



نشریه علمی پژوهشی

علوم و فناوری کامپوزیت

http://jstc.iust.ac.ir



مروری بر آخرین یافته‌ها در زمینه کامپوزیت‌های هوشمند خودترمیم‌شونده با کاربرد در دندانپزشکی

فاطمه آهانگران¹، امیرحسین نوارچیان^{2*}

1- پژوهشگر بسادکتری، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اصفهان، اصفهان

2- استاد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اصفهان، اصفهان

* صندوق پستی 81746-73441، navarchian@eng.ui.ac.ir

اطلاعات مقاله

دریافت: 97/9/29

پذیرش: 97/12/18

کلیدواژگان:

کامپوزیت دندان

ریزترک

پوسیدگی دندان

پلیمر خودترمیم‌شونده

چقرمگی شکست

چکیده

کامپوزیت‌های دندان‌دانی به دلیل داشتن ویژگی‌هایی نظیر حفظ زیبایی دندان، ماهیت غیر مهاجم و محافظه کارانه، خواص فیزیکی و مکانیکی بهبود یافته، به طور گسترده برای ترمیم دندان مورد استفاده قرار می‌گیرند. کامپوزیت‌های دندان‌دانی مستعد آسیب‌هایی نظیر ریزترک‌های ناشی از تنش‌های حرارتی و مکانیکی می‌باشند که این آسیب‌ها می‌توانند موجب تضعیف خواص این مواد شوند. تشخیص ریزترک‌ها در کامپوزیت‌های دندان‌دانی دشوار و در بسیاری از موارد غیر ممکن می‌باشد. همچنین در صورت تشخیص نمی‌توان این آسیب‌ها را به صورت درجا و با به کارگیری مواد و روش‌های مرسوم ترمیم نمود، از این رو ایجاد خاصیت خودترمیمی در کامپوزیت‌های دندان‌دانی ضرورت می‌یابد. در سال‌های اخیر ترمیم خودبخود آسیب‌هایی نظیر ترک‌خوردگی در مواد کامپوزیت دندان‌دانی بدون نیاز به مداخله بشر و جایگزینی قطعات جدید، توسعه یافته است. رایج‌ترین روش تهیه کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده دندان‌دانی، میکروکپسوله کردن عامل ترمیم در پوسته پلیمری و جاسازی میکروکپسول‌های تهیه شده در ماتریس آکریلاتی کامپوزیت دندان‌دانی می‌باشد. بررسی خاصیت خودترمیمی در این کامپوزیت‌های هوشمند دندان‌دانی با تعیین چقرمگی شکست کامپوزیت‌ها قبل و بعد از عمل ترمیم از طریق آزمون خمش شکاف تک لبه انجام می‌گیرد. در این پژوهش، مطالعاتی که تا کنون در زمینه کامپوزیت‌های دندان‌دانی هوشمند خودترمیم‌شونده انجام شده‌اند، مرور خواهد شد.

A review of recent studies on self-healing smart composites for application in dentistry

Fatemeh Ahangaran and Amir H. Navarchian*

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Isfahan, Isfahan, Iran.

* P.O.B. 81746-73441, Isfahan, Iran, navarchian@eng.ui.ac.ir

Keywords

Dental composite
Micro-crack
Dental caries
Self-healing polymer
Fracture toughness

Abstract

Dental composites are widely used for dental restorations due to features such as maintaining the beauty of the teeth, non-invasive and conservative nature, and improving the physical and mechanical properties. Dental composites are susceptible to damages such as micro-cracking caused by thermal and mechanical stresses, which can weaken the properties of these materials. In dental composites, the detection of micro-cracks is very difficult and in some cases impossible. In addition, it is not possible to repair these damages *in situ* by using conventional materials and methods. Therefore, the self-healing ability in dental composites is necessary. In recent years, the spontaneous repair of damages such as micro-cracking in dental composite materials has been developed without any type of human intervention and the replacement of new components. The most common method for the preparation of self-healing dental composites is microencapsulation of healing agent in polymeric shell and dispersion of the prepared microcapsules in the acrylate matrix of dental composite. The self-healing properties of dental composites can be investigated by determining the fracture toughness of composites before and after healing performance using single edge V-notch beam test. In the present study, the studies on self-healing smart dental composites will be reviewed.

1- مقدمه

روش‌هایی برای درمان شده است، هم چنان روش حذف مکانیکی بافت سخت²، ترمیم و جایگزینی مینای دندان به طور گسترده برای درمان پوسیدگی و بازگردانی عملکرد دندان به کار می‌روند. آمارها نشان می‌دهد حدود 50 درصد بخش‌های شکسته شده دندان با مواد ترمیم‌کننده جایگزین می‌شوند [2]. مواد ترمیم‌کننده یک عنصر کلیدی برای درمان پوسیدگی دندان می‌باشند و انتخاب آن‌ها بسیار حائز اهمیت است. اگر چه آمالگام

یکی از مشکلات اصلی دهان و دندان، پوسیدگی دندان¹ می‌باشد، به طوری که بیش از 50 درصد کودکان 6-8 سال و 80 درصد نوجوانان بالای 17 سال در معرض این بیماری هستند [1]. همچنین پوسیدگی دندان در بزرگسالان به عنوان یک بیماری در دندان‌های سالم و درمان شده، دیده می‌شود. اگر چه پیشرفت در زمینه تشخیص و درمان پوسیدگی دندان منجر به ایجاد

² Hard tissue¹ Dental caries

Please cite this article using:

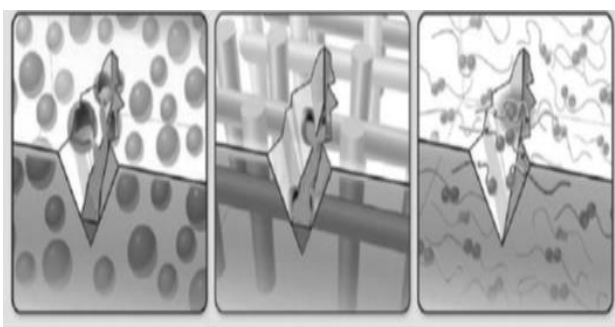
Ahangaran, F. and Navarchian, A.H., "A review of recent studies on self-healing smart composites for application in dentistry", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 6, No.6, pp. 435-450, 2019.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده نمایید:

طور هم زمان دارند [7]. خاصیت خودترمیمی موجب افزایش طول عمر مواد تولیدی می‌گردد، بدون آنکه خللی در خواص اولیه آن‌ها به وجود آید [13]. نکته مهمی که بر ضرورت انجام پژوهش در زمینه‌ی کامپوزیت‌های دندان‌ی هوشمند خودترمیم‌شونده می‌افزاید این است که این مواد جزء محصولات دانش بنیان مورد نیاز برای کاربردهای دندانپزشکی می‌باشند. از آنجا که علم دندانپزشکی در کشور ما در مسیر رشد قرار دارد، استفاده از روش‌های نوین می‌تواند گامی هر چند کوچک در مسیر اجرای اهداف طرح تحول نظام سلامت بردارد. مقاله حاضر، با مرور مبانی علمی و مطالعه مقالات متعدد، به بررسی انواع کامپوزیت‌های دندان‌ی هوشمند خودترمیم‌شونده می‌پردازد. در ادامه به اختصار مواد خودترمیم‌شونده و سازوکار خودترمیمی تشریح شده است.

2- مواد خودترمیم‌شونده

مواد خودترمیم‌شونده از نقطه نظر رویکرد در سه گروه دسته‌بندی می‌شوند: مواد خودترمیم‌شونده بر پایه جاسازی کپسول¹⁰، مواد خودترمیم‌شونده بر پایه جاسازی لوله‌های توخالی¹¹ یا شبکه آوندی¹² و مواد خودترمیم‌شونده ذاتی¹³ (شکل 1). ترمیم‌شوندگی بر پایه جاسازی کپسول و لوله‌های توخالی حاوی عوامل ترمیم از طریق رهاسازی عوامل ترمیم¹⁴ انجام می‌گیرد، در حالی که ترمیم‌شوندگی نوع سوم به صورت ذاتی انجام می‌گیرد. پلیمرهای خودترمیم‌شونده ذاتی شامل پلیمرهای دارای پیوندهای کوالانسی برگشت‌پذیر و پیوندهای غیرکوالانسی برگشت‌پذیر می‌باشند. در ترمیم‌شوندگی ذاتی همواره از یک محرک خارجی جهت فعال سازی فرآیند ترمیم استفاده می‌شود، غیر خود به‌خودی بودن این نوع ترمیم باعث می‌شود تا این روش چندان مورد علاقه پژوهشگران نباشد [13].



(a) Capsule based (b) Vascular (c) Intrinsic

Fig. 1 Approaches to self-healing include (a) capsule-based, (b) vascular, and (c) intrinsic methods [13].

شکل 1 روش‌های خود ترمیم‌شوندگی بر پایه (a) جاسازی کپسول، (b) لوله‌های توخالی یا آوندی، (c) ذاتی [13].

دندانی¹ به عنوان یک ماده مقرون به صرفه برای ترمیم دندان محسوب می‌شود، اما به دلیل سمیت جیوه موجود در ترکیب آن و نیز اهمیت حفظ زیبایی دندان، تقاضاهای روزافزونی برای جایگزینی این ماده با جایگزین‌های هم‌رنگ یا رنگ طبیعی دندان که همان طول عمر بیولوژیکی را فراهم کنند، وجود دارد. از این رو استفاده از کامپوزیت‌های پلیمری به طور گسترده در سراسر جهان به عنوان یک ماده ترمیم‌کننده برای جایگزینی آمالگام برای ترمیم آسیب‌های دندان‌ی مورد توجه قرار گرفته است [3].

کامپوزیت‌های دندان‌ی پلیمری متداول شامل یک فاز پراکنده یا تقویت‌کننده با مقاومت بالا و یک بستر آلی (ماتریس)² با مقاومت پایین‌تر می‌باشند. بستر آلی شامل یک رزین گرماسخت از نوع دی‌متاکریلات‌های آلیفاتیک و یا آروماتیک، آغازگر³ پلیمریزاسیون، شتابدهنده⁴، بازدارنده⁵ و غیره می‌باشد [4]. متداول‌ترین مونومرهای دی‌آکریلاتی مورد استفاده در کامپوزیت‌های دندان‌ی تجاری، بیس‌فنل‌آ-گلیسیسیدیل‌دی‌متاکریلات (Bis-GMA) و یورتان‌دی‌متاکریلات⁷ (UDMA) می‌باشند. ماتریس آلی پرنشده به دلیل داشتن خواص مکانیکی ضعیف، قابلیت ترمیم دندان را ندارد. به منظور بهبود خواص مکانیکی نظیر افزایش استحکام و مدول الاستیک، کاهش انقباض ناشی از پلیمر شدن، کاهش ضریب انبساط حرارتی و جذب آب توسط بافت کامپوزیت دندان‌ی، به کارگیری فاز پراکنده یا تقویت‌کننده (پرکننده معدنی) همانند کوارتز، سیلیکا کلونیدی، سیلیکا شیشه‌ای حاوی باریم، استرانسیم و زیرکونیوم نظیر شیشه باریوم بوروآلومینوسیلیکات⁸ بسیار موثر می‌باشد.

کامپوزیت‌های دندان‌ی مدرن با وجود مزایایی که دارند اما خواص مکانیکی ضعیف‌تر و در نتیجه مدت زمان سرویس‌دهی کوتاه‌تری نسبت به آمالگام دندان‌ی دارند. محققان تلاش‌های زیادی جهت بهبود خواص مکانیکی و مقاومت کامپوزیت‌های دندان‌ی در برابر شکست انجام داده‌اند [6,5]. از سوی دیگر، کامپوزیت‌های رزینی مورد استفاده به عنوان ماده پرکننده دندان مستعد آسیب‌هایی نظیر ریزترک‌های ناشی از تنش‌های حرارتی و مکانیکی (نیروهای جویدن و خرد کردن) می‌باشند که این تنش‌ها می‌توانند موجب تضعیف خواص مکانیکی آن‌ها شود.

قابلیت خودترمیمی آسیب‌ها توسط کامپوزیت، یک راه حل نوین برای ترمیم ریزترک‌ها و سایر شکستگی‌های کامپوزیت‌های دندان‌ی می‌باشد. در سال‌های اخیر ترمیم خودبخود آسیب‌ها (ریزترک‌ها) بدون نیاز به مداخله بشر از طریق پلیمرها و کامپوزیت‌های هوشمند خودترمیم‌شونده⁹، توسعه یافته است [7]. الهام‌گیری از طبیعت و سامانه‌های بیولوژیکی، سرلوحه پژوهش در زمینه تهیه کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده، قرار گرفته است. از نظر مفهومی، مواد خودترمیم‌شونده قابلیت ترمیم خود را به گونه‌ای دارند که خواص آن‌ها پس از اعمال نیرو و ایجاد آسیب بازمی‌یابی می‌شود. فرآیند ترمیم می‌تواند به صورت خودکار و یا با اعمال یک نیرو محرکه خارجی انجام شود. در برخی موارد، محرک خارجی نظیر تغییر دما [8]، تابش [9]، تغییرات pH [10]، تغییر فشار [11]، یا محرک مکانیکی (ریزترک) [12]، برای آغاز و انجام فرآیند خودترمیمی به کار گرفته می‌شود. نکته قابل توجه این است که مواد خودترمیم‌شونده قابلیت ترمیم آسیب‌های داخلی و خارجی کامپوزیت را به

⁸ Barium borosilic glass

⁹ Self-healing composite

¹⁰ Capsule based

¹¹ Hollow fibers

¹² Vascular

¹³ Intrinsic

¹⁴ Healing agents

¹ Dental amalgam

² Matrix

³ Initiator

⁴ Accelerator

⁵ Inhibitor

⁶ Bis phenol-A-glycidyl dimethacrylate (Bis-GMA)

⁷ Urethane dimethacrylate (UDMA)

2-2- مواد خودترمیم‌شونده بر پایه الیاف توخالی و شبکه‌های آوندی
 درای^۶ و همکاران پیشگامان رویکرد مواد خودترمیم‌شونده با روش جاسازی الیاف پرشده با عوامل ترمیم، می‌باشند [18]. در روش جاسازی الیاف توخالی، پر کردن الیاف با عوامل ترمیم به روش موئینگی صورت می‌گیرد. ایجاد ترک در زمینه پلیمر موجب شکسته شدن الیاف و رهايش عوامل ترمیم به محیط آسیب‌دیده می‌شود. سپس، فرآیند پلیمر شدن عوامل ترمیم در سطح ترک منجر به بسته شدن ترک می‌گردد. به منظور غلبه بر مشکل محدودیت مقدار عامل ترمیم در روش خودترمیمی بر پایه میکروکپسول، روش شبکه‌های آوندی پرشده با عوامل ترمیم به کار می‌رود [19-21]. این روش متکی بر شبکه متمرکز سه بعدی (شبکه آوندی) برای ذخیره و توزیع عوامل ترمیم در سامانه‌های پلیمری به صورت پیوسته می‌باشد. استفاده از الیاف توخالی نسبت به کپسول‌ها دارای برتری می‌باشد؛ زیرا بعد از خالی شدن عامل ترمیم (در اثر شکستگی) الیاف می‌تواند به عنوان تقویت کننده در زمینه پلیمر عمل کند [7]. تهیه مواد خودترمیم‌شونده با روش جاسازی الیاف پرشده با عوامل ترمیم در شکل 3 نشان داده شده است [22].

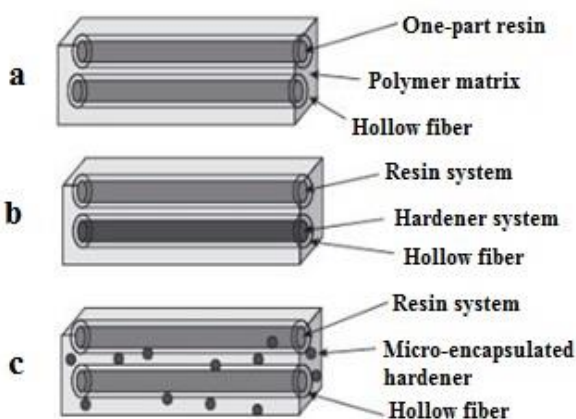


Fig. 3 Self-healing methods using hollow fibers: a) Hollow fibers containing single healing agent, b) Hollow fibers containing dual healing agents, c) Hollow fibers containing healing agent and dispersed catalyst in polymer matrix [22].

شکل 3 روش‌های خودترمیمی با استفاده از الیاف توخالی (a) الیاف توخالی حاوی عامل ترمیم تک جزئی، (b) الیاف توخالی حاوی عوامل ترمیم دوجزئی، (c) الیاف توخالی حاوی عامل ترمیم و کاتالیست پراکنده شده در بافت پلیمری [22].

2-3- مواد خودترمیم‌شونده ذاتی

سامانه‌های خودترمیم‌شونده ذاتی یا برگشت‌پذیر، سامانه‌های پلیمری هستند که می‌توانند به فرم اولیه مونومری، الیگومری و یا وضعیت قبل از ایجاد اتصالات عرضی درآیند. به طوری که این فرآیند تحت محرک خارجی (حرارت، الکتریسیته یا نور) صورت می‌گیرد [23]. در این پلیمرها عمل ترمیم از طریق بازیابی مجدد پیوندهای شیمیایی یا فیزیکی، انجام می‌شود. بنابراین، این سامانه‌ها قابلیت ترمیم خودبخودی را نشان نمی‌دهند. ترکیبات پلیمری دارای قابلیت خودترمیمی ذاتی شامل پلیمرهای دارای پیوندهای کوالانسی برگشت‌پذیر و پیوندهای غیرکوالانسی برگشت‌پذیر (یونومرها، پلیمرهای ابرمولکولی) می‌باشند.

در روش رهاسازی عامل ترمیم، عامل‌های فعال مایع مانند مونومرها، کاتالیست‌ها و سخت‌کننده‌ها^۱ درون میکروکپسول‌ها و یا الیاف توخالی ذخیره می‌شوند و سپس درون سامانه‌های پلیمری جاسازی می‌شوند. در صورت وقوع آسیب، سامانه ترمیم‌کننده ترک می‌خورد، سپس عامل ترمیم در اثر نیروی موئینگی^۲ به درون ترک‌ها رها می‌شوند و در حضور عامل‌های فعال‌ساز (کاتالیست یا سخت‌کننده)، پلیمر می‌شوند و باعث ترمیم ترک می‌گردند. نیرو محرکه‌ی اصلی فرآیند ترمیم در سامانه‌های خودترمیم‌شونده بر پایه جاسازی عوامل ترمیم کپسوله شده، رشد ترک‌ها می‌باشد. با توجه به اینکه این فرآیند نیازی به دخالت محرک خارجی ندارد و وقوع آسیب دیدگی (ترک) موجب انجام عمل ترمیم می‌شود، این نوع ترمیم را ترمیم خودبخودی می‌نامند. لازم به ذکر است پس از رها شدن عوامل ترمیم، ریزترک‌های ایجاد شده ترمیم می‌شوند و اجازه رشد و ایجاد ترک‌های بزرگ (که می‌تواند موجب شکست قطعه گردد) از آنها گرفته می‌شود [7]. در ادامه انواع سامانه‌های خودترمیم‌شونده بر پایه روش‌های کپسوله کردن عوامل ترمیم، به اختصار تشریح می‌گردند.

2-1- مواد خودترمیم‌شونده بر پایه کپسوله کردن عوامل ترمیم

میکروکپسوله کردن^۳، فرآیند محصور کردن ذراتی با اندازه میکرون از جامدات، قطرات مایعات یا گازها در یک پوسته بی‌اثر می‌باشد، به طوری که مواد از محیط‌های خارجی جدا می‌شوند [13]. محصول نهایی فرآیند میکروکپسوله کردن، میکروکپسول نامیده می‌شود. میکروکپسول‌ها شامل دو بخش هسته و پوسته می‌باشند که ممکن است اشکال کروی یا نامنظم داشته باشند. میکروکپسول‌های حاوی عوامل ترمیم یا کاتالیست، برای تهیه کامپوزیت‌ها یا پوشش‌های پلیمری خودترمیم‌شونده به کار می‌روند [14, 15]. عمل ترمیم با روش جاسازی عوامل ترمیم کپسوله شده به سه روش الف) سامانه کپسول-کاتالیست^۴، ب) سامانه دو کپسولی^۵ و ج) سامانه تک کپسولی^۶ انجام می‌شود [16]. در تمام روش‌های ذکر شده عامل ترمیم به صورت جداگانه درون کپسول‌ها ذخیره می‌شود و هنگامی که ریزترک به درون میکروکپسول می‌رسد عامل ترمیم از درون کپسول رها شده و عمل ترمیم انجام می‌شود. در شکل 2، شمایی از سه روش خودترمیمی بر اساس سامانه‌های کپسولی نمایش داده شده است [17].

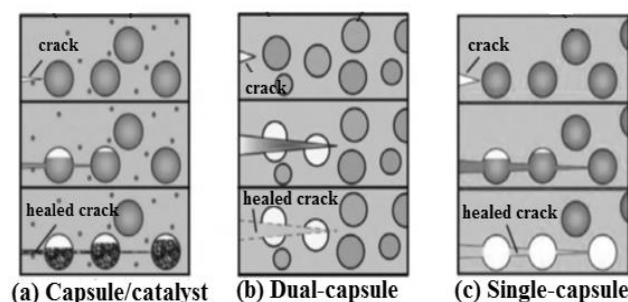


Fig. 2 Self-healing methods based on a) capsule-catalyst, b) dual-capsule, c) single-capsule [17].

شکل 2 شمایی از سه روش ترمیم بر اساس رهاسازی عامل ترمیم محفوظ شده در کپسول (a) روش کپسول-کاتالیست (b) روش دو کپسولی (c) روش تک کپسولی [17].

⁵ Dual-capsule

⁶ Single-capsule

⁷ Dry

¹ Hardener

² Capillary

³ Microencapsulation

⁴ Capsule/catalyst

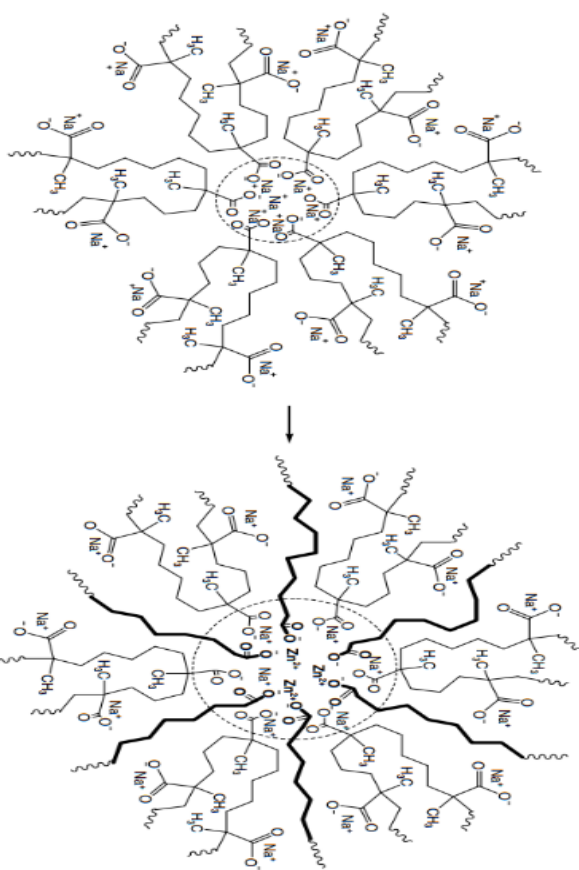


Fig. 5 Self-healing process in Ionomer system [25].
شکل 5 فرآیند خودترمیمی در سامانه‌های یونومری [25].

همچنین در برخی ترکیبات خودترمیم‌شونده برهم‌کنش‌های غیرکوالانسی می‌توانند به طور برگشت‌پذیر شکسته و مجدداً تحت تعادل ترمودینامیکی تشکیل شوند، این طبقه خاص از مواد ابرمولکول نامیده می‌شوند. انواع مختلفی از نیروهای تجمعی مانند برهم‌کنش‌های فلز-لیگاند [26]، برهم‌کنش π - π [27]، برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک و پیوند هیدروژن [28]، برای طراحی پلیمرهای ابرمولکولی مورد استفاده می‌گیرند.

2-4 عوامل موثر بر فرآیند خودترمیمی با روش کپسوله کردن عوامل ترمیم در روش خودترمیمی بر اساس جاسازی کپسول‌های حاوی عوامل ترمیم در زمینه پلیمری، عامل ترمیم‌کننده بایستی مایعی با گرانی پایین و دارای پایداری حرارتی مناسب، فعالیت شیمیایی بالا، خواص فیزیکی مناسب و طول عمر کافی باشد تا بتواند در زمان مناسب در محیط ترک با کاتالیزور (عامل پخت) به سرعت واکنش دهد و فرآیند ترمیم به خوبی انجام گیرد. عوامل ترمیم‌کننده مختلفی را می‌توان جهت ترمیم آسیب‌های پلیمری، کپسوله نمود. ترکیباتی نظیر دی‌سیکلوپنتادیان، رزین‌های اپوکسی، پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان و حلال‌های آپروتیک قطبی مانند دی‌متیل‌سولفوکساید، دی‌متیل‌فرامید، دی‌متیل‌استامید و... به عنوان عامل ترمیم، کپسوله می‌شوند [29-33]. همچنین پوسته کپسول‌های مورد استفاده معمولاً از جنس اوره-فرمالدهید، ملامین-فرمالدهید، ملامین-اوره-فرمالدهید، پلی‌اورتان‌ها و آکریلات‌ها می‌باشند [34-36]. به منظور تسهیل شکست طی

پلیمرهای خودترمیم‌شونده ذاتی دارای پیوندهای کوالانسی برگشت‌پذیر سازوکار ترمیم را بر اساس واکنش‌های دیلز-آلدر¹ و برگشت آن² انجام می‌دهند. در این پلیمرها میکروتُرک‌ها از طریق حرارت دادن رزین و افزایش تحرک و نفوذ زنجیر پلیمر در امتداد سطح ترک قابل ترمیم می‌باشند، به طوری که حرارت دادن تحرک کافی را در ساختارهای پلیمری برای کنارهم قرار دادن گروه‌های فوران و مالیمید قطع‌شده، فراهم می‌کند (شکل 4-الف). بنابراین فراهم کردن حرارت خارجی سرعت ترمیم را در این سامانه‌ها افزایش می‌دهد. پس از خنک نمودن، پلیمر تمامیت ساختاری خود را دوباره به دست می‌آورد و پیوندهای DA دوباره تشکیل می‌شوند و زنجیرها دوباره اتصال عرضی می‌یابند (شکل 4-ب) [24].

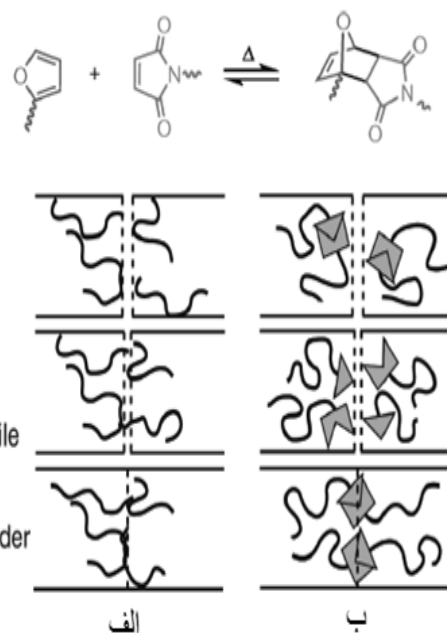


Fig. 4 Thermal and chemical healing in polymer [24].
شکل 4 ترمیم حرارتی و (ب) ترمیم شیمیایی در پلیمر [24].

یونومرها گروه ویژه‌ای از مواد پلیمری با بخش‌های یونی هستند که می‌توانند خوشه‌های یونی را به عنوان اتصالات برگشت‌پذیر غیرکوالانسی تشکیل دهند. این خوشه‌ها می‌توانند توسط محرک‌های خارجی مانند دما یا امواج ماوراء بنفش فعال شوند. تشکیل خوشه‌های یونی برگشت‌پذیر موجب فراهم شدن نواحی ترمیم‌کننده چندگانه می‌شود. محتوی یون در پلیمرهای یونومری یا یونومرها در گستره وسیعی متغیر است، اما در حالت کلی محتوی یون حداکثر 15 درصد می‌باشد. شکل 5، یک نوع سامانه خودترمیم‌شونده یونومری را نشان می‌دهد [25].

² Retro Diels-Alder (RDA)

¹ Diels-Alder (DA)

آمیز کامپوزیت دندان می‌شود و به همین دلیل طول عمر خدمات‌دهی آن‌ها به‌طور قابل توجهی کاهش می‌یابد [37]. از سوی دیگر، مواد ترمیم‌کننده دیگر نظیر آمالگام به دلیل دارا بودن فلز سمی جیوه و فراهم نکردن زیبایی ظاهری دندان پس از عمل ترمیم، تمایل مصرف‌کنندگان را برای کارگیری این مواد بسیار کاهش داده است. همچنین از دیگر معایب استفاده از آمالگام عدم چسبندگی این ماده به دندان آسیب‌دیده می‌باشد. از این رو به کارگیری این ماده جهت پر کردن دندان نیازمند تراشیدن بیش از حد دندان جهت ایجاد گیره‌هایی برای نگه داشتن آمالگام می‌باشد. آمارها نشان می‌دهند 70-50 درصد فرآیند ترمیم مربوط به جایگزینی کامپوزیت‌های دندان شکسته شده می‌باشد، از این رو جایگزینی کامپوزیت دندان با مالای فراوانی در دندانپزشکی به همراه دارد [54]. در پژوهش‌های گذشته تلاش‌های فراوانی به منظور بهبود مقاومت کامپوزیت‌های دندان در برابر شکست انجام شده است. پژوهش‌های انجام شده شامل بهینه کردن مقدار پرکننده معدنی، کاهش مقیاس اندازه ذرات پرکننده به نانومتر، افزودن پرکننده‌های مختلف نظیر ویسکر و نانولوله‌ها، و بهینه کردن واکنش پلیمر شدن بافت کامپوزیت می‌باشند [38-41]. در نتیجه پژوهش‌های انجام شده کامپوزیت‌های دندان با عملکرد مکانیکی بهتر و طول عمر بیشتر به ارمغان آوردند. با این حال، کامپوزیت‌های دندان به ویژه در موقعیت‌هایی که متحمل نیروهای بالا می‌شوند، شکننده و مستعد شکستگی می‌باشند. از این رو یافتن راه‌حلی به منظور ترمیم خودکار ترک‌ها بلافاصله بعد از ایجاد آن‌ها در کامپوزیت‌های دندان، بسیار مورد نیاز و حائز اهمیت می‌باشد. به دنبال پژوهش‌ها و تلاش‌های زیادی که در این زمینه انجام شده است، این مهم با ساخت کامپوزیت‌های دندان هوشمند خودترمیم‌شونده عملی می‌گردد. نکته مهم دیگری که بر ضرورت انجام پژوهش در زمینه کامپوزیت‌های دندان هوشمند خودترمیم‌شونده می‌افزاید این است که این مواد جزء محصولات دانش بنیان مورد نیاز برای کاربردهای دندانپزشکی می‌باشند. همچنین در کشور ما یکی از مهمترین اهداف اجرای طرح تحول نظام سلامت، ارائه خدمات دندانپزشکی از طریق طرح سلامت دهان و دندان می‌باشد. مهم‌ترین مبنای طرح سلامت دهان و دندان، پیشگیری از پوسیدگی و ترمیم پوسیدگی دندان‌ها می‌باشد زیرا هزینه مرحله پیشگیری بسیار کمتر از درمان می‌باشد. تهیه کامپوزیت‌های دندان هوشمند خودترمیم‌شونده با افزایش طول عمر و کاهش هزینه‌های ترمیم (درمان) کامپوزیت‌های دندان آسیب‌دیده، می‌تواند گامی هر چند کوچک در مسیر توسعه و انجام طرح سلامت دهان و دندان بردارد.

3-1- سازوکار خودترمیمی^۲ در کامپوزیت هوشمند دندان خودترمیم‌شونده
سازوکار خودترمیمی در کامپوزیت‌های دندان خودترمیم‌شونده در پژوهش‌های انجام شده بر اساس روش کپسول-کاتالیست گزارش شده است [2, 42, 43]. در این سازوکار عامل ترمیم‌کننده نظیر تری‌اتیلن گلیکول دی-متاکریلات³ (TEGDMA) و دی‌سیکلوپنتادین⁴ (DCPD) درون پوسته پلیمری (پلی‌اوره‌فرمالدهید، PUF) یا معدنی (سیلیکا) کپسوله می‌شوند و سپس در بستر کامپوزیت آکریلاتی پراکنده می‌گردند. همچنین عوامل فعال‌کننده نظیر آغازگر یا کاتالیست جهت انجام واکنش پلیمر شدن عامل ترمیم در بستر کامپوزیت پراکنده می‌گردد. وقوع ترک در بستر کامپوزیت

فرآیند ترمیم، پوسته کپسول‌ها باید از پایداری گرمایی بالا و خواص مکانیکی مناسب برخوردار باشند. علاوه بر این، کاتالیزور یا عامل پخت باید از پایداری گرمایی بالا و انحلال پذیری مناسبی در عامل ترمیم برخوردار باشد [13]. در جدول 1، عوامل مهم و موثر در ساخت و بهبود عملکرد خودترمیمی مواد پلیمری تهیه شده بر پایه میکروکپسول‌ها، ارائه شده است [7].

Table 1 Important factors for developing microencapsule-based self-healing materials [7].

جدول 1 عوامل مهم جهت تولید بهینه مواد خودترمیم‌شونده با استفاده از میکروکپسول‌ها [7].

| عامل موثر | ویژگی‌ها |
|---------------------|--|
| میکروکپسول | <ul style="list-style-type: none"> عدم واکنش شیمیایی بین پوسته و عامل ترمیم سازگاری پوسته کپسول با زمینه کامپوزیت استحکام مکانیکی مناسب پوسته توزیع مناسب میکروکپسول جهت مجاورت بهتر عامل ترمیم با عامل پخت چسبندگی قوی بین ماتریس پلیمری و دیواره پوسته کپسول جهت بهبود شکست پوسته |
| مونومر | <ul style="list-style-type: none"> گرانروی پایین: جهت تسهیل جریان پذیری عامل ترمیم درون ترک در اثر موئینگی فراریت پایین: جهت تامین زمان کافی پلیمر شدن |
| پلیمر شدن | <ul style="list-style-type: none"> سریع بودن واکنش جمع شدگی^۱ پایین پس از پلیمری شدن و یا پخت پلیمر شدن در دمای محیط |
| کاتالیست | <ul style="list-style-type: none"> قابلیت حل در بافت پلیمری عدم کلوخه‌ای شدن در بافت پلیمر |
| ترمیم‌شوندگی | <ul style="list-style-type: none"> سریع چندمرتب‌هایی |

3- خاصیت خودترمیمی در کامپوزیت‌های دندان

کامپوزیت‌ها و مواد ترمیم‌کننده دندان کاربردهای مهم و متنوعی از جمله مواد ترمیم‌کننده، سیمان پروتزهای تک یا چند دندان، سیمان تجهیزات ارتودنسی، پوشش‌دهی دندان، هسته‌ها و ساختارها، کانال ریشه و ترمیم‌های موقت دندان، دارند [4]. کامپوزیت‌ها دندان دارای دوام و پایداری محدودی می‌باشند و نیمی از این مواد در کمتر از 10 سال پس از کاربرد دچار آسیب‌هایی نظیر ترک خوردگی و شکست می‌شوند. ریزترک‌های ناشی از خستگی حرارتی و مکانیکی یک مشکل دیرینه برای کامپوزیت رزینی دندان می‌باشد. تشخیص ریزترک‌ها در کامپوزیت‌های دندان و ترمیم دستی آن‌ها، بسیار دشوار و در بسیاری از موارد تقریباً غیرممکن می‌باشد. همچنین در صورتی که ریزترک‌ها ترمیم نشوند، این آسیب‌دیدگی منجر به شکست فاجعه

⁴ Dicyclopentadiene (DCPD)

⁵ Poly(urea formaldehyde) (PUF)

¹ Shrinkage

² Self-healing mechanism

³ Triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA)

بدست آمده از n واحد مونومر می‌باشند. در مرحله پایان نیز پلیمر حاصل شده با علامت D_n نشان داده شده است. مطالعات نشان می‌دهند واکنش هموپلیمر شدن مونومرهای دی‌آکریلاتی نظیر TEGDMA نسبت به مونومرهای آکریلاتی نظیر متیل متاکریلات، پلیمرهای پیوند عرضی شده^۷ محکم و با دوام‌تری ایجاد می‌کنند [46]. همچنین واکنش هموپلیمر شدن مونومر TEGDMA (درصد تبدیل واکنش هموپلیمر شدن: 70 درصد) نسبت به واکنش هموپلیمر شدن مونومرهای دی‌آکریلاتی دیگر نظیر Bis-GMA (درصد تبدیل واکنش هموپلیمر شدن: 27 درصد) و UDMA (درصد تبدیل واکنش هموپلیمر شدن: 40 درصد)، دارای سرعت و درصد تبدیل بسیار بالاتری در دمای 37°C می‌باشد [47,44]. از این رو، علاوه بر ویسکوزیته و سمیت بسیار پایین این مونومر (TEGDMA)، سرعت و درصد تبدیل بالای آن در ایجاد پلیمر پیوند عرضی شده را می‌توان از دیگر مزایای این ترکیب در فرآیند ترمیم کامپوزیت‌های دندان‌دانی بیان نمود.

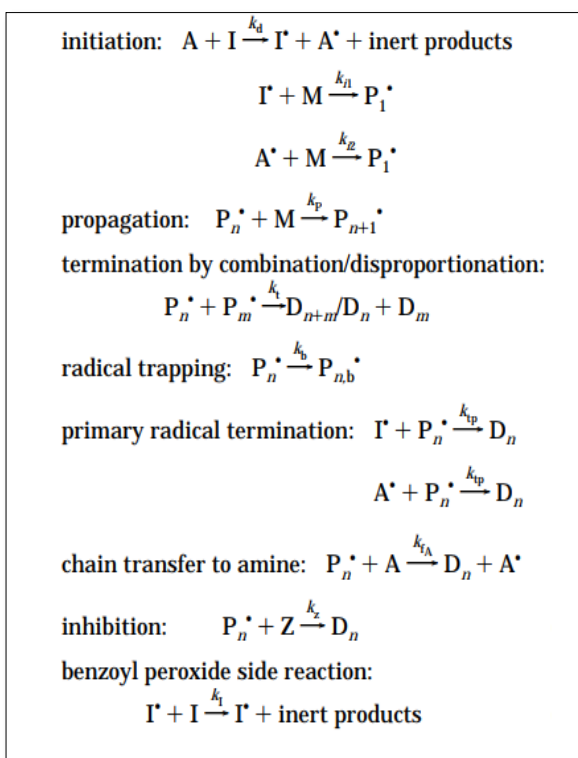


Fig. 7 Free radical polymerization mechanism of TEGDMA in healing process of dental composites [43].

شکل 7 سازوکار پلیمر شدن رادیکال آزاد مونومر TEGDMA در فرآیند ترمیم کامپوزیت دندان‌دانی [43].

3-3- بازده خودترمیمی در کامپوزیت‌های دندان‌دانی هوشمند خودترمیم‌شونده در طراحی پلیمرهای خودترمیم‌شونده، تلاش‌های بسیاری جهت ارائه یک هندسه مناسب برای ارزیابی خاصیت ترمیم‌شوندگی نمونه‌های آزمایشگاهی در شرایط شکست شبه استاتیک و دینامیک، انجام شده است. به منظور ارزیابی عملکرد ترمیم یا بازده ترمیم شونده^۸ محققان روابط متفاوتی پیشنهاد کرده‌اند. به طور کلی بازده ترمیم‌شوندگی بر حسب هر مشخصه‌ای

باعث شکسته شدن کپسول‌های حاوی عامل ترمیم و رهایش مونومرها در داخل ترک می‌گردد. پس از تماس مونومر با آغازگر یا کاتالیست موجود در بستر کامپوزیت، فرآیند پلیمر شدن به سرعت آغاز می‌گردد و ترک‌های به وجود آمده توسط عامل ترمیم پلیمر شده پر می‌شوند و به این ترتیب بستر کامپوزیت پلیمری دندان‌دانی ترمیم می‌گردد (شکل 6) [44].

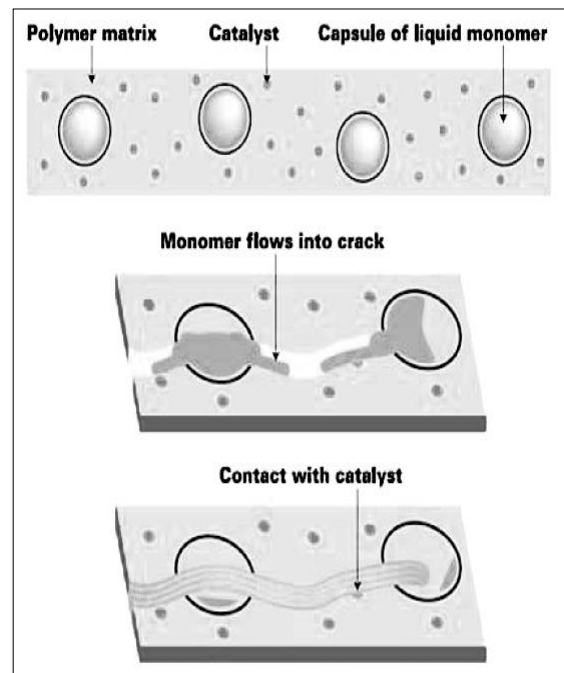


Fig. 6 Mechanism of healing in self-healing dental composites using capsule-catalyst method [42].

شکل 6 سازوکار ترمیم به روش کپسول-کاتالیست در کامپوزیت‌های دندان‌دانی خودترمیم‌شونده [42].

2-3- سازوکار واکنش پلیمر شدن عامل ترمیم

در روش خودترمیمی از طریق جاسازی کپسول‌های حاوی عامل ترمیم در بستر کامپوزیت، عامل ترمیم‌کننده بایستی مایع با گرانیوی پایین باشد تا بتواند در زمان مناسب در داخل ترک با آغازگر (یا کاتالیست) به سرعت واکنش دهد. عامل ترمیم TEGDMA به دلیل داشتن ویژگی‌هایی نظیر ویسکوزیته پایین (10 mPa.s)، سمیت کم و سازگاری زیستی^۱ مناسب با محیط دهان و دندان به طور چشم‌گیری در تهیه کامپوزیت‌های دندان‌دانی خودترمیم‌شونده مورد توجه قرار گرفته است. مونومر TEGDMA در حضور کاتالیست بنزوئیل پراکسید^۲ (BPO) در حضور شتابدهنده آمین نوع سوم بر اساس سازوکار پلیمر شدن رادیکال آزاد^۳، آسیب (ترک) موجود در بستر کامپوزیت دندان‌دانی را ترمیم می‌کند. این سازوکار شامل سه مرحله اصلی آغاز^۴، انتشار^۵ و پایان^۶ می‌باشد، شکل 7، سازوکار پلیمر شدن رادیکال آزاد را نشان می‌دهد [45]. در مرحله آغاز، علائم I^* ، A^* و I به ترتیب بیانگر شتابدهنده آمینی و کاتالیست بنزوئیل پراکسید و رادیکال‌های حاصل برهمکنش این دو گونه می‌باشند. M و P_n^* به ترتیب بیانگر مونومر TEGDMA و ماکرورادیکال

⁵ Propagation
⁶ Termination
⁷ Cross-linked polymers
⁸ Healing efficiency

¹ Biocompatibility
² Benzoyl peroxide (BPO)
³ Free radical polymerization
⁴ Initiation

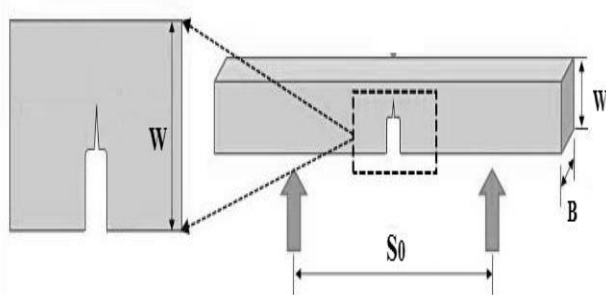


Fig. 8 SEVNB geometry for self-fixing dental composites ($W=4\text{mm}$, $B=3\text{mm}$, $S_0=20\text{m}$) [51].

شکل 8 هندسه SEVNB برای تهیه کامپوزیت‌های دندانی خودترمیم‌شونده (mm) $W=4$, $B=3$ mm, $S_0=20$ mm [51].

4- مروری بر پژوهش‌های انجام شده در زمینه کامپوزیت‌های دندانی خودترمیم‌شونده

و تزیبرگر⁶ و همکاران در سال 2010، کامپوزیت‌های دندانی خودترمیم‌شونده حاوی 5 درصد وزنی از میکروکپسول‌های پلی‌اوره فرمالدهید/دی‌سیکلو پنتادیان⁸ (DCPD/PUF) و 2 درصد وزنی کاتالیست گراب⁹، را تهیه کردند. در این مطالعه بافت کامپوزیت دندانی با روش پخت نوری¹⁰ و با استفاده از 45 درصد وزنی از مونومرهای (1:1:1) Bis-GMA: UDMA: TEGDMA و 55 درصد وزنی عامل پرکننده شیشه در حضور آغازگر نوری تهیه شد. ارزیابی بازده ترمیم‌شوندگی از طریق آزمون شکست و با تهیه نمونه‌های کامپوزیتی با هندسه شکاف تک لبه انجام شد و بازده ترمیم پس از 7 روز حدود 57 درصد گزارش شد. در این مطالعه مشاهده شد کاهش خواص مکانیکی کامپوزیت‌های دندانی در مقایسه با نمونه شاهد به دلیل عدم برهمکنش پوسته کپسول و بافت کامپوزیت دندانی می‌باشد [2].

دن¹¹ و همکاران در سال 2011، به منظور بهبود خواص مکانیکی میکروکپسول‌ها PUF از ملامین (5 درصد وزنی) برای اصلاح پوسته میکروکپسول‌های حاوی DCPD استفاده کردند. پلیمر اوره ملامین فرمالدهید به دلیل توانایی تشکیل پیوندهای عرضی دارای پیوندهایی با استحکام بالا می‌باشد. به منظور بهبود خواص میکروکپسول‌ها به ویژه چسبندگی آن‌ها به بافت کامپوزیت دندانی، میکروکپسول‌های پلی‌اوره ملامین فرمالدهید تهیه شدند. میکروکپسول‌های حاوی DCPD با متوسط اندازه 300-50 μm گزارش شدند. نتایج نشان داد زبری سطح میکروکپسول‌های تهیه شده موجب افزایش چسبندگی و برهمکنش بین پوسته کپسول و بافت آکریلاتی کامپوزیت دندانی می‌گردد (شکل 9). کامپوزیت‌های دندانی با بافت (3:7) Bis-GMA: TEGDMA حاوی 3 و 6 درصد وزنی میکروکپسول‌های حاوی DCPD با روش پخت نوری تهیه شدند [42].

از کامپوزیت قبل و پس از عمل ترمیم، به صورت رابطه (1) تعریف می‌شود [48].

$$(1) \quad \frac{\text{مقدار خاصیت پس از عمل ترمیم}}{\text{مقدار خاصیت اولیه}} \times 100 = \% \text{ بازده ترمیم شوندگی}$$

در شرایط شبه استاتیک، بازده ترمیم به صورت تابعی از بازیابی چقرمگی شکست کامپوزیت تعریف شده است [50,49]. چقرمگی شکست، مقاومت یک ماده دارای ترک در مقابل رشد ترک و در نهایت شکست، را نشان می‌دهد. بر اساس رابطه (2)، چقرمگی شکست تابعی از بیشترین نیروی لازم برای شکست نمونه (P_c) می‌باشد. α ، ضریب هندسه برای ترک با طولی در گستره 20-40 mm می‌باشد که به طور تجربی در پژوهشی توسط براون و همکاران محاسبه شده است [48].

$$(2) \quad K_{IC} = \alpha \times P_c, \quad \alpha = 11.2 \times 10^3 m^{-3/2}$$

$$(3) \quad \eta = \frac{K_{ICHealed}}{K_{ICVirgin}} \times 100 = \frac{P_{CHealed}}{P_{CVirgin}} \times 100$$

از این رو ارزیابی بازده ترمیم‌شوندگی (η) به صورت نسبت چقرمگی شکست نمونه‌های پلیمری قبل و بعد از عمل ترمیم‌شوندگی، طبق رابطه (3) بیان شده است [29]. در رابطه فوق $K_{ICHealed}$ و $K_{ICVirgin}$ به ترتیب چقرمگی شکست نمونه اولیه و نمونه ترمیم‌شده می‌باشند. همچنین $P_{CHealed}$ و $P_{CVirgin}$ به ترتیب بیشینه نیروی شکست در نمودار نیرو-جابجایی در تست شکست نمونه اولیه و نمونه ترمیم شده می‌باشند. در مطالعات گذشته گزارش شده است که نمونه‌های کامپوزیت خودترمیم‌شونده اپوکسی در آزمون شکست اولیه (قبل از عمل ترمیم) دارای رفتار شکست خطی (شکست ترد¹) می‌باشند، اما نمونه ترمیم‌شده در آزمون شکست رفتار شکست چند مرحله‌ای از خود نشان می‌دهد. بنابراین به دلیل نملیان شدن چند پیک در نمودار نیرو-جابجایی نمونه ترمیم شده، میانگین مقدار تمام پیک‌ها در محاسبه بازده ترمیم به کار می‌روند (رابطه (4)) [52,51].

$$(4) \quad \eta = \frac{p_{Average}^{Healed}}{p_{Average}^{Virgin}} \times 100$$

پژوهشگران چهارهندسه متداول نظیر هندسه پایه دوسر مخروطی² (TDCB)، کشش فشرده³ (CT)، کشش شکاف تک لبه⁴ (SENT) و خمش شکاف تک لبه⁵ (SEVNB) را برای ارزیابی چقرمگی شکست و تعیین بازده ترمیم‌شوندگی کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده پیشنهاد کرده‌اند. در این میان هندسه SEVNB جهت ارزیابی چقرمگی شکست و بازده ترمیم‌شوندگی کامپوزیت دندانی خودترمیم‌شونده به کار می‌رود. شکل 8، هندسه SEVNB برای تهیه کامپوزیت‌های دندانی خودترمیم‌شونده را نشان می‌دهد [53].

⁷ Poly(urea formaldehyde) (PUF)

⁸ Dicyclopentadiene (DCPD)

⁹ Grubbs' catalyst

¹⁰ Photo-cured

¹¹ Then

¹ Brittle fracture

² Taper double cantilever beam (TDCB)

³ Compact tension (CT)

⁴ Single edge notch tension (SENT)

⁵ Single edge V-notch beam (SEVNB)

⁶ Wertzberger

وو³ و همکاران در سال 2015، کامپوزیت‌های دندانی خودترمیم‌شونده حاوی میکروکپسول‌های PUF حاوی عوامل ترمیم TEGDMA/DHEPT را تهیه کردند و خواص خودترمیمی، ضدباکتری⁴ و تجدید مواد معدنی⁵ در کامپوزیت‌های تهیه شده را مورد بررسی قرار دادند. کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده حاوی 2.5، 5، 7.5، 10 درصد وزنی میکروکپسول عامل ترمیم و 0.5 درصد آغازگر بنزیل پراکساید تهیه شدند و به منظور بررسی خواص خودترمیمی آزمون SEVNB جهت تعیین چقرمگی شکست مورد استفاده قرار گرفت. بازده خودترمیمی کامپوزیت‌های دندانی تهیه شده در گستره 81-65 درصد گزارش شد (شکل 12). بررسی خواص مکانیکی نظیر مدول الاستیک⁶ و استحکام خمشی⁷ نشان داد حضور میکروکپسول‌ها تا 7.5 درصد وزنی باعث تغییرات جزئی این خواص می‌شود. بررسی خاصیت ضد باکتری کامپوزیت‌های دندانی خودترمیم‌شونده نشان می‌دهد حضور DMAHDM⁸ در این کامپوزیت‌ها موجب ایجاد خاصیت ضدباکتری می‌گردد (شکل 13). همانطور که در شکل 13-b مشاهده می‌گردد در کامپوزیت دندانی خودترمیم‌شونده بخش عمده تصویر قرمز رنگ می‌باشد، که خاصیت ضدباکتری قوی کامپوزیت تهیه شده را نشان می‌دهد. همچنین کامپوزیت‌های حاوی DMAHDM در مقایسه با کامپوزیت دندانی شاهد (فاقد DMAHDM و میکروکپسول‌های حاوی عامل ترمیم) دارای کمترین فعالیت متابولیکی و تولید لاکتیک اسید می‌باشد [54].

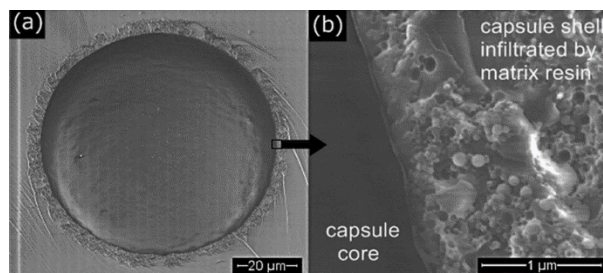


Fig. 9 SEM images of (a) melamine modified UF microcapsule, and (b) the interface of the microcapsule and the dental matrix [42].

شکل 9 تصاویر SEM (a) میکروکپسول اوره-فرمالدهید اصلاح شده با ملامین، (b) چسبندگی (فصل مشترک) پوسته میکروکپسول و بافت کامپوزیت دندانی [42].

اویانگ¹ و همکاران در سال 2011، چسب‌های خودترمیم‌شونده دندانی (جنس آن‌ها گزارش نشده است) را با استفاده از نانوکپسول‌های TEGDMA/PU با درصد وزنی 0، 3، 6، 9، 12 تهیه کردند (شکل 10). بررسی خواص چسب‌های تهیه شده نشان داد استحکام اتصال² چسب دندانی حاوی 9 درصد وزنی نانوکپسول PU حاوی عامل ترمیم به طور چشم‌گیری بالاتر از سایر چسب‌ها می‌باشد (شکل 11). همچنین حضور نانوکپسول‌های عامل ترمیم بر خواص زیست‌سازگاری چسب دندانی اثری ندارد [43].

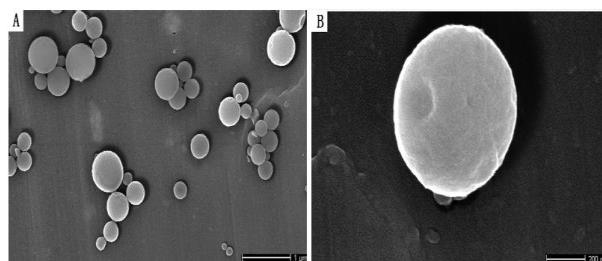


Fig. 10 SEM images of TEGDMA/PU nanocapsules [43].

شکل 10 تصاویر SEM نانوکپسول‌های TEGDMA/PU [43].

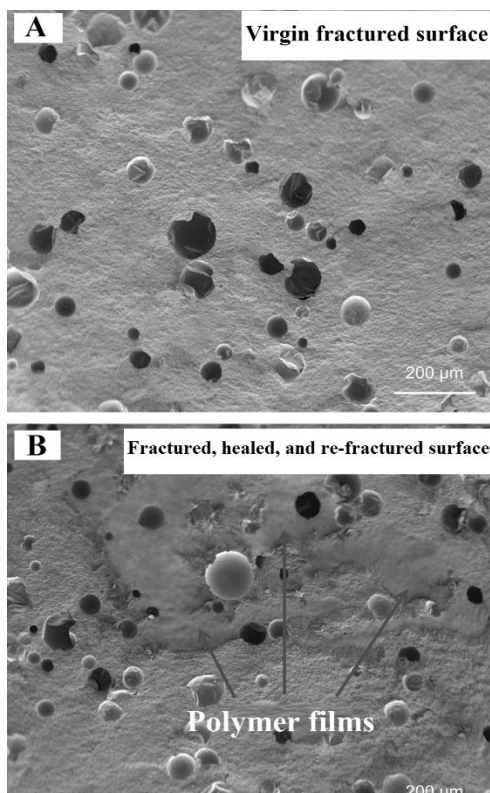


Fig. 12 SEM images of fracture surface of self-healing dental composite a) before healing, b) after healing [54].

شکل 12 تصاویر SEM مقطع شکست کامپوزیت دندانی خودترمیم‌شونده (a) قبل از ترمیم، (b) پس از ترمیم [54].

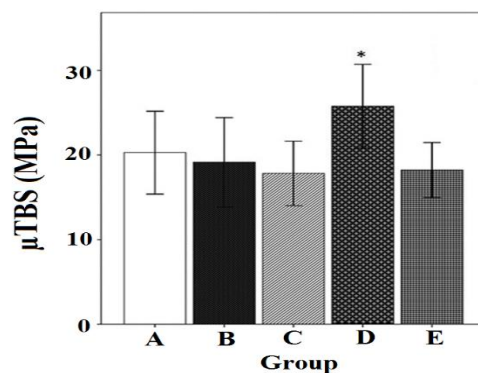


Fig. 11 Micro-tensile bond strength of self-healing dental adhesives containing a) 0%, b) 3%, c) 6%, d) 9%, e) 12% TEGDMA/PU nanocapsules [43].

شکل 11 استحکام کششی چسب‌های دندانی خودترمیم‌شونده حاوی 0% (a)، 3% (b)، 6% (c)، 9% (d)، 12% نانوکپسول‌های TEGDMA/PU [43].

⁵ Remineralizing

⁶ Elastic modulus

⁷ Flexural strength

⁸ Dimethylaminododecyl 1 methacrylate (DMAHDM)

¹ Ouyang

² Bond strength

³ Wu

⁴ Antibacterial

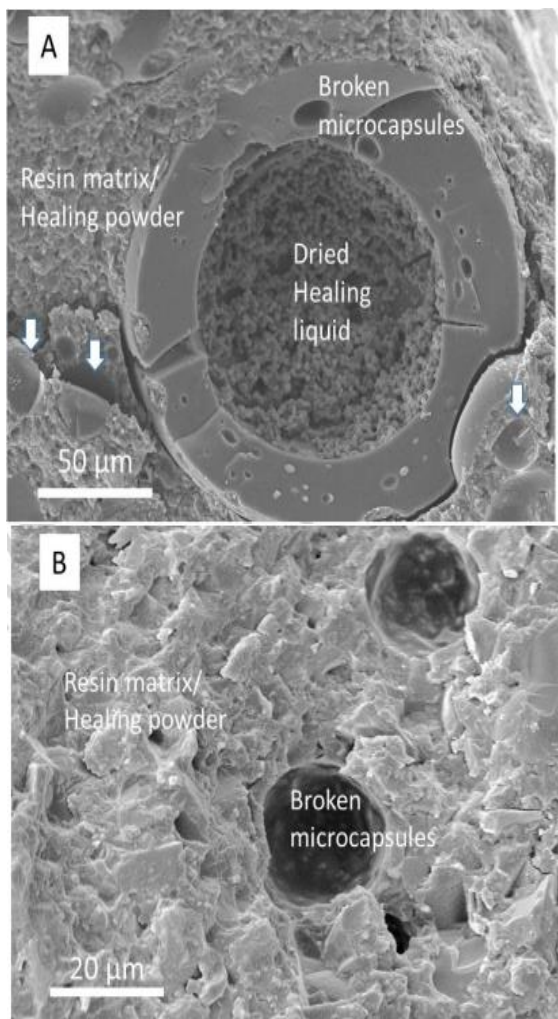


Fig. 14 SEM images of self-healing dental composite (SHDC) cross-sections. (A) SHDC with unsilanized microcapsules, (B) SHDC with silanized microcapsules [51].

شکل 14 تصاویر SEM از شکست مقطعی کامپوزیت‌های دندانی خودترمیم‌شونده حاوی: (a) میکروکپسول‌های اصلاح سطحی نشده، (b) میکروکپسول‌های اصلاح شده سطحی با عامل سیلان‌دار [51].

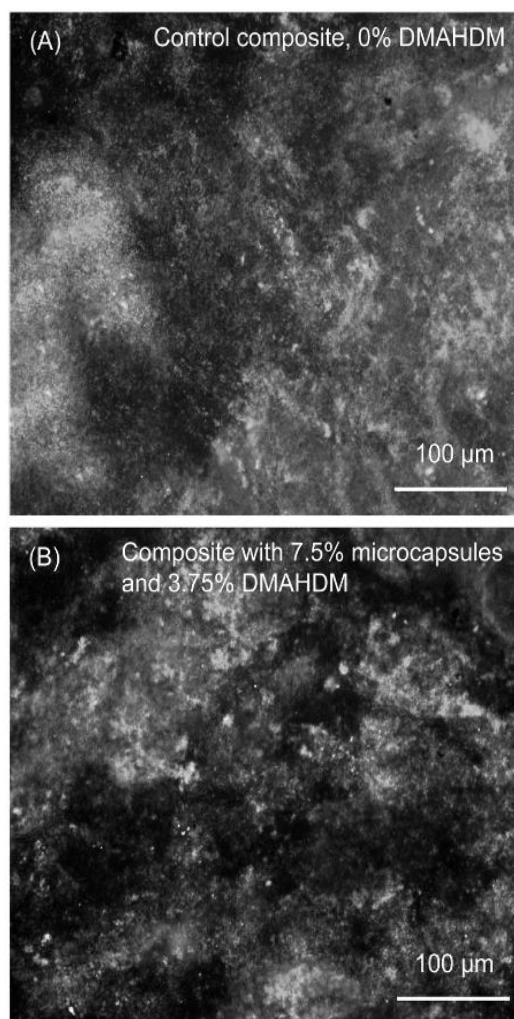


Fig. 13 (A) and (B) Representative live/dead images of dental plaque microcosm biofilms on control composite and that with DMAHDM, respectively [54].

شکل 13 رشد بیوفیلم میکروکوزم پلاک دندانی بر روی: (a) کامپوزیت دندانی شاهد، (b) کامپوزیت دندانی خودترمیم‌شونده حاوی DMAHDM [54].

وو³ و همکاران در سال 2016، کامپوزیت‌های دندانی خودترمیم‌شونده را با استفاده از میکروکپسول‌های PUF حاوی TEGDMA-DHEPT با درصد وزنی 0، 2.5، 5، 7.5، 10 تهیه کردند. بافت کامپوزیت دندانی از 30 درصد وزنی Bis-GMA:HEMA (1:1) و 70 درصد وزنی پرکننده شیشه تهیه شد. همچنین سطح ذرات پرکننده شیشه با گروه‌های عاملی سیلان‌دار اصلاح شد. در این پژوهش به منظور بررسی اثر غوطه‌ور شدن در آب بر خواص مکانیکی و عملکرد خودترمیمی کامپوزیت‌های دندانی، خواص این کامپوزیت‌ها پس از قرار گرفتن در معرض آب⁴ به مدت 6 ماه، مورد بررسی قرار گرفت. مشاهده شد که افزودن حداکثر 7.5 درصد وزنی میکروکپسول‌های عامل ترمیم به بافت کامپوزیت دندانی باعث تغییر قابل ملاحظه خواص مکانیکی نظیر مدول الاستیک و استحکام خمشی در مقایسه با کامپوزیت شاهد، نمی‌گردد (شکل 15). همچنین قرار گرفتن کامپوزیت دندانی در محیط آبی به مدت 6 ماه موجب کاهش بازده ترمیم و خواص مکانیکی کامپوزیت در مقایسه با

هوینگ¹ و همکاران در سال 2016، کامپوزیت‌های دندانی خودترمیم‌شونده حاوی 2.5، 5 و 10 درصد وزنی میکروکپسول‌های سیلیکا حاوی محلول آبی پلی‌اسید را تهیه کردند. بافت کامپوزیت از 25 درصد وزنی مونومرهای Bis-GMA:HEMA (1:1)، 70 درصد وزنی پرکننده شیشه² و 5 درصد وزنی میکروکپسول تهیه شد. به منظور ایجاد اتصالات قوی بین سطح میکروکپسول‌های عامل ترمیم و بافت متاکریلاتی و اطمینان از شکست موفق میکروکپسول‌ها، اصلاح سطح میکروکپسول‌ها با عامل سیلان‌دار انجام شد (شکل 14). بررسی تصاویر SEM نشان داد 72 درصد از میکروکپسول‌های اصلاح سطحی شده شکسته شده‌اند، این در حالی بود که 15 درصد از میکروکپسول‌های اصلاح سطحی نشده شکسته شده بودند. همچنین بررسی خواص مکانیکی نشان داد که با افزایش درصد وزنی میکروکپسول‌ها مدول الاستیک کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده نسبت به کامپوزیت شاهد، کاهش یافت [51].

³ Wu
⁴ Water-aging

¹ Huyang
² Strontium fluoroaluminasilicate glass powder

چن¹ و همکاران در سال 2017، کامپوزیت‌های دندانی خودترمیم‌شونده حاوی 10 درصد وزنی میکروکپسول PUF حاوی TEGDMA-DHEPT و 7.5 درصد وزنی عامل دفع‌کننده پروتئین² را تهیه کردند. نتایج نشان داد افزودن عامل دفع‌کننده پروتئین در کامپوزیت دندانی باعث کاهش معنادار جذب پروتئین می‌شود (شکل 17). بررسی خواص مکانیکی نظیر مدول الاستیک و استحکام خمشی نشان داد افزودن 10 درصد وزنی میکروکپسول‌های TEGDMA-DHEPT/PUF به بافت کامپوزیت دندانی موجب تغییرات معنادار خواص مکانیکی کامپوزیت نمی‌شود (شکل 18). بازده ترمیم حاصل از اندازه‌گیری چقرمگی شکست نمونه‌های کامپوزیتی حاوی میکروکپسول‌های عامل ترمیم پس از یک روز و در دمای 37 °C درجه در گستره 57-71 درصد گزارش شده است (شکل 19) [56].

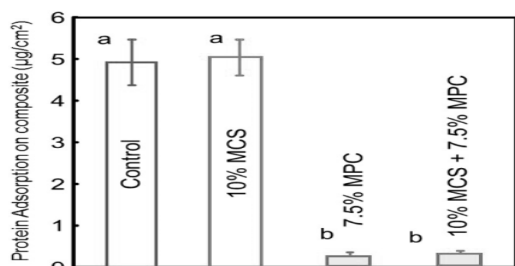


Fig. 17 Protein adsorption onto composite surfaces [56].
شکل 17 جذب پروتئین بر روی سطح کامپوزیت دندانی [56].

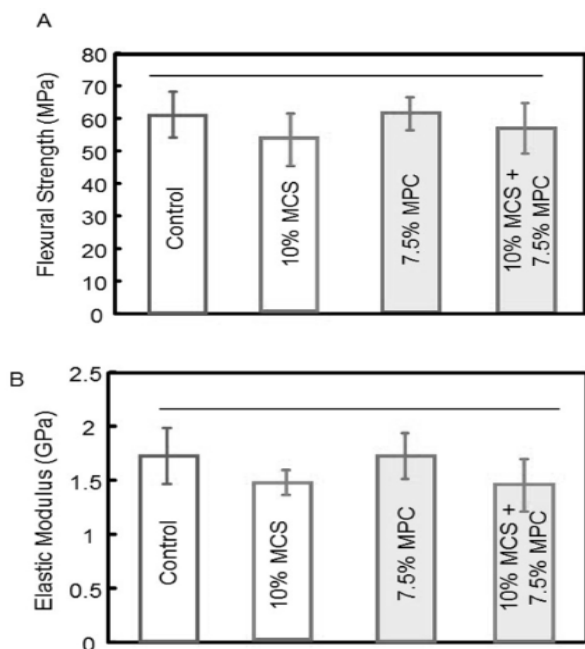


Fig. 18 (A) Flexural strength and (B) elastic modulus of self-healing dental composites [56].
شکل 18 (a) تغییرات استحکام خمشی، (b) مدول الاستیک کامپوزیت‌های دندانی [56].

قرارگیری آن در معرض آب به مدت یک روز، نمی‌گردد. مشاهدات نشان داد میکروکپسول‌های حاوی عوامل ترمیم در معرض آب تخریب نمی‌شوند، همچنین واکنش ترمیم و بازده ترمیم مشابه حالتی است که کامپوزیت دندانی در معرض هوا می‌باشد (شکل 16) [55].

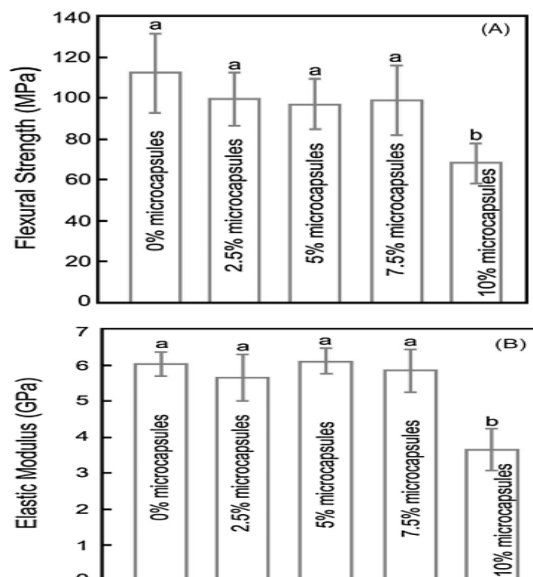


Fig. 15 (A) flexural strength and (B) elastic modulus of composite containing microcapsules at different mass fractions [55].

شکل 15 (a) تغییرات استحکام خمشی، (b) تغییرات مدول الاستیک در برابر جزء وزنی میکروکپسول‌های عامل ترمیم [55].

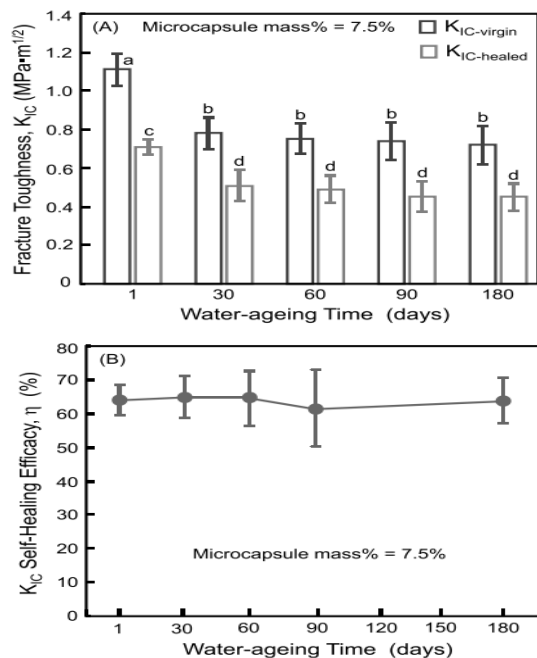


Fig. 16 (A) Virgin and healed fracture toughness, and (B) Self-healing efficiency as a function of microcapsule mass fraction [55].

شکل 16 (a) تغییرات چقرمگی شکست، (b) تغییرات بازده ترمیم در برابر زمان غوطه ور شدن کامپوزیت دندانی خودترمیم‌شونده حاوی 7.5 درصد وزنی میکروکپسول عامل ترمیم [55].

² Protein-resistant or protein-repellent

¹ Chen

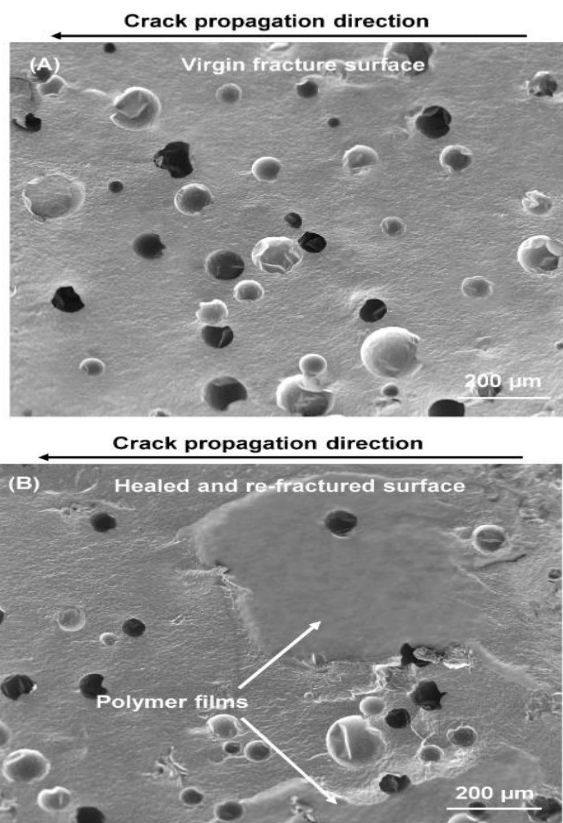


Fig. 20 (A) Virgin fracture surface of adhesive, and (B) the healed and re-fractured surface of adhesive [57].

شکل 20 مقطع شکست چسب خودترمیم‌شونده: (A) مقطع شکست اولیه، (B) مقطع شکست ثانویه پس از عمل ترمیم [57].

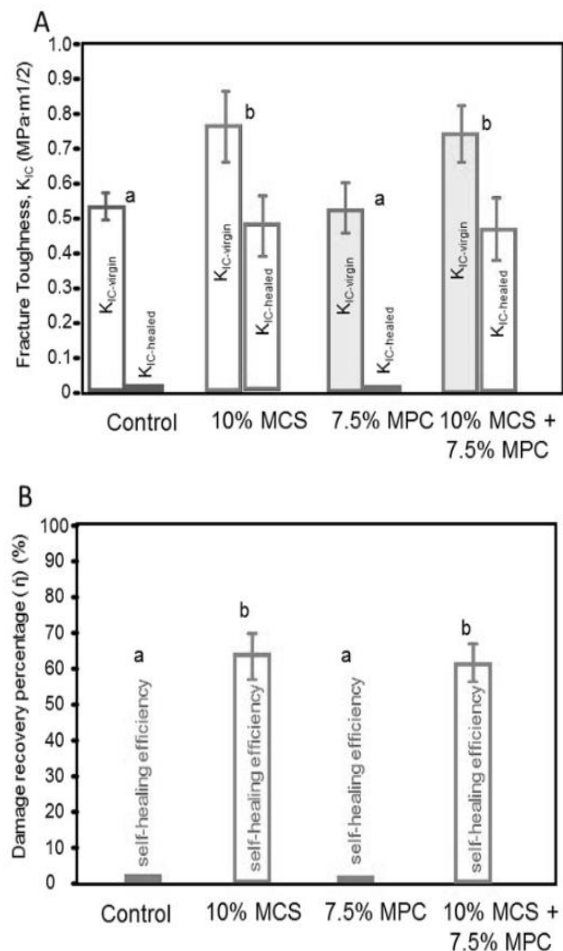


Fig. 19 (A) Fracture toughness, and (B) self-healing efficiency of control dental composite and composite containing 10% microcapsules containing MCS, composite containing protein-resistant agent MPC, and composite containing MCS microcapsule and MPC [56].

شکل 19 (a) تغییرات چقرمگی شکست، (b) بازده ترمیم، برای کامپوزیت دندان‌کنترلی، کامپوزیت دندان‌کنترلی حاوی 10 درصد میکروکپسول حاوی عامل ترمیم MCS، کامپوزیت دندان‌کنترلی حاوی عامل دفع‌کننده پروتئین MPC، و کامپوزیت دندان‌کنترلی حاوی میکروکپسول و عامل دفع‌کننده پروتئین [56].

یو¹ و همکاران در سال 2018، اولین چسب رزینی خودترمیم‌شونده دارای خواص ضدباکتری و تجدید مواد معدنی را تهیه کردند [57]. در این مطالعه اثر DMAHDM و نانوذرات آمورف کلسیم فسفات بر خواص چسب‌های خودترمیم‌شونده حاوی 7.5 درصد وزنی میکروکپسول‌های TEGDMA/PUF مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد چسب‌های خودترمیم‌شونده تهیه شده دارای سازگاری مناسبی با عاج دندان می‌باشند. همچنین این چسب‌ها قابلیت بازیابی 67 درصد چقرمگی شکست را از خود نشان دادند. شکل 20، مقطع شکست چسب پس از شکست اولیه (20A)، و مقطع شکست ثانویه پس از عمل ترمیم (20B) را نشان می‌دهد. لایه‌های پلیمر تشکیل شده پس از رهایش عامل ترمیم و انجام عمل پلیمر شدن این عامل در شکل 20B نشان داده شده‌اند. در ادامه خلاصه پژوهش‌های انجام شده در زمینه تهیه کامپوزیت‌های دندان‌کنترلی خودترمیم‌شونده در جدول 2، ارائه شده است.

¹ Yue

جدول 2 خلاصه پژوهش‌های انجام شده در زمینه کامپوزیت‌های دندانی خودترمیم‌شونده.

Table 2 Summary of studies on self-healing dental composites.

| محقق (سال) | جنس زمینه کامپوزیت | عامل ترمیم | جنس پوسته | بازده ترمیم (%) بر اساس روش SEVNB | خلاصه نتایج به دست آمده |
|------------------------|--|---------------------------------|-----------|-----------------------------------|--|
| Wertzberger (2010) [2] | TEGDMA: UDMA: Bis-GMA (1 : 1 : 1) at 45% w/w + silane glass (as filler) at 55% w/w | DCPD + Grubbs' catalyst | PUF | 57 | <ul style="list-style-type: none"> در این مطالعه تهیه کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده دندانی مورد امکان سنجی قرار گرفت. کامپوزیت‌های دندانی حاوی 5 درصد وزنی میکروکپسول‌های DCPD/PUF (متوسط اندازه 50 μm) و 2 درصد وزنی کاتالیست گراب (متوسط اندازه 200-400 nm) تهیه شدند. بازده ترمیم با روش اندازه‌گیری چقرمگی شکست پس از 7 روز 57 درصد گزارش شد. حضور میکروکپسول‌های DCPD/PUF موجب کاهش خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها در مقایسه با کامپوزیت شاهد شد. پوسته میکروکپسول‌های DCPD/PUF با ملامین اصلاح شد و کامپوزیت‌های دندانی حاوی 6 و 3 درصد وزنی میکروکپسول‌های اصلاح شده، تهیه شدند. |
| Then (2011) [42] | Bis-GMA: TEGDMA (7:3) | DCPD + Grubbs' catalyst | PUMF | ---- | <ul style="list-style-type: none"> حضور میکروکپسول‌های حاوی عامل ترمیم موجب کاهش استحکام خمشی کامپوزیت دندانی شد. سختی کامپوزیت‌های دندانی خودترمیم‌شونده نسبت به کامپوزیت دندانی شاهد تغییر معناداری نکرد. چسب‌های دندانی خودترمیم‌شونده حاوی نانوکپسول‌های TEGDMA/PU تهیه شد. |
| Ouyang (2011) [43] | ---- | TEGDMA | PU | ---- | <ul style="list-style-type: none"> بررسی خواص مکانیکی و زیست‌سازگاری این نوع چسب، قابلیت کاربرد مناسب آن را در کاربردهای دندانپزشکی تایید نمود. کامپوزیت‌های دندانی خودترمیم‌شونده حاوی میکروکپسول‌های TEGDMA+DHEPT/PUF با جزء وزنی 2.5، 5، 7.5، 10 و آغازگر پلیمر شدن عامل ترمیم (BPO) در بافت کامپوزیت، تهیه کردند. |
| Wu (2015) [54] | Bis-GMA: TEGDMA (1:1) + DMAHPM (10 wt.%) + Boroaluminosilica (35 wt.%) | TEGDMA+DHEPT (BPO as initiator) | PUF | 65-81 | <ul style="list-style-type: none"> کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده حاوی DMAHDM خواص ضدباکتری بسیار خوبی از خود نشان دادند. نانوذرات کلسیم کربنات به منظور احیاء مجدد مواد معدنی (مینا) کامپوزیت دندانی به کار گرفته شدند، رهایش یون‌های کلسیم و فسفر موجب احیای مواد معدنی کامپوزیت می‌گردد. به منظور تقویت خواص مکانیکی کامپوزیت‌های دندانی، 35 درصد پرکننده شیشه (Boroaluminosilica) به کار گرفته شد. عملکرد خودترمیمی کامپوزیت‌های دندانی بر پایه روش پلیمر شدن رادیکالی عامل ترمیم TEGDMA در حضور شتابدهنده آمین نوع سوم DHEPT و آغازگر BPO انجام شد. |
| Wu (2016) [58] | Bis-GMA: TEGDMA (1:1) | TEGDMA-DHEPT (99:1) | PUF | 65 | <ul style="list-style-type: none"> با افزایش درصد وزنی میکروکپسول‌های عامل ترمیم، خواص مکانیکی نظیر مدول الاستیک و استحکام خمشی کامپوزیت کاهش یافت. بررسی سمیت سلولی کامپوزیت‌های دندانی خودترمیم‌شونده نشان داد کامپوزیت‌ها در شرایط آزمایشگاهی شرایط خوبی دارند. بازده ترمیم کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده در دمای 37 درجه و پس از 24 ساعت با اندازه‌گیری چقرمگی شکست بررسی شد. |

ادامه جدول 2 خلاصه پژوهش‌های انجام شده در زمینه کامپوزیت‌های دندان‌ی خودترمیم‌شونده.

Table 2 (continue) Summary of studies on self-healing dental composites.

| محقق (سال) | جنس زمینه کامپوزیت | عامل ترمیم | جنس پوسته | بازده ترمیم (%) بر اساس روش SEVNB | خلاصه نتایج به دست آمده |
|--------------------|---|---------------------------------|-----------|--------------------------------------|---|
| Huyang (2016) [51] | Bis-GMA+HEMA (1:1) | an aqueous solution of polyacid | Silica | 35 | <ul style="list-style-type: none"> کامپوزیت‌های دندان‌ی خودترمیم‌شونده حاوی 5 درصد وزنی میکروکپسول دارای مدول الاستیک و چقرمگی شکست بهینه می‌باشند. اصلاح سطح میکروکپسول‌های حاوی عامل ترمیم با عامل سیلان‌دار جهت بهبود چسبندگی میکروکپسول‌ها به بافت کامپوزیت و شکست موفق آن‌ها، انجام شد. |
| Wu (2016) [55] | Bis-GMA: HEMA (1:1) (30 wt.%) + barium Boroaluminosilicate (as glass filler, 70 wt.%) | TEGDMA-DHEPT (99:1) | | 64-77 | <ul style="list-style-type: none"> بازده ترمیم برای کامپوزیت‌های دندان‌ی حاوی 10 درصد وزنی میکروکپسول پس از 4 روز، 35 درصد گزارش شد. در این مطالعه اثر مدت زمان قرارگیری کامپوزیت دندان‌ی خودترمیم‌شونده بر بازده ترمیم، واکنش ترمیم و خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد ویژگی‌های یاد شده با قرارگیری در محیط آبی به مدت 6 ماه در مقایسه با زمان یک روز و قرارگیری در معرض هوا تغییر قابل ملاحظه‌ای نخواهند کرد. |
| Chen (2017) [56] | Bis-GMA: HEMA (1:1) + barium Boroaluminosilicate (as glass filler) + MPC (7.5%) | TEGDMA-DHEPT (99:1) | PUF | 57-71 | <ul style="list-style-type: none"> افزودن عامل دفع‌کننده پروتئین (MPC) در کامپوزیت دندان‌ی باعث کاهش معنادار جذب پروتئین می‌شود. افزودن 10 درصد میکروکپسول‌های TEGDMA- DHEPT/PUF به بافت کامپوزیت دندان‌ی موجب تغییرات معنادار خواص مکانیکی کامپوزیت نمی‌شود. |
| Wu (2017) [59] | Bis-GMA: HEMA (1:1) (30 wt.%) + Barium Boroaluminosilicate (as glass filler, 70 wt.%) | TEGDMA-DHEPT (99:1) | PUF | 68-77 | <ul style="list-style-type: none"> کامپوزیت‌های دندان‌ی خودترمیم‌شونده حاوی 0، 2.5، 5، 7.5، 8.5، 9.5، 10 درصد وزنی میکروکپسول‌های TEGDMA- DHEPT/PUF تهیه شد. نتایج نشان داد افزودن 7.5 درصد میکروکپسول‌های حاوی عامل ترمیم به بافت کامپوزیت دندان‌ی، درصد وزنی بهینه میکروکپسول‌ها برای دستیابی به بازده ترمیم مناسب و بدون تغییرات چشم‌گیر خواص مکانیکی می‌باشد. |
| Yue (2018) [57] | Bis-GMA: TEGDMA (7:3) + DMAHPM (10 wt.%) + NACP (20 wt.%) | TEGDMA-DHEPT (99:1) | PUF | 67 | <ul style="list-style-type: none"> بررسی غوطه‌ور کردن کامپوزیت‌های دندان‌ی خودترمیم‌شونده به مدت 6 ماه در آب نشان داد بازده ترمیم و واکنش ترمیم در مقایسه با یک روز غوطه‌ور کردن در آب تغییری نمی‌کند. نتایج نشان داد افزودن DMAHDM (10 درصد وزنی) و نانوذرات آمورف کلسیم‌فسفات (20 درصد وزنی) به چسب خودترمیم‌شونده حاوی 7.5 درصد میکروکپسول عامل ترمیم، موجب ایجاد خاصیت ضدباکتری و تجدید مواد معدنی می‌گردد. |

5- جمع بندی و نتیجه‌گیری

در سال‌های اخیر نسل جدیدی از کامپوزیت‌های دندان‌ی هوشمند به منظور ایجاد خاصیت ترمیم خودبخود آسیب‌هایی نظیر ریزترک‌ها در بستر کامپوزیت، توسعه یافته‌اند. کامپوزیت‌های هوشمند خودترمیم‌شونده دندان‌ی علاوه بر فراهم نمودن زیبایی دندان ترمیم‌شده جایگزین بسیار مناسبی برای مواد پرکننده دندان‌ی سمی نظیر آمالگام می‌باشند. مرور مقالات و پژوهش‌های انجام شده در زمینه تهیه کامپوزیت‌های دندان‌ی خودترمیم‌شونده نشان می‌دهد میکروکپسوله کردن عوامل ترمیم نظیر عوامل آکریلاتی در پوسته‌های پلیمری و جاسازی این میکروکپسول‌ها در ماتریس کامپوزیت دندان‌ی خاصیت خودترمیم را در این

کامپوزیت‌ها ایجاد می‌کند. از این رو روش خودترمیمی بر پایه روش کپسول-کاتالیست در کامپوزیت‌های دندان‌ی هوشمند خودترمیم‌شونده، مورد توجه قرار گرفته است. بررسی بازده خودترمیمی با تعیین چقرمگی شکست کامپوزیت‌های هوشمند دندان‌ی از طریق آزمون خمش شکاف تک لبه (SEVNB) قبل و بعد از عمل ترمیم، انجام می‌گیرد، در این مطالعات بازده خودترمیمی در گستره 81-57 درصد گزارش شده است. به نظر می‌رسد توسعه کامپوزیت‌های دندان‌ی هوشمند خودترمیم‌شونده از طریق افزایش طول عمر و کاهش هزینه‌های ترمیم دندان‌های آسیب‌دیده، می‌تواند گامی هرچند کوچک در مسیر توسعه سلامت دهان و دندان بردارد.

6- مراجع

- Self-Healing Epoxy-Based Coatings,” Progress in Organic Coatings, In press, 2019.
- [15] Ahangaran, F., Hayaty, M., Navarchian, A. H., Pei, Y., & Picchioni, F., “Development of Self-Healing Epoxy Composites via Incorporation of Microencapsulated Epoxy and Mercaptan in Poly (Methyl Methacrylate) Shell,” *Polymer Testing*, Vol. 73, pp. 395-403, 2018.
- [16] Binder, W. H., “Self-Healing Polymers: From Principles to Applications,” John Wiley & Sons, 2013.
- [17] Jin, H., Hart, K. R., Coppola, A. M., Gergely, R. C., Moore, J. S., Sottos, N. R., & White, S. R., “Self-Healing Polymers: From Principles to Applications,” John Wiley & Sons, pp. 361-380, 2013.
- [18] Carolyn, D., & Sottos, N. “Passive Self-Repair in Polymer Matrix Composites Materials,” Conference of Adaptive Materials, Albuquerque, 1993.
- [19] Sari, A., Eslami Farsani, R., & Zamani, M. R., “An Experimental Investigation on the Tensile Behavior of Epoxy/Carbon Fibers Composites Containing Anhydride Self-Healing Material,” *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 17 (3), pp. 336-342, 2017.
- [20] Babolhavaeji, M., Eslami Farsani, R., & Khosravi, H., “Micro-Vascular Channel Based Self-Healing Fibrous Composites under Transverse Loading,” *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 17 (5), pp. 63-68, 2017.
- [21] Eftekhari, H., Eslami Farsani, R., Khalili, S. M. R., & Ebrahimnezhad-Khaljiri, H., “Optimizing the Self-Healing Behavior of Hollow Glass Fibers Reinforced Epoxy Matrix Composite,” *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 17 (8), pp. 182-190, 2017.
- [22] Zhang, M. Q., & Rong, M. Z., “Basics of Self-Healing: State of the Art. Self-Healing Polymers and Polymer Composites,” John Wiley & Sons, 2011.
- [23] Bergman, S. D., & Wudl, F., “Mendable Polymers,” *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 18(1), pp.41-62, 2008.
- [24] Weizman, H., Nielsen, C., Weizman, O. S., & Nemat-Nasser, S., “Synthesis of a Self-Healing Polymer Based on Reversible Diels–Alder Reaction: An Advanced Undergraduate Laboratory at the Interface of Organic Chemistry and Materials Science,” *Journal of Chemical Education*, Vol. 88(8), pp. 1137-1140, 2011.
- [25] Varley, R. J., & van der Zwaag, S., “Towards an Understanding of Thermally Activated Self-Healing of an Ionomer System During Ballistic Penetration,” *Acta Materialia*, Vol. 56(19), pp. 5737-5750, 2008.
- [26] Schmatloch, S., González, M. F., & Schubert, U. S., “Metallo-Supramolecular Diethylene Glycol: Water-Soluble Reversible Polymers. Macromolecular Rapid Communications,” Vol. 23(16), pp. 957-961, 2002.
- [27] Qiao, F., Yuan, Z., Lian, Z., Yan, C. Y., Zhuo, S., Zhou, Z. Y., & Xing, L. B., “Supramolecular Hyperbranched Polymers with Aggregation-Induced Emission Based on Host-Enhanced π - π Interaction for Use as Aqueous Light-Harvesting Systems,” *Dyes and Pigments*, Vol. 146, pp. 392-397, 2017.
- [28] Roy, N., Tomović, Ž., Buhler, E., & Lehn, J. M., “An Easily Accessible Self-Healing Transparent Film Based on a 2D Supramolecular Network of Hydrogen-Bonding Interactions Between Polymeric Chains,” *Chemistry-A European Journal*, Vol. 22(38), pp. 13513-13520, 2016.
- [29] White, S. R., Sottos, N. R., Geubelle, P. H., Moore, J. S., Kessler, M., Sriram, S. R., ... & Viswanathan, S., “Autonomic Healing of Polymer Composites,” *Nature*, Vol. 409, No. 6822, pp. 794-797, 2001.
- Abbreviation**
Bisphenol-A-glycidyl dimethacrylate (Bis-GMA), Triethyleneglycol dimethacrylate (TEGDMA), Urethane dimethacrylate (UDMA), Silanated barium borosilicate Glass (silane glass), Poly(urea formaldehyde) modified with melamine (PUMF), N,N-dihydroxyethyl-p-toluidine (DHEPT), Nanoparticles of amorphous calcium phosphate (NACP), Benzoyl peroxide (BPO), Hydroxyethyl-methacrylate (HEMA), Polyurethane (PU), 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC), Poly(urea formaldehyde) (PUF), Poly(melamine formaldehyde) (PMF), Single edge v-notched beam (SEVNB).
- [1] Of Health, U. D., & Human Services Oral Health Coordinating Committee, “US Department of Health and Human Services Oral Health Strategic Framework,” *Public Health Reports*, Vol. 131, No. 2, pp. 242, 2016.
- [2] Wertzberger, B. E., Steere, J. T., Pfeifer, R. M., Nensel, M. A., Latta, M. A., & Gross, S. M., “Physical Characterization of a Self-Healing Dental Restorative Material,” *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 118, No. 1, pp. 428-434, 2010.
- [3] Mjor, I. A., Shen, C., Eliasson, S. T., & Richter, S., “Placement and Replacement of Restorations in General DentalP in Iceland,” *Operative Dentistry*, Vol. 27, No. 2, pp. 117-123, 2002.
- [4] Ferracane, J. L., “Resin-Based Composite Performance: are there some things we can’t predict?” *Dental materials*, Vol. 29, No. 1, pp. 51-58, 2013.
- [5] Vandewalle, K. S., Ferracane, J. L., Hilton, T. J., Erickson, R. L., & Sakaguchi, R. L., “Effect of Energy Density on Properties and Marginal Integrity of Posterior Resin Composite Restorations,” *Dental Materials*, Vol. 20, No. 1, pp. 96-106, 2004.
- [6] Luo, J., Lannutti, J. J., & Seghi, R. R., “Effect of Filler Porosity on the Abrasion Resistance of Nanoporous Silica Gel/Polymer Composites,” *Dental Materials*, Vol. 14, No. 1, pp. 29-36, 1998.
- [7] Ghosh, S. K., “Self-healing Materials: Fundamentals, Design Strategies, and Applications,” John Wiley & Sons, 2009.
- [8] Tian, Q., Yuan, Y. C., Rong, M. Z., & Zhang, M. Q., “A Thermally Remendable Epoxy Resin,” *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 19, No. 9, pp. 1289-1296, 2009.
- [9] Chujo, Y., Sada, K., & Saegusa, T., “Polyoxazoline Having a Coumarin Moiety as a Pendant Group. Synthesis and photogelation,” *Macromolecules*, Vol. 23, No. 10, pp. 2693-2697, 1990.
- [10] Yabuki, A., & Sakai, M., “Self-healing Coatings of Inorganic Particles using a pH-Sensitive Organic Agent,” *Corrosion Science*, Vol. 53, No. 2, pp. 829-833, 2011.
- [11] Rahmathullah, M. A. M., & Palmese, G. R. “Crack-Healing Behavior of Epoxy–Amine Thermosets,” *Journal of applied Polymer Science*, Vol. 113, No. 4, pp. 2191-2201, 2009.
- [12] Cho, S. H., Andersson, H. M., White, S. R., Sottos, N. R., & Braun, P. V., “Polydimethylsiloxane-Based Self-Healing Materials,” *Advanced Materials*, Vol. 18, No. 8, pp. 997-1000, 2006.
- [13] Blaiszik, B. J., Kramer, S. L., Olugebefola, S. C., Moore, J. S., Sottos, N. R., & White, S. R., “Self-Healing Polymers and Composites,” *Annual review of materials research*, Vol. 40, pp.179-211, 2010.
- [14] Najafipoor, N., Navarchian, A.H., & Ahangaran, F., “Surface-Modified Poly(methyl Methacrylate) Microcapsules Containing Linseed Oil for Application in

- Mathematical Modeling for TEGDMA and Bis-EMA," *Macromolecules*, Vol. 37, No. 11, pp. 4254-4265, 2004.
- [46] Sideridou, I. D., Achilias, D. S., & Karava, O., "Reactivity of Benzoyl Peroxide/Amine System as an Initiator for the free Radical Polymerization of Dental and Orthopaedic Dimethacrylate Monomers: Effect of the Amine and Monomer Chemical Structure," *Macromolecules*, Vol. 39, No. 6, pp. 2072-2080, 2006.
- [47] Sideridou, I. D., Achilias, D. S., & Kostidou, N. C., "Copolymerization Kinetics of Dental Dimethacrylate Resins Initiated by a Benzoyl Peroxide/Amine Redox System," *Journal of applied polymer science*, Vol. 109, No.1, pp. 515-524, 2008.
- [48] Wu, D. Y., Meure, S., & Solomon, D., "Self-Healing Polymeric Materials: A Review of Recent Developments," *Progress in Polymer Science*, Vol. 33, pp. 479-522, 2008.
- [49] White, S. R., Sottos, N. R., Geubelle, P. H., & Moore, J. S., "Autonomic Healing of Polymer Composites," *Nature*, Vol. 409, No. 6822, pp. 794-797, 2001.
- [50] Brown, E. N., Sottos, N. R., & White, S. R., "Fracture Testing of a Self-Healing Polymer Composite," *Experimental Mechanics*, Vol. 42, No. 4, pp. 372-379, 2002.
- [51] Yuan, Y. C., Rong, M. Z., Zhang, M. Q., Chen, J., Yang, G. C., & Li, X. M., "Self-Healing Polymeric Materials Using Epoxy/Mercaptan as the Healtant," *Macromolecules*, Vol. 41, No. 14, pp. 5197-5202, 2008.
- [52] Zhang, H., & Yang, J., "Development of Self-Healing Polymers via Amine-Epoxy Chemistry: I. Properties of Healing Agent Carriers and the Modelling of a Two-Part Self-Healing System," *Smart Materials and Structures*, Vol. 23, No. 6, pp. 065003, 2014.
- [53] Huyang, G., Debertin, A. E., & Sun, J., "Design and Development of Self-Healing Dental Composites," *Materials & design*, Vol. 94, pp. 295-302, 2016.
- [54] Wu, J., Weir, M. D., Melo, M. A. S., & Xu, H. H., "Development of Novel Self-Healing and Antibacterial Dental Composite Containing Calcium Phosphate Nanoparticles," *Journal of Dentistry*, Vol. 43, No. 3, pp. 317-326, 2015.
- [55] Wu, J., Weir, M. D., Melo, M. A. S., Strassler, H. E., & Xu, H. H., "Effects of Water-Aging on Self-Healing Dental Composite Containing Microcapsules," *Journal of Dentistry*, Vol. 47, pp. 86-93, 2016.
- [56] Chen, C., Wu, J., Weir, M. D., Wang, L., Zhou, X., Xu, H. H., & Melo, M. A. S., "Dental Composite Formulation Design with Bioactivity on Protein Adsorption Combined with Crack-Healing Capability," *Journal of Functional Biomaterials*, Vol. 8, No.3, pp. 40, 2017.
- [57] Yue, S., Wu, J., Zhang, Q., Zhang, K., Weir, M. D., Imazato, S., ... & Xu, H. H., "Novel Dental Adhesive Resin with Crack Self-Healing, Antimicrobial and Remineralization Properties," *Journal of dentistry*, 2018.
- [58] Wu, J., Weir, M. D., Zhang, Q., Zhou, C., Melo, M. A. S., & Xu, H. H., "Novel self-healing Dental Resin with Microcapsules of Polymerizable Triethylene Glycol Dimethacrylate and N, N-Dihydroxyethyl-p-Toluidine," *Dental Materials*, Vol. 32, No. 2, pp. 294-304, 2018.
- [59] Wu, J., Zhang, Q., Weir, M. D., Oates, T. W., Zhou, C., Chang, X., & Xu, H. H., "Novel Self-Healing Dental Luting Cements with Microcapsules for Indirect Restorations," *Journal of Dentistry*, Vol. 66, pp. 76-82, 2017.
- [30] Cho, S. H., White, S. R., & Braun, P. V., "Self-Healing Polymer Coatings," *Advanced Materials*, Vol. 21, Vol. 6, pp. 645-649, 2009.
- [31] Ahangaran, F., Navarchian, A. H., Hayaty, M., & Esmailpour, K., "Effect of Mixing Mode and Emulsifying Agents on Micro/Nanoencapsulation of Low Viscosity Self-Healing Agents in Polymethyl Methacrylate Shell," *Smart Materials and Structures*, Vol. 25, No. 9, pp. 095035, 2016.
- [32] Ahangaran, F., Hayaty, M., & Navarchian, A. H., "Morphological Study of Polymethyl Methacrylate Microcapsules Filled with Self-Healing Agents," *Applied Surface Science*, Vol. 399, pp. 721-731, 2017.
- [33] Ahangaran, F., Navarchian, A. H., & Picchioni, F., "Material encapsulation in poly (methyl methacrylate) shell: A review," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 136, pp. 48039, 2019.
- [34] Abdipour, H., Rezaei, M., & Abbasi, F., "Synthesis and Characterization of High Durable Linseed Oil-Urea Formaldehyde Micro/Nanocapsules and Their Self-Healing Behaviour in Epoxy Coating," *Progress in Organic Coatings*, Vol. 124, pp. 200-212, 2018.
- [35] Ahangaran, F., Hayaty, M., Navarchian, A. H., & Picchioni, F., "Micromechanical Assessment of PMMA Microcapsules Containing Epoxy and Mercaptan as Self-Healing Agents," *Polymer Testing*, Vol. 64, pp. 330-336, 2017.
- [36] Yang, J., Keller, M. W., Moore, J. S., White, S. R., & Sottos, N. R., "Microencapsulation of Isocyanates for Self-Healing Polymers," *Macromolecules*, Vol. 41, No. 24, pp. 9650-9655, 2008.
- [37] Huyang, G., & Sun, J., "Clinically Applicable Self-Healing Dental Resin Composites," *MRS Advances*, Vol. 1, No.8, pp. 547-552, 2016.
- [38] Venhoven, B. A. M., De Gee, A. J., Werner, A., & Davidson, C. L., "Influence of Filler Parameters on the Mechanical Coherence of Dental Restorative Resin Composites," *Biomaterials*, Vol. 17, No. 7, pp. 735-740, 1996.
- [39] Ruddell, D. E., Maloney, M. M., & Thompson, J. Y., "Effect of Novel Filler Particles on the Mechanical and Wear Properties of Dental Composites," *Dental Materials*, Vol. 18, No. 1, pp. 72-80, 2002.
- [40] Feilzer, A. J., De Gee, A. J., & Davidson, C. L., "Setting Stresses in Composites for Two Different Curing Modes," *Dental Materials*, Vol. 9, No. 1, pp. 2-5, 1993.
- [41] Zhang, H., & Darvell, B. W., "Mechanical Properties of Hydroxyapatite Whisker-Reinforced Bis-GMA-Based Resin Composites," *Dental materials*, Vol. 28, No. 8, pp. 824-830, 2012.
- [42] Then, S., Neon, G. S., Kasim, A., & Hayaty, N., "Performance of Melamine Modified Urea-Formaldehyde Microcapsules in a Dental Host Material," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 122, No. 4, pp. 2557-2562, 2011.
- [43] Ouyang, X., Huang, X., Pan, Q., Zuo, C., Huang, C., Yang, X., & Zhao, Y., "Synthesis and Characterization of Triethylene Glycol Dimethacrylate Nanocapsules Used in a Self-Healing Bonding resin," *Journal of dentistry*, Vol. 39, No. 12, pp. 825-833, 2011.
- [44] Kessler, M. R., Mauldin, T. C., Hondred, P. R., & Ding, R., "Biorenewable Polymers and Composites with Self-Healing Functionality," 18th International conference on composite materials, 2011.
- [45] Achilias, D. S., & Sideridou, I. D., "Kinetics of the Benzoyl Peroxide/Amine Initiated Free-Radical Polymerization of Dental Dimethacrylate Monomers: Experimental Studies and

