaraswamy, P. Lumley, R. Shelton, and M. Hofmann, "Evaluation of different radiopacifiers for an MTA-like dental cement," *Key Engineering Materials*, vol. 361, pp.2008 ,888-885 .
- [14] M. Taira, H. Toyooka, H. Miyawaki, and M. Yamaki, "Studies on radiopaque composites containing ZrO<sub>2</sub>□ SiO<sub>2</sub> fillers prepared by the sol-gel process," *Dental Materials*, vol. 9, pp. 167-171, 1993.
- [15] L. Yuliatun, E. S. Kunarti, W. Widjijono, and N. Nuryono, "Enhancing compressive strength and dentin interaction of mineral trioxide aggregate by adding SrO and hydroxyapatite," *Indonesian Journal of Chemistry*, vol. 22, pp. 1651-1662, 2022.

# الخلاصة العامة

الخاتمة العامة :

ركزت دراستنا على تصنيع مركب راتنجي علاجي ذو منظر جمالي، مكون من مونوميرات ركزت دراستنا على تصنيع مركب راتنجي علاجي ذو منظر جمالي، مكون من مونوميرات (BisGMA/TEGDMA) (75/25)%، و نظام محفز ضوئيا (CQ/EMADMA) (1/1)%، كما دعمناه بحشوات طبيعية غير مكلفة كالهيدروكسي أباتيت المطعم بمعادن ثقيلة  $CeO_2.La_2O_3$  و كذلك طين البانتونيت المعالج بملح ألكيل الأمونيوم، بهدف الحصول على توافق بين الأداء الفيزيائي، البيولوجي و الثبات الكيميائي عكس المركبات الراتنجية المستعملة حاليا التي تعتمد على تحضير الحشوات بأثمان باهضة و عدوانية أو سامة على البيئة الفموية.

في الجزء الأول تمت دراسة البلمرة الضوئية بإستعمال جهاز مطيافية تحت الحمراء FTIR-ATR على المركبات المحضرة تجريبيا . و يمكن تلخيص النتائج المتحصل عليها كما يلي :

- تتبلر المونوميرات ثنائية الأكريلات بسرعة كبيرة (40 s) تحت تأثير الضوء المرئي .
- تفاعل البلمرة غير تام، حيث أن مردود التفاعل (DC) يتراوح بين (25%-70%).
- تتغير درجة البلمرة حسب طبيعة و تركيز الحشوة المضافة للراتنج و هذا بسبب ظاهرة تشتت أو إمتصاص الضوء للحشوة .

في الجزء الثاني تمت دراسة العتامة الإشعاعية و النتائج المتحصل عليها ، بإستعمال جهاز قياس الكثافة الضوئية على صور الأشعة الطبية لعينات الكومبوزيت تبين بأن العناصر الثقيلة التي لها عدد ذري كبير تؤثر على العتامة الإشعاعية و خاصة عندما تكون هذه الذرات موجودة بعدد أكبر داخل الحشوة . أما الدراسة البيولوجية أثبتت بأن الحشوات الطبيعية غير المكلفة أعطت نتائج إيجابية ضد البكتيريا المكورات العقدية . و أن المركب  $La_2O_3$  المطعم في HAp لم يتم إختباره في الكومبوزيت من قبل أعطى نتائج جد إيجابية بمقارنتها مع  $CeO_2$ .

## الملاحق



جهاز الطرد المركزي



فرن C°1300



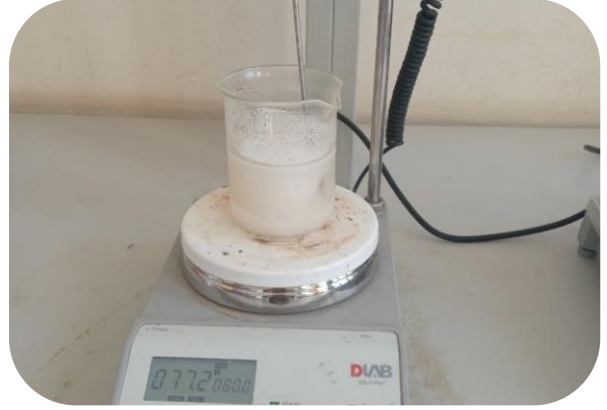
فرن C° 850



طحن الحشوة (هاون)



تحضير الطور العضوي



معالجة الهيدروكسي أباتيت



معالجة الطين



معالجة الطين



FTIR



القدم القنوية



بلمرة الراتنج



جهاز uv-vis