

УДК 678:616.314; 539.3:620.179.17

## ЧЕРГУВАННЯ ТИПІВ РУЙНУВАННЯ СТОМАТОЛОГІЧНИХ ПОЛІМЕРІВ НА РІЗНИХ СТАДІЯХ РОЗВИТКУ ТРІЩИНИ

В. Р. СКАЛЬСЬКИЙ<sup>1</sup>, В. Ф. МАКСЄВ<sup>2</sup>, О. М. СТАНКЕВИЧ<sup>1</sup>,  
О. С. КИРМАНОВ<sup>2</sup>, С. І. ВИННИЦЬКА<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

<sup>2</sup> Львівський національний медичний університет ім. Данила Галицького;

<sup>3</sup> Національний університет "Львівська політехніка"

Розглянуто особливості руйнування полімерних матеріалів, які використовують у стоматологічній практиці для виготовлення тимчасових конструкцій. За значенням критеріального параметра  $k$  показано, що під дією квазістатичного навантаження у полімерах відбуваються різні типи руйнування (в'язке, в'язко-крихке, крихке), які чергуються між собою протягом докритичного розвитку тріщини. З урахуванням тріщиностійкості на початкових стадіях руйнування виконано ранжування полімерів.

**Ключові слова:** стоматологічні полімери, акустична емісія, вейвлет-перетворення, крихке руйнування, тріщиностійкість.

Сучасний науково-технічний поступ можна назвати епохою полімерів. Однією з важливих ланок їх освоєння є розроблення нових полімерних матеріалів стоматологічного призначення із заданим поєднанням необхідних властивостей: антибактеріальної активності, зменшеної усадки, високих міцнісних та адгезивних характеристик.

На стоматологічному ринку присутня велика кількість нових, різних за структурою та способом обробки пластмас для виготовлення провізорних конструкцій (коронки, мостовидних протезів, вкладок і накладок тощо) [1–5]. Щоб ефективно вибрати той чи інший матеріал, необхідно, з-поміж іншого, мати повноцінну інформацію про його характеристики міцності. Міцність тимчасових конструкцій залежить від низки чинників: дефектів матеріалу в критичних ділянках; стану поверхні конструкції; впливу хімічно активних компонент їжі; виникнення підвищених навантажень на матеріал під час виготовлення мостів великої протяжності тощо. Для оцінювання основних фізико-механічних властивостей стоматологічних полімерів зазвичай визначають такі показники: міцність на розрив та згин, відносне видовження під час розриву, модуль пружності, міцність під час прогину, питома ударна в'язкість та інші [1–3].

Тимчасові коронки і фіксовані часткові протези зазнають значного функціонального навантаження, що ставить жорсткі вимоги до біоматеріалів, які використовують для їх виготовлення. Довговічність біополімерів суттєво залежить від їх здатності витримувати поширення тріщин. Досліджували [4] тріщиностійкість провізорних конструкцій із полімерів Luxatemp AM Plus, Protemp 3 Garant, Structur Premium, Trim. Встановлено, що значення показника тріщиностійкості  $K_{IC}$  змінювались від 0,4 до 1,3 МПа $\sqrt{m}$  залежно від матеріалу і часу зберігання після приготування. Найвищий  $K_{IC}$  спостерігали в Protemp 3 Garant. Також показано, що в'язкість руйнування істотно порушило термоциклювання всіх диметакрилатів, крім Structur Premium. Вони руйнувались за лінійно-пружним механізмом, а

Контактна особа: О. М. СТАНКЕВИЧ, e-mail: stan\_olena@yahoo.com

монометакрилат – за пружно-пластичним. Для таких матеріалів, як Luxatemp, Integrity, Structur Premium, Protemp Plus та Acrytemp показник тріщиностійкості змінювався від 0,89 до 2,18 МПа $\sqrt{\text{м}}$ , а найвищий опір поширенню тріщин властивий матеріалу Protemp Plus, внаслідок чого його рекомендували навіть для виготовлення постійних конструкцій [5].

Для ефективного клінічного використання тих чи інших полімерних матеріалів, крім знання про їхні механічні властивості, важливо вивчити динаміку руйнування. Таку інформацію можна отримати, використавши під час механічних випробувань метод акустичної емісії (АЕ), який успішно зарекомендував себе в дослідженнях різного класу полімерів [6]. Щодо стоматологічних полімерів, то про такі праці відомо обмаль. Так, аналізували [7] концентрацію напружень і руйнування навколо краю тимчасової зубної композитної реставрації з поліметил метакрилату шляхом вимірювання навантаження на зовнішній поверхні зубної підкладки кільцевого типу. У всіх протестованих зразках під час полімеризаційної усадки генерувались сигнали АЕ з робочою смугою частот 100...200 kHz. Їх розподіл під час твердіння суттєво відрізнявся від такого, який генерувався внаслідок поширення тріщин у міжфазних ділянках. Збільшення міжфазного розриву призводило до інтенсивнішого розтріскування вздовж краю і, відповідно, до зростання інтенсивності АЕ.

Отже, метод АЕ є ефективним засобом для оцінки зародження руйнування в стоматологічних полімерах, що дає змогу вивчати динаміку його розвитку, а також можливість ідентифікувати різні механізми руйнування. Часову ж локалізацію типів руйнування забезпечує вейвлет-перетворення (ВП) сигналів АЕ [8].

Мета роботи – оцінити тріщиностійкість стоматологічних полімерів та типи їх руйнування за параметрами ВП сигналів АЕ під час квазістатичного розтягу пластинчастих зразків.

**Обґрунтування методики досліджень.** Під час експлуатації провізорних конструкцій внаслідок впливу різноманітних механічних та фізико-хімічних чинників конструкційні полімери деградують, тобто їх фізико-механічні властивості послаблюються. До найнебезпечніших факторів цього процесу належить значне їх окрихчення, що сприяє швидкому поширенню тріщиноподібних дефектів і зростанню ймовірності руйнування виробів. Отже, ідентифікування стадій розвитку тріщиноподібних дефектів може слугувати критерієм підбору стоматологічних матеріалів для виготовлення різних тимчасових конструкцій для протезування.

Методом АЕ залежно від пружно-пластичної деформації конструкційного елемента за навантаження, яке спричиняє макроруйнування (ріст тріщини), розрізняють крихке (або квазікрихке) та в'язке руйнування. Важливу інформацію про особливості протікання процесів дефектоутворення у твердих тілах можна отримати, застосувавши до сигналів АЕ частотно-часове подання, одним із методів побудови якого є вейвлет-перетворення.

Вейвлет-перетворення – це розклад сигналу за базисом, сконструйованим із функцій вейвлетів, які отримують з однієї базової (материнської) функції шляхом її зсуву та розтягу вздовж осі часу [9]. Неперервне вейвлет-перетворення (НВП) сигналу  $s(t)$  обчислюють за формулою

$$W_s(a, b) = \frac{1}{\sqrt{a}} \int_{-\infty}^{+\infty} s(t) \bar{\psi} \left( \frac{t-b}{a} \right) dt,$$

де  $\psi(t)$  – материнський вейвлет,  $a$  – масштаб,  $b$  – часовий зсув,  $t$  – час. Результатом НВП одновимірного числового ряду (сигналу) є двовимірний масив значень коефіцієнтів  $W_s(a, b)$ . Розподіл цих значень у просторі  $(a, b)$  – часовий масштаб

або часова локалізація, дає інформацію про зміну у часі відносного вкладу у сигнал вейвлетних компонент різного масштабу і називається масштабно-часовим (частотно-часовим) спектром або просто вейвлет-спектром. Параметр масштабу  $a$  є величиною оберненою до частоти  $f$ . Принципове значення має можливість вейвлетів аналізувати сигнали зі змінними у часі спектральними характеристиками. Розклад у набір вейвлет-функцій таких сигналів гарантує здійснення його локального аналізу: якщо певний коефіцієнт розкладу має велике значення, то, встановивши ділянку часу, якій він відповідає, можна її детально проаналізувати, визначити частотний склад та тривалість.

Враховуючи властивості вейвлет-коефіцієнтів НВП, у попередніх дослідженнях [10] для кількісної оцінки сигналів АЕ під час руйнування матеріалів різних типів запропонували критеріальний параметр  $\kappa$ , який обчислюють за співвідношенням

$$\kappa = \frac{WT_{\max} \times \Delta f_0}{\Delta f}, \quad (1)$$

де  $WT_{\max}$  – максимальне значення вейвлет-коефіцієнта для події АЕ;  $\Delta f$  – ширина частотної смуги в координатах  $WT-f$ , яка відповідає  $WT_{\max}$ ;  $\Delta f_0$  – ширина робочої смуги АЕ тракту, що визначається конструкцією первинного перетворювача. Для НВП сигналів АЕ використали програмний продукт AGU-Vallen Wavelet, де за материнський вибрали вейвлет Габора. Залежно від експериментально встановленого критеріального параметра тип макроруйнування конструкційних матеріалів розділили на в'язке ( $\kappa < 0,1$ ), в'язко-крихке ( $0,1 \leq \kappa < 0,2$ ) та крихке руйнування ( $\kappa \geq 0,2$ ).

**Результати досліджень та їх обговорення.** Вивчали руйнування під час квазістатичного розтягу полімерних зразків із провізорних матеріалів Protemp<sup>TM</sup> 4 (3М ESPE, США), Acrodent (АО СТОМА, Україна), Structur 2SC (VOCO, Німеччина), Tempron 1-1PKG (GC, Японія), Ceramill PMMA (AmannGirrbach, Австрія). Розміри та вигляд зразка у захоплювачах експериментальної установки з встановленими первинними перетворювачами пружних хвиль АЕ та розкриття берегів тріщини показано на рис. 1.

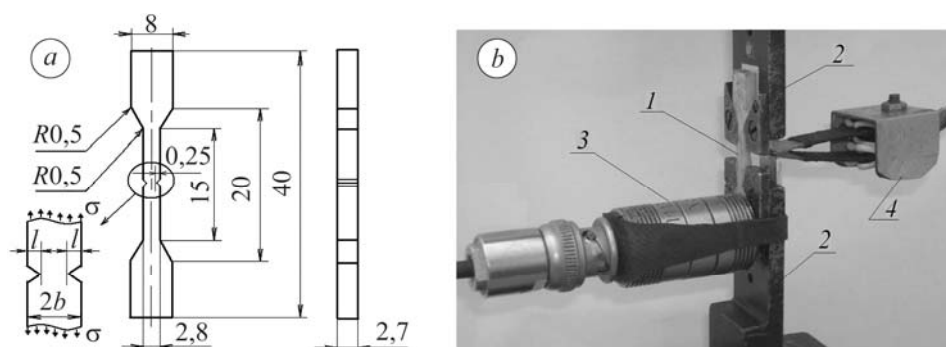


Рис. 1. Геометрія зразка для випробувань полімерних матеріалів (а) та його загальний вигляд у захоплювачах установки під час розтягу (б):

1 – зразок; 2 – захоплювачі; 3 – первинний перетворювач АЕ;  
4 – первинний перетворювач розкриття берегів тріщини.

Fig. 1. Schematic diagram of the test specimen geometry of polymeric materials (a) and experimental set up for acoustic emission monitoring during tensile tests (b):

1 – specimen; 2 – holder; 3 – primary AE sensor;  
4 – primary sensor of crack faces opening displacement.

Зразки розтягали на розривній машині типу СВР-5 зі швидкістю переміщення захоплювачів  $4 \cdot 10^{-7}$  m/s та одночасно записували АЕ інформацію за допомогою вимірювальної системи SKOP-8M [11]. Основні її налаштування: тривалість вибірки 0,5 ms; період дискретизації аналогового сигналу 0,25  $\mu$ s; частота зрізу фільтра низьких частот 1000 kHz, високих – 100 kHz; поріг дискримінації – у межах 30%. Коефіцієнт підсилення АЕ тракту при цьому становив 70 dB (40 dB – попередній підсилювач). Смугу частот вимірювального АЕ тракту визначали за робочою смугою частот первинного перетворювача сигналів АЕ і вона дорівнювала 0,2...0,6 МHz. У режимі постобробки будували діаграми розтягу і розподілу амплітуд (рис. 2) та НВП зареєстрованих сигналів АЕ.

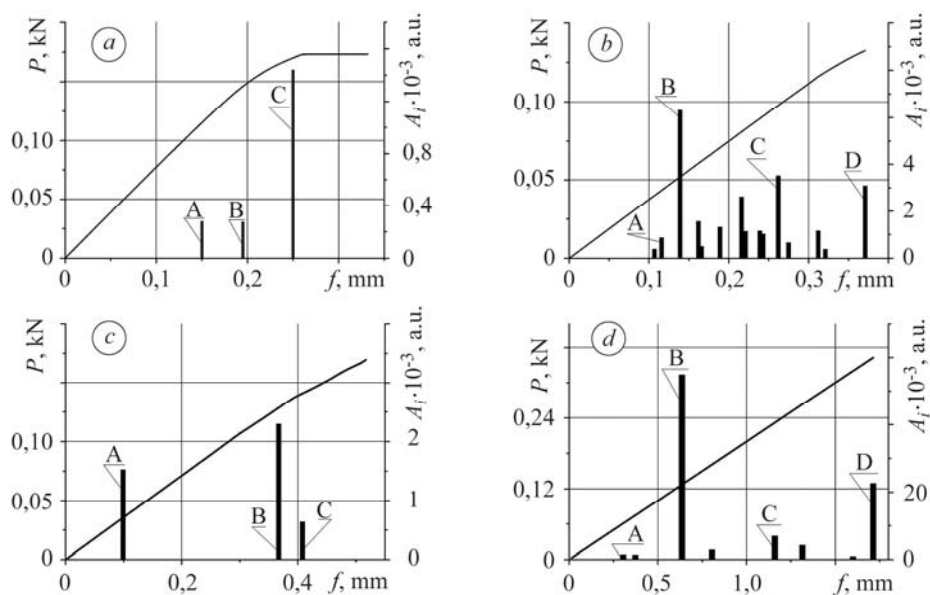


Рис. 2. Діаграми руйнування та розподілу амплітуд сигналів АЕ для зразків з полімерних матеріалів Protemp (a), Acrodent (b), Structur (c) і Ceramill (d): А, В, С, D – сигнали АЕ за різних навантажень.

Fig. 2. Fracture diagrams and distribution of AE signals amplitudes for polymer Protemp (a), Acrodent (b), Structur (c) and Ceramill materials (d) specimens: A, B, C, D – AE signals under different loading.

Із рис. 2 видно, що всі полімери руйнувались за лінійно-пружним механізмом, окрім Protemp, діаграма руйнування якого має пластичну ділянку. Цей результат узгоджується з відомими результатами досліджень [4, 5].

Для оцінки типів руйнування, які відбуваються у полімерах, будували НВП для сигналів АЕ, отриманих на початку навантаження (сигнал А), середній ділянці діаграми руйнування (В) та за досягнення вищих (критичних) значень навантаження (С та D), і за співвідношенням (1) визначали показник  $k$ .

Коефіцієнт інтенсивності напружень  $K_I$  обчислювали за формулою

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi l} \cdot Y, \quad (2)$$

де  $Y = \left[ \frac{2b}{\pi l} \left( \operatorname{tg} \frac{\pi l}{2b} + 0,1 \sin \frac{\pi l}{b} \right) \right]^{1/2}$  – поправковий множник (Ірвін, 1958) [12].

Результати розрахунків подані у таблиці.

Згідно з критерієм ідентифікування типів руйнування конструкційних матеріалів, за результатами НВП на початкових стадіях у більшості полімерів (Pro-

temp, Acrodent, Structur) генеруються сигнали АЕ, які відповідають в'язко-крихкому руйнуванню ( $0,1 \leq \kappa < 0,2$ ). У матеріалах Tempron та Ceramill упродовж всього часу навантаження переважають крихкі механізми, про що свідчать високі показники критеріального параметра.

**Усреднені значення критеріального параметра  $\kappa$  та характеристик тріщиностійкості для відповідних сигналів АЕ**

Полімер	А		В		С		D		$K_{IC}$ , МПа $\sqrt{m}$
	$\kappa$	$K_I$ , МПа $\sqrt{m}$	$\kappa$	$K_I$ , МПа $\sqrt{m}$	$\kappa$	$K_I$ , МПа $\sqrt{m}$	$\kappa$	$K_I$ , МПа $\sqrt{m}$	
Prottemp	0,12	0,95	0,16	1,05	0,72	1,4	–	–	1,4
Acrodent	0,14	0,27	0,47	0,44	0,25	0,65	0,2	0,91	0,91
Structur	0,16	0,2	0,31	0,74	0,07	0,97	–	–	0,97
Tempron	0,56	0,16	0,14	0,99	0,8	–	–	–	0,99
Ceramill	0,3	0,15	0,95	0,31	0,08* 0,25**	0,52	0,13* 0,2**	0,82	0,82

\* – для локального максимуму I; \*\* – для локального максимуму II в події АЕ (рис. 3a, d).

Особливістю руйнування всіх полімерів є генерування сигналів АЕ з високими та низькими значеннями показника  $\kappa$  (див. таблицю), що можна тлумачити як чергування макророзтріскування матеріалу з утворенням пластичних зон перед макротріщиною.

Якщо розглянути НВП сигналів АЕ, які супроводжують крихке руйнування, то воно відрізняється великими значеннями максимального вейвлет-коефіцієнта  $WT_{max}$  та вузькою смугою частот  $\Delta f$  у проекції  $WT-f$  на рівні  $0,7WT_{max}$ . Для НВП сигналів АЕ, що супроводжують в'язке чи в'язко-крихке руйнування,  $WT_{max}$  є значно меншим, ніж для крихкого, а відповідна смуга частот ширша. Частота  $f_{max}$ , за якої досягається  $WT_{max}$ , за крихкого руйнування є меншою, ніж за в'язкого, оскільки збільшення розмірів дефекту сприяє зменшенню домінуючої частоти відповідних пружних коливань [10].

Зображено НВП характерних сигналів С та D (див. рис. 2d), які відповідають в'язкому – локальний максимум I (рис. 3a, d, b, e) та крихкому – локальний максимум II (рис. 3a, d, c, f) руйнуванню провізорного матеріалу Ceramill. Особливістю НВП сигналів АЕ, які супроводжували руйнування цього матеріалу, є наявність у короткому проміжку часу декількох локальних максимумів вейвлет-коефіцієнтів у події АЕ. Це може означати чергування різних стадій руйнування, які за значеннями критеріального параметра відповідають в'язкому, крихкому чи в'язко-крихкому типу.

Для сигналу С за НВП бачимо (рис. 3), що у момент  $t = 16,25 \mu s$  від початку АЕ події за згаданим вище критерієм відбувається в'язке руйнування  $\kappa = 0,08$  (рис. 3a – локальний максимум I). У цьому випадку  $WT_{max} = 0,03$ , ширина смуги частот у проекції  $WT-f$  на рівні  $0,7WT_{max}$ :  $\Delta f = 0,16$  МГц, частота, що відповідає  $WT_{max}$ :  $f_{max} = 312$  кГц (рис. 3b). Далі у момент  $t = 85,25 \mu s$  спостерігаємо крихке руйнування  $\kappa = 0,25$  (рис. 3a – локальний максимум II), що гіпотетично може відповідати стрибку макротріщини:  $WT_{max} = 0,068$ ,  $\Delta f = 0,11$  МГц,  $f_{max} = 289$  кГц (рис. 3c). Для АЕ події D для локального максимуму I (рис. 3d) у момент часу  $t = 23,25 \mu s$ :  $WT_{max} = 0,064$ ,  $\Delta f = 0,2$  МГц,  $f_{max} = 633$  кГц,  $\kappa = 0,13$  – в'язко-крихке руйнування (рис. 3e), для локального максимуму II у момент  $t = 31,25 \mu s$ :  $WT_{max} = 0,066$ ,  $\Delta f = 0,13$  МГц,  $f_{max} = 352$  кГц,  $\kappa = 0,2$  – крихке руйнування (рис. 3f).

Під час навантаження зразків з матеріалу Protemp критеріальний показник для кожного наступного зареєстрованого сигналу АЕ зростає від значень, що відповідають в'язко-крихкому руйнуванню, до щораз більших, характерних для крихкого руйнування. Для сигналів АЕ, зареєстрованих під час руйнування Acrodent, отримали таку послідовність типів руйнування: в'язко-крихке – крихке; для Structur: в'язко-крихке – крихке – в'язке, а для Tempron: крихке – в'язко-крихке – крихке.

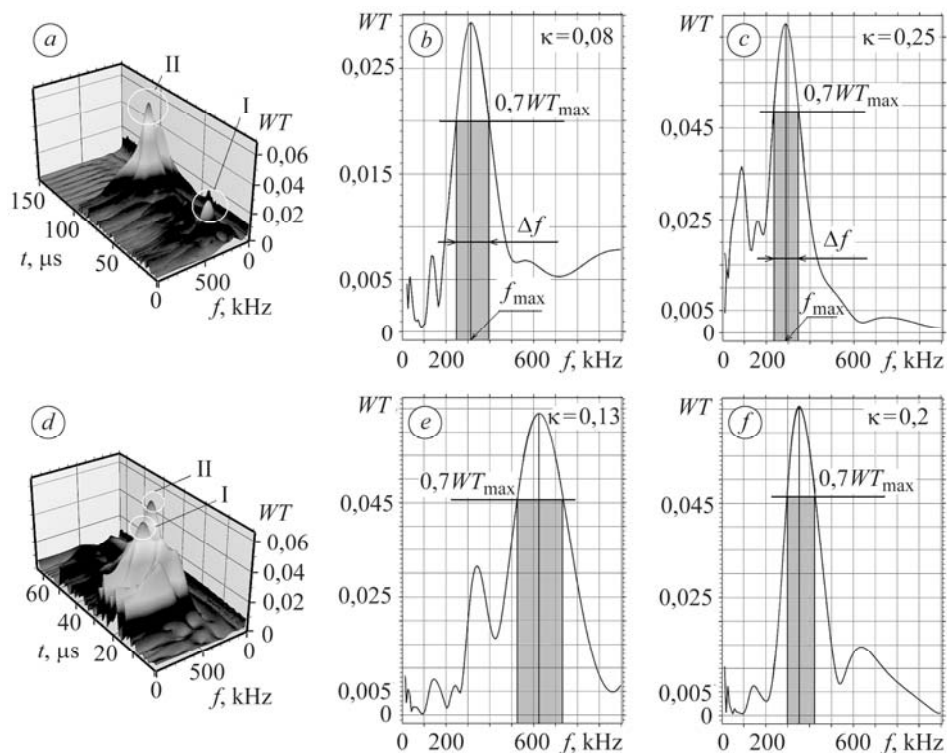


Рис. 3. Характерні НВП подій АЕ під час руйнування зразків полімеру Ceramill (сигнал С – *a, b, c* та D – *d, e, f*): *a, d* – 3D-зображення; *b, e* – проекція на площину  $WT$ - $f$  у момент досягнення  $WT_{\max}$  для в'язкого руйнування та *c, f* – для крихкого.

Fig. 3. Typical CWT (continuous wavelet transform) AE events during the Ceramill specimens fracture (signal C – *a, b, c* and D – *d, e, f* in fig. 2d): *a, d* – 3D-image; *b, e* – projection on  $WT$ - $f$  plane at the moment of the achievement of  $WT_{\max}$  for ductile fracture and *c, f* – for brittle fracture.

Зауважимо також, що поява сигналів АЕ (початок дефектоутворення в матеріалі) відбувається за різних навантажень зразка для кожного зі стоматологічних полімерів. За результатами експериментів провізорні матеріали за здатністю чинити опір тріщиноутворенню можна ранжувати у такому порядку (від найміцнішого до найслабшого): Protemp<sup>TM</sup> 4, Acrodent, Structur 2SC, Tempron 1-1PKG, Ceramill PMMA, а за макропоказником в'язкості руйнування – Protemp<sup>TM</sup> 4, Tempron 1-1PKG, Structur 2SC, Acrodent, Ceramill PMMA. Отримані результати узгоджуються з уже відомими [1–5].

## ВИСНОВКИ

Згідно з аналізом діаграм руйнування та значень критеріального показника типів руйнування  $\kappa$ , можна стверджувати, що більшість стоматологічних полімерів, використаних в експериментах, руйнуються крихко за лінійно-пружним ме-

ханізмом, а Protemp<sup>TM</sup> 4 – за пружно-пластичним. Найвищу тріщиностійкість має матеріал Protemp<sup>TM</sup> 4, а найнижчу – Segamill PMMA.

Ефективним засобом для вивчення динаміки та ідентифікування типів руйнування полімерних матеріалів слугує неперервне ВП сигналів АЕ. Чергування сигналів АЕ з різними значеннями критеріального показника  $\kappa$  свідчить про зміну типів (в'язке, в'язко-крихке чи крихке) руйнування протягом всього часу навантаження зразка, хоча макродоломи зразків усіх полімерів є крихкими.

*РЕЗЮМЕ.* Рассмотрены особенности разрушения полимерных материалов, используемых в стоматологической практике для изготовления временных конструкций. По значениям критериального параметра  $\kappa$  показано, что под действием квазистатической нагрузки в полимерах протекают различные типы разрушения (вязкое, вязко-хрупкое, хрупкое), которые чередуются между собой в течение критического развития трещины. С учетом трещиностойкости на начальных стадиях разрушения проведено ранжирование полимеров.

*SUMMARY.* Fracture features of polymeric materials used in dental practice for temporary structures preparation were studied. By means of the criterion parameter  $\kappa$  it is shown that under quasi-static loading in polymers different types of fracture occur (ductile, ductile-brittle, brittle). These types of fracture alternate during critical crack growth. Polymers have been ranked by the fracture toughness at the initial fracture stages.

1. *Provisional crown and fixed partial denture materials: mechanical properties and degree of conversion* / M. Balkenhol, P. Feger, M. C. Mautner et al. // Dent. Mater. – 2007. – **23**. – P. 1574–1583.
2. *Mechanical properties of urethane and bis-acryl interim resin materials* / Ronald E. Kerby, Lisa A. Knobloch et al. // J. of Prosthetic Dentistry. – 2013. – **110** (1). – P. 21–28.
3. *Effect of surface condition and storage time on the reparability of temporary crown and fixed partial denture materials* / M. Balkenhol, M. Meyer, K. Michel et al. // J. of Dentistry. – 2008. – **36** (11). – P. 861–872.
4. *Fracture toughness of cross-linked and non-cross-linked temporary crown and fixed partial denture materials* / M. Balkenhol, H. Köhler, K. Orbach, B. Wöstmann // Dent. Mater. – 2009. – **25** (7). – P. 917–928.
5. *Fracture performance of provisional crown and bridge restoration materials* / M. Rosentritt, R. Lang, M. Behr, G. Handel // Protemp<sup>TM</sup> 4 [Virtual Resource]. – Access Mode: URL: [http://multi-media.3m.com/mws/mediawebserver?mwsId=SSSSSufSevTsZxtUOx2Bmx\\_GevUqevTSevTSevTSeSSSSS--&fn=protemp\\_pl\\_clin\\_result.pdf](http://multi-media.3m.com/mws/mediawebserver?mwsId=SSSSSufSevTsZxtUOx2Bmx_GevUqevTSevTSevTSeSSSSS--&fn=protemp_pl_clin_result.pdf). – Title from Screen (02.04.2014).
6. *Xu Y. and Mellor B. G.* Application of acoustic emission to detect damage mechanisms of particulate filled thermoset polymeric coatings in four point bend tests // Surface and Coatings Technology. – 2011. – **205** (23–24, 25). – P. 5478–5482.
7. *Choi N.-S., Gu J.-U., and Arakawa K.* Acoustic emission characterization of the marginal disintegration of dental composite restoration // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2011. – **42** (6). – P. 604–611.
8. *Qi G.* Wavelet-based AE characterization of composite materials // NDT&E International. – 2000. – **33**. – P. 133–144.
9. *Добеши И.* Десять лекций по вейвлетам. – Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, 2001. – 464 с.
10. *Скальський В. Р., Божидарнік В. В., Станкевич О. М.* Акустико-емісійне діагностування типів макроруйнування конструкційних матеріалів. – К.: Наук. думка, 2014. – 264 с.
11. *Назарчук З. Т., Скальський В. Р.* Акустико-емісійне діагностування елементів конструкцій: наук.-техн. пос. у 3-х т. – Т. 3: Засоби та застосування методу акустичної емісії. – К.: Наук. думка, 2009. – 328 с.
12. *Пестриков В. М., Морозов Е. М.* Механика разрушения твердых тел. – С.-Пб.: Профессия, 2002. – 320 с.

Одержано 05.05.2014