ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

УДК 773.93+616.314

DOI: 10.35211/1990-5297-2021-12-259-7-22

*А. М. Лалатович¹, М. А. Ваниев¹, Н. В. Сидоренко¹
Ю. А. Македонова², Д. Ю. Дьяченко², С. В. Дьяченко²*

ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИЕСЯ КОМПОЗИЦИИ И ИСТОЧНИКИ СВЕТА ДЛЯ СТОМАТОЛОГИЧЕСКОЙ ПРАКТИКИ (ОБЗОР)

¹ Волгоградский государственный технический университет

² Волгоградский государственный медицинский университет

E-mail: 20107164@vstu.ru

В обзоре представлен анализ статей, опубликованных за период 2005–2021 гг. в высокорейтинговых изданиях и посвященных результатам исследований в области создания светоотверждаемых (фотополимеризующихся) композиций для использования в стоматологической практике. Обобщена информация, касающаяся основных ингредиентов композиций: ди(мет)акрилатных мономеров, наполнителей, пигментов и фотоинициаторов. Приведена сравнительная оценка источников света, которые определяют эффективность отверждения материалов такого функционального назначения. Представлены результаты патентного поиска по базе данных PatentScore. За период 2000–2021 гг. выявлено 692 патентных документа, относящихся к созданию стоматологических фотополимерных композитов.

Ключевые слова: ди(мет)акрилатные мономеры, фотополимеризующиеся композиции, фотоинициаторы, стоматологический фотополимерный композит, источники света.

Введение

С момента своего появления на стоматологическом рынке (около 40 лет назад) композиции на основе синтетических смол находят все большее применение. Ожидается, что использование полимерных композитов, прежде всего, фотополимерных, в стоматологической практике будет продолжать расти. В частности, в технологии прямой и непрямой реставрации, при изготовлении накладок, коронок, мостов, виниров, а также в качестве цемента, герметиков для фиссур, вкладышей для полостей и т. д. [1].

Современную стоматологию невозможно представить без использования фотополимеризующихся композитных материалов (ФКМ). Органическая матрица ФКМ базируется на смеси отверждающихся под действием света мономеров и/или олигомеров, взятых в количестве 10–60 масс. %. Содержание функционального наполнителя (или комбинации наполнителей), связанного с полимерной матрицей через аппретирующий слой или ковалентно, составляет 40–90 масс. %. Компоненты фотоиници-

рующей системы и дополнительные функциональные добавки, такие как стабилизаторы, сенсibilизаторы-красители, оптические отбеливатели и другие входят в остальную часть рецептуры ФКМ.

На эффективность фотополимеризации и качество получаемого стоматологического композита влияет много факторов: тип и концентрация фотоинициатора, вязкость композиции (определяемая соотношением основного ди(мет)акрилатного мономера с сомономером-разбавителем и содержанием наполнителя), оптические свойства ФКМ. Кроме того, значимое влияние оказывают так называемые внешние параметры: тип и спектр излучения источника света, энергия излучения, освещенность в зависимости от расположения световода, а также температурно-временные режимы облучения.

На основании вышеизложенного и с учетом важности практического применения фотополимеризующихся композиций в стоматологической практике, цель данной обзорной статьи состояла в анализе публикаций, направленных

на верификацию современного состояния исследований в области создания ФКМ стоматологического назначения, а также источников света, определяющих эффективность процесса полимеризационного отверждения таких материалов.

Мономеры, используемые в качестве матрицы стоматологических ФКМ. В качестве полимерных органических матриц в стоматологических композитных материалах, которые отверждаются под воздействием света,

на сегодняшний день лучше всего зарекомендовали себя мономеры (мет)акрилатного типа. Необходимо отметить, что в отраслевой терминологии отсутствует деление реакционноспособных (мет)акрилатов на мономеры и олигомеры; принятым является наименование «мономер», которое и будет использоваться в дальнейшем.

Основной ассортимент мономеров, используемых в качестве матрицы стоматологических ФКМ, представлен на рис. 1 [2].

Рис. 1. Метакрилатные мономеры для стоматологических ФКМ [2]

Необходимо принимать во внимание, что такие часто используемые мономеры, как 2,2-бис[*n*-(2-гидрокси-3-метакрилоксипропокси)фенилен] пропан (Bis-GMA) и 1,6-бис(метакрилокси-2-этоксикарбониламино)-2,4,4-триметилгексан (UDMA) обладают сравнительно высокой вязкостью и требуют использования сомономера-разбавителя. В этом качестве наиболее широкое применение получил диметакрилат триэтиленгликоля (TEGDMA). Дополнительно следует отметить, что структура ди(мет)акрилатов уретанового типа (UDMA), полученных из изоцианатного форполимера (продукт взаимодействия полиола и диизоцианата) и метакриловой кислоты, существенным образом может различаться в зависимости от природы полиола и его молекулярной массы, а также типа диизоцианатного компонента. Поэтому в ряде случаев при характеристике и идентификации продукта это может приводить к определенной путанице [3].

В работе [4] была проведена сравнительная оценка конверсии кратных (двойных) связей

при полимеризации смесей UDMA / TEGDMA и Bis-GMA / TEGDMA путем определения вымываемой (экстрагируемой) золь-фракции из образцов и анализа образования трехмерной сшитой фазы (гель-фракции). UDMA или Bis-GMA, взятый как основной мономер, смешивали с TEGDMA в различных соотношениях и облучали для образования фотополимеров. Для измерения конверсии двойных связей была использована ИК-Фурье спектроскопия в ближней инфракрасной области. Экстрагированную золь-фракцию дополнительно анализировали с помощью ^1H ЯМР. Прочность на изгиб образцов фотополимеров измеряли методом трехточечного изгиба, а объемную усадку при их получении определяли с помощью ртутного dilatометра. Установлено, что количество основного мономера сильно влияет на конверсию двойных связей, содержание золь-фракции и степень сшивания. В частности, повышение концентрации основного мономера приводит к снижению конверсии двойных связей. Как следствие, увеличивается доля экстрагируемой

фракции из-за уменьшения плотности сшивания при формировании сетчатой структуры фотополимера. Другими словами, образцы на основе Bis-GMA имели более высокие количества непрореагировавшего мономера, в то время как смеси UDMA характеризовались более высокой степенью сшивания, чем смеси Bis-GMA. Что касается физических свойств полимерных композитов, увеличение содержания базового мономера улучшает прочность на изгиб и снижает объемную усадку [4].

Авторы работы [2] исследовали новые мономеры уретандиметакрилатного типа, синтезированные из 1,3-бис(1-изоцианато-1-метил-этил)бензола (MEBDI) и монометакрилатов олигоэтиленгликолей, содержащих от одной до трех оксиэтиленовых групп. Предполагалось, что эти мономеры могут быть применены в качестве матриц в стоматологических реставрационных материалах. Полученные мономеры были использованы для приготовления четырех новых рецептов. Две из них состояли исключительно из мономеров на основе MEBDI. Во второй паре мономер на основе монометакрилата триэтиленгликоля, используемый в количестве 20 масс. %, был заменен на TEGDMA. Для сравнения были приготовлены две фотополимерные композиции с использованием типичных стоматологических диметакрилатов (Bis-GMA, UDMA и TEGDMA). Для исследуемых объектов определяли вязкость и плотность. Для гомополимеров и сополимеров, полученных фотополимеризацией, определяли степень превращения, усадку при полимеризации, сорбцию воды и растворимость в воде, твердость, прочность на изгиб и модуль. Установлено, что новым ФКМ характерны хорошие физико-химические и механические характеристики, поэтому их можно использовать в качестве стоматологических композитных матриц. Комбинация уретандиметакрилатов на основе MEBDI с TEGDMA привела к получению сополимеров с высокой степенью превращения, низкой усадкой при полимеризации, низкими сорбцией и растворимостью в воде, а также хорошими механическими свойствами. Эти параметры показали улучшение по сравнению с используемыми в настоящее время стоматологическими препаратами [2]. Кроме того, были предложены новые фундаментальные знания о взаимосвязи структура-свойство в диметакрилатных полимерах. Это может быть полезно в процессе разработки других новых уре-

тандиметакрилатных мономеров для стоматологии.

Как сообщают авторы обзора [5], несмотря на то, что были синтезированы новые мономеры, и некоторые из них уже представлены на стоматологическом рынке, композиты на основе ди(мет)акрилатов в настоящее время все еще представляют собой подавляющее большинство имеющихся в продаже материалов для прямой реставрации. Фотополимеризация композитов на основе смол является предметом многочисленных публикаций, в которых подчеркивается большое влияние процесса полимеризационного отверждения на свойства материала и, следовательно, на качество проведенной реставрации зубов.

Обзор [6] посвящен преимущественно органической основе стоматологических композитов, включая новые системы мономеров и другие ингредиенты фотополимеризующихся композиций. Необходимо выделить информацию из этого обзора, касающуюся самоклеящихся композитных светоотверждаемых стоматологических материалов, таких как Vertise Flow и Dyad Flow (Kerr Corporation). Они были разработаны с целью упрощения процедуры реставрации композитом за счет исключения этапа, связанного с нанесением клея как адгезивного подслоя. Смолы в этих стоматологических композитах содержат диметакрилат глицеринфосфата, диметакрилатный мономер, способный к сшивке и сополимеризации с другими метакрилатами, а также к химическому взаимодействию с минеральной составляющей зуба [6].

Введение кислотных мономеров в относительно небольших долях в метакрилатные смолы может позволить не наносить отдельно адгезивный слой и привести к улучшенным общим характеристикам материала. Примером этого является работа, в которой кислотные мономеры были синтезированы из о-гидроксиарилфосфонатов, обладающих быстрой скоростью полимеризации [7].

Чаще всего причиной неудачи реставраций является вторичный кариес. Это вызвано преимущественно деятельностью микроорганизмов на поверхности десен. Таким образом, разработка нового класса стоматологических фотополимерных композитов, которые менее чувствительны к действию бактериальных кислот, является одним из актуальных направлений в области стоматологии и биоматериалов

[8]. Авторы отмечают, что для этого необходимо разработать специальные антимикробные материалы [9].

В статье [10], исследовали свойства композита на основе этоксилированного Bis-GMA (Bis-EMA) и сравнивали с показателями фотополимера Bis-GMA. Основная цель работы была выяснить возможность его применения в качестве альтернативы Bis-GMA. Как отмечено выше, Bis-GMA чаще всего используется в качестве матрицы для стоматологических композитов, несмотря на высокую вязкость. Вместе с тем композит на основе индивидуального мономера Bis-EMA показал гораздо лучшие физико-химические свойства, чем смесевой композит Bis-GMA с TEGDMA, взятых в процентном соотношении 70 на 30. В частности, авторы фиксировали более высокую степень превращения, меньшую усадку при полимеризации, а также меньшую сорбцию воды. На основании этих экспериментальных результатов было предположено, что Bis-EMA может быть использован в качестве перспективной альтернативы широко используемому Bis-GMA.

Автор работы [11] отмечает, что вязкость исходной смеси мономеров и их химическая структура являются важными факторами с точки зрения кинетического поведения в условиях фотоиницированной радикальной полимеризации ФКМ, содержащих относительно большое количество наполнителей. В этой связи было проведено исследование для определения влияния непрозрачных минеральных наполнителей и соотношения мономеров на степень усадки экспериментальных композитов на основе мономеров Bis-GMA и TEGDMA. Полимеризационная усадка и степень превращения двойных связей фотополимерных композитов являются взаимозависимыми. Результаты показали, что фракция непрозрачного наполнителя не оказывала значительного влияния на величину усадки и темп развития усадочного процесса.

Результаты исследования [12] свидетельствуют о том, что процент сорбции воды и растворимость композита на основе Bis-EMA значительно ниже, чем материала, полученного полимеризацией Bis-GMA.

В работе [13] представлены результаты исследования влияния структурной неоднородности полидиметакрилатов на механические свойства. Сравнивали фотополимеры, макромолекулы которых содержат жесткий ароматический фрагмент Bis-GMA и гибкий алифати-

ческий фрагмент UDMA. Гомополимеризацию UDMA и сополимеризацию Bis-GMA с TEGDMA проводили при комнатной температуре. Фотоинициатором служила система на основе камфорохинона и N, N-диметиламиноэтилметакрилата. Выявлено, что из всех исследованных механических свойств полидиметакрилатов ударопрочность оказалась наименьшей. Причиной этой хрупкости может быть наличие неоднородностей, которые количественно охарактеризовали с помощью рентгеновской порошковой дифрактометрии. Установлено, что ударопрочность связана с размером неоднородностей в структуре сетки, на которые, вероятно, влияют межмолекулярные взаимодействия, такие как водородные связи.

Исследование [14] показывает, что фотополимер Bis-GMA представляет собой жесткую сшитую структуру с ароматическими кольцами и гидроксильными группами с затрудненным вращением, которые образуют прочные водородные связи. Последние ухудшают подвижность и препятствуют достижению высоких степеней превращения при получении гомополимера. Когда Bis-GMA комбинируется с более гибкими сомономерами, обычно наблюдается увеличение реакционной способности и скорости полимеризации при более высокой степени превращения двойных связей. TEGDMA имеет гибкую алифатическую структуру, в которой эфирные связи взаимодействуют с водородными. По мере увеличения концентрации TEGDMA наблюдается тенденция к образованию микрогелей из-за большей вероятности первичной и вторичной циклизации, которая может негативно повлиять на плотность упаковки полимера и привести к более рыхлой структуре сетки. Это может быть определено количественно по доле свободного объема материала, т. е. незанятого пространства между цепями и боковыми группами, которое необходимо для обеспечения молекулярного и кооперативного движения как внутри линейных, так и сшитых полимеров. На основании этого авторы делают вывод о том, что свободный объем связан с концентрацией и размером пор между полимерными цепями. Мономеры с более ограниченным потенциалом циклизации, такие как BisGMA, также с большой вероятностью достигают гелеобразования на более ранней стадии превращения. Как степень превращения, так и плотность сшивки увеличиваются в системах Bis-GMA в сочетании с TEGDMA при возрастаю-

щих концентрациях последнего. Одновременно имеет место постепенное снижение значений прочности на изгиб и увеличение объемной усадки. В этом случае повышенная объемная усадка обусловлена как более высокой концентрацией реакционноспособных групп, так и более высокой степенью конверсии.

Поскольку структура, свойства и содержание основных мономеров для стоматологических композитов, отверждаемых светом, очень важны, было проведено множество исследований, чтобы найти связь между этими параметрами с целью обоснованного выбора наиболее подходящего мономера для стоматологических композитных материалов. Этой проблематике, в частности, посвящены работы [15–24]. Кроме того, отметим исследования, направленные на создание стоматологических нанокомпозитов, армированных полиэфирным олигомерным силсесквиоксидом (ПОСС), которые показывают, что механические свойства и объемная усадка стоматологических композитных смол, полимеризованных с ПОСС, могут быть значительно улучшены [25, 26].

Таким образом, на основании вышеизложенной информации следует заключить: несмотря на то что работы по синтезу новых мономеров продолжаются, такие диметакрилаты, как 2,2-бис[п-(2-гидрокси-3-метакрил-оксипропокс) фенилен] пропан (Bis-GMA) и 1,6-бис(метакрилокси-2-этоксикарбониламино)-2,4,4-триметилгексан (UDMA) являются основными базовыми мономерами в сочетании с триэтиленгликольдиметакрилатом (TEGDMA) в качестве сомономера-разбавителя.

Наполнители, используемые в стоматологических светоотверждаемых композициях. Вторым основным компонентом, который также имеет большое влияние на свойства и светоотверждение композитов, являются наполнители. Количество наполнителя существенно влияет на свойства ФКМ [27]. Было показано, что дозировка наполнителя коррелирует с прочностью материала, модулем упругости, износостойкостью и усадкой при полимеризации, тогда как размер наполнителя влияет на полируемость отвержденного материала при проведении реставрационных работ [1].

Размер частиц является очень важным параметром. По размеру частиц наполнители можно разделить на макронаполнители (10–100 мкм), среднеразмерные наполнители (1–10 мкм), микронаполнители и нанопополнители. Поскольку более крупные частицы наполнителя мешают светоотверждению из-за отражения световых лучей источника света, а более мелкие частицы влияют на полируемость композита, сегодня все больше и больше прибегают к гибридным типам наполнителей. Это позволяет обеспечить оптимальное сочетание механической прочности с достаточной полируемостью, а также рядом других характеристик ФКМ. Результаты исследования [28] показывают, что экспериментальный гибридный композит, содержащий 2:1 смешанных нано- и макронаполнителей, показал лучшую стабильность цвета и прозрачности. Многие современные стоматологические композиты используют наполнители, перечисленные в табл. 1, которая заимствована авторами из обзора [29].

Таблица 1

**Тип и размер наполнителей, используемые в настоящее время
в стоматологических композитах [29]**

Тип наполнителя	Размер частиц
Рентгеноконтрастные, тонкоизмельченные силикатные стекла бария или стронция	0,2–5,0 мкм, 5 мкм или больше
Рентгеноконтрастные тонко измельченные фторсиликатные стекла Ва- /-Sr	1,0–7,0 мкм или больше
Молотое кварцевое стекло	1,0–1,5 мкм
Трифторид иттербия и трифторид иттрия	100–3,0 нм
Высокодисперсный пирогенный SiO ₂	10–80 нм
Органоэпидермальные частицы кремнезема	10–30 нм
Si- / Zr-смешанный оксид	250–500 нм
Кластер ZrO ₂ – SiO ₂	2–80 нм
TiO ₂ , ZrO ₂ и Al ₂ O ₃ в качестве добавки	250–500 нм
Полимеризаты, в основном на основе SiO ₂	10–100 мкм

Фотографии [29] некоторых наполнителей, которые используются в текущих прямых композитных реставрациях, сделанные с помощью

сканирующего электронного микроскопа представлены на рис. 2.

Рис. 2. Микрофотографии наполнителей, используемые для стоматологических фотополимерных композитов (x200) [29]:
a – Ва-силикатное стекло (размер частиц 0,4 мкм); *b* – Ва-силикатное стекло (размер частиц 0,7 мкм); *c* – сферический оксид Zr/Si;
d – пирогенный кремнезем; *e* – трифторид иттербия; *f* – форполимерный наполнитель

Диоксид кремния обычно широко используется в качестве наполнителя для стоматологических смол, поскольку показывает удовлетворительные свойства [30–33]. В 2021 году было установлено, что один из диоксидов кремния можно использовать в стоматологических композитах и придать им высокую прочность на сжатие [34].

В работе [35] было обнаружено, что свежеприготовленные наногибридные частицы TiO_2 , синтезированные без специальной очистки, способствовали улучшению физических свойств и экологичности процесса получения наногибридных наполнителей. Кроме того, были определены механические характеристики экспериментально отвержденных полимерных материалов с наполнителями без покрытия и с модифицированной поверхностью. Экспериментальные светоотверждаемые нанокомпозиты с 5 масс. % наногибридных поверхностно-модифицированных частиц наполнителя с композицией смолы Bis-GMA (60 масс. %), TEGDMA (20 масс. %) и UDMA (20 масс. %) обеспечили повышенную физическую прочность и долго-

вечность при более высоком сжатии. В дополнение к этому, биосовместимость и антимикробность TiO_2 и его эстетические свойства, такие как цвет зуба, определяют перспективность использования TiO_2 в качестве наполнителей для ФКМ.

В центре внимания исследователей и разработчиков новых ФКМ продолжают оставаться материалы, способствующие снижению уровня внутренних напряжений для предотвращения образования зазоров на границе раздела зуб-реставрационный материал. Однако вместо того, чтобы концентрироваться на уменьшении усадки, большинство современных стратегий базируется на одном типе модификации полимерной сетки – использовании олигомерных тиоуретанов. Такая модификация обеспечивает одновременно снижение уровня внутренних напряжений с сохранением механических свойств материала. Было показано, что тиоуретаны снижают внутренние напряжения в продукте полимеризации до 50 % [6]. Другим примером является использование мономеров с дополнительными возможностями передачи

цепи на полимер, таких, как использующиеся в коммерческом материале для объемного наполнения Filtek Bulk Fill (3M ESPE). Многофункциональные мономеры в этом продукте содержат аллилдисульфидный фрагмент, который встраивается в сетку. При этом общая плотность шивки остается практически неизменной, а механические свойства материала сопоставимы с традиционными стеклообразными сетками [6].

По данным [36], добавление тиюретанов оказало лишь минимальное влияние на светопропускание в массиве наполнителя, но привело к увеличению глубины конверсии для всех групп.

Как уже упоминалось, вторичный кариес – одна из частых причин порчи композитных стоматологических материалов на основе смол. Поэтому в качестве наполнителя предлагается использовать биоактивное стекло, которое обладает способностью создавать связь с коллагеном из тканей и формировать биологически активный слой апатита. В свою очередь, это препятствует проникновению бактерий в маргинальную полость, а также приводит к деминерализации эмали зубов и костной ткани за счет выделения ионов кальция и фосфата. Этому типу наполнителя уделено достаточно много внимания в статьях [37–40].

Что касается новых нанонаполнителей, то в обзоре [41] рассмотрены различные золь-гелевые гибридные органические / неорганические мономеры для применения в стоматологических композитах, а также функциональные силаны.

Модификация поверхности большинства наполнителей, используемых в стоматологических композитах, необходима, чтобы сделать возможным ковалентное связывание между полимерной матрицей и наполнителем.

Хотя метакрилоксипропилтриметоксисилан (МПС) остается наиболее широко используемым средством для обработки поверхности неорганических наполнителей, используемых в стоматологических композитах, также сообщалось о нескольких новых исследованиях, связанных с МПС или альтернативными силановыми модификаторами поверхности [41–44].

Таким образом, даже та неполная информация, которая представлена и обсуждена выше, а также сведения, приведенные в источниках процитированной литературы, свидетельствует о важности использования наполнителей в ре-

цептурах стоматологических ФКМ. Наибольшее влияние на свойства оказывают размер частиц и количество наполнителя, а также модификация их поверхности с помощью специальных аппретов.

Фотоинициаторы. Безусловно, в стоматологических композитах светового отверждения большое значение имеют фотоинициаторы. Изменение типа и количества фотоинициатора может привести к изменению значений (био) механических свойств, потому что скорость и глубина процесса отверждения во многом зависят от эффективности фотоинициаторов.

В обзоре [45] описывается история создания и классификация различных типичных мономеров и фотоиницирующих систем, таких как бимолекулярная фотоинициаторная система, содержащая камфорохинон (CQ) и ароматический амин 1-фенил-1,2-пропандион (PPD), производные фосфина, производные германия, производные гексаарилбимидазола, силан-производные на основе тиоксанта и производные тиоксанта, фотоиницирующие системы на основе солей йодония, используемые в производстве стоматологических композитов, с их преимуществами и недостатками.

В более новом обзоре, опубликованном в 2021 году [46], содержится информация о современных коммерческих и альтернативных фотоинициаторах, используемых в стоматологии.

Несмотря на все недостатки, чаще всего используется система камфорохинон/амин. Было установлено, что с увеличением количества камфорохинона механические показатели увеличиваются, но возрастает пожелтение композита [47]. Также было показано, что после старения композиты с бис(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфиноксидом (BAPO) и 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксидом (Lucirin TPO) в качестве фотоинициаторов становятся более светлыми и менее желтыми, а композиты на основе CQ – более желтыми [48]. Иногда фотоиницирующие системы CQ/амины объединяли с другими фотоинициаторами. Например, добавлением PPD было достигнуто более глубокое отверждение композитных смол, содержащих смесь CQ/амин [49]. Система CQ/амин комбинируется также с Lucirin TPO и IRGACURE 819 (бис(2,4,6-триметилбензоил) фенилфосфиноксидом), максимум на спектре поглощения которых находится в области 397 нм [50]. По крайней мере в одном исследовании

сообщалось, что ТРО можно использовать вместо системы CQ/амин [51].

В статье [52] исследовано влияние использования ингибитора свободнорадикальной полимеризации бутилгидрокситолуола (в присутствии камфорохинона в качестве фотоинициатора) на снижение уровня внутренних напряжений в стоматологическом композите в результате полимеризации. Экспериментально установлено, что увеличение содержания камфорохинона привело к увеличению значений прочности на изгиб. Повышенные концентрации фотоинициатора и ингибитора показали лучшие значения механических свойств при сравнительно низком уровне внутренних напряжений.

Сообщается также об использовании пероксида бензоила в качестве инициатора в композиционном материале на основе смолы UDMA, а также о применении Irgacure 2959 [53].

Как возможные эффективные фотоинициаторы для стоматологических композитов были исследованы производные германия. На основании результатов механических испытаний и оценки различных методов синтеза и структурных вариаций германия, в качестве оптимального варианта был выбран бис-(4-метоксibenzoил) диэтилгерманий Ge-3 (BMBDGe). Продукт защищен патентом под торговым названием Ivocerin [54].

По результатам работы [55] одно из исследованных производных тетраацилгермания, а именно тетракис (2-метилбензоил) германий, показал лучшие характеристики и даже лучший эффект фотообесцвечивания, чем инициатор CQ, но не лучше, чем BMBDGe. Тетракис (2-метилбензоил) германий также проявляет хорошую растворимость в мономере-разбавителе TEGDMA, что является важным обстоятельством.

Подводя итог к данному разделу статьи, следует отметить во многом определяющую роль фотоинициаторов в рецептурах ФКМ. От них, во-первых, зависит потенциальная способность наполненной композиции к отверждению, индуцируемому действием света; во-вторых, степень превращения мономера и, следовательно, прочностные и другие свойства композитов; в-третьих, количество остаточного мономера, что определяет токсичность и санитарно-гигиенические качества материала.

Пигменты. Пигменты являются важными элементами стоматологических композитов, которые должны соответствовать цвету естественного зуба. Они должны быть стабильными в ротовой полости, а их оттенок не должен меняться со временем. Часто используются оксидные пигменты, такие как оксид железа (Fe_2O_3 , красный) или гидроксид железа (FeOOH , желтый). Определенная детализация влияния пигментов и времени облучения ФКМ на цветостойкость приведена в исследовании [56].

Более подробная информация о пигментах и других добавках содержится в текстах патентов, опубликованных в этой области исследований. Некоторые из них мы выделили и обозначили ниже, в разделе, который посвящен анализу публикационной и патентной активности.

Источники света, используемые в стоматологической практике. Помимо эффективно-го рецептурного состава фотополимеризующейся стоматологической композиции очень важно правильно выбрать источник света, с помощью которого индуцируется процесс полимеризационного отверждения. Надлежит также знать, как правильно пользоваться источником света. В этой связи источникам света посвящено много обзоров литературы и в большинстве из них подчеркивается необходимость правильного применения, обслуживания и обращения с оборудованием [57–64].

В настоящее время доступны четыре основных типа источников света: галогеновые лампы, плазменные дуговые лампы, лазеры на ионах аргона и светоизлучающие диоды. Спектры излучения таких источников света в «привязке» к спектрам поглощения отдельных фотоинициаторов приведены на рис. 3.

Специалисты-стоматологи обращают внимание и на то, что не следует недооценивать тепловыделение мощных фотополимеризационных устройств из-за развития возможных биологических проблем как для тканей десны, так и для тканей пульпы. С другой стороны, невысокое тепловыделение может позитивно влиять на повышение степени превращения мономера при условии наличия в рецептуре ФКМ инициатора, способного к термическому распаду при относительно невысоких температурах.

Рис. 3. Спектральный профиль излучения источников света с диапазонами длин волн поглощения: *a* – кварцево-вольфрамовый (QTH); *b* – плазменно-дуговой (РАС); *c* – лазеры на ионах аргона (АЛ); *d* – светодиодная полимеризационная лампа (LED) 3-го поколения во взаимосвязи с поглощением типичных стоматологических фотоинициаторов [63]

Необходимо отметить активно развивающуюся в настоящее время светодиодную технику. Излучательные блоки последнего поколения обеспечивают интенсивность света до 2000 мВт/см^2 . С использованием таких источников света время отверждения композитных слоев на глубину 2 мм может быть ограничено до 20 секунд, если облучение производится с расстояния не более чем 6 мм от светового наконечника. Вместе с тем следует учитывать уровень тепловыделения от источника и его влияние на пациента [63].

Ниже приводится краткий обзор наиболее важных источников света и их эффективность при использовании различных фотоинициаторов.

Кварцево-вольфрамово-галогенные (QTH) лампы изначально являются стандартными устройствами для отверждения, несмотря на низкую эффективность в части светового пото-

ка по сравнению с тепловыделением. В лампах QTH 5 % всей энергии приходится на видимый свет, 12 % на тепло и 80 % на свет, излучаемый в инфракрасном спектре [63].

Спектральный профиль излучения типичного источника света QTH показан на рис. 3, *a* [63] вместе с цветовыми кодами диапазонов длин волн, в которых активируются определенные типы фотоинициаторов, используемые в фотоотверждаемых реставрационных материалах. Из этого профиля видно, что источник QTH считается «широкополосным» в своем спектральном излучении. Таким образом, он обладает способностью активировать широкий спектр фотоинициаторов, которые присутствуют в любом типе фотоотверждаемого стоматологического композита.

Лампы для плазменно-дугового отверждения (РАС) излучают с большей интенсив-

ностью и были в первую очередь разработаны для уменьшения времени облучения как экономического фактора. Лампы РАС излучают свет из светящейся плазмы, состоящей из газовой смеси ионизированных молекул, таких как молекулы ксенона. Спектральный профиль излучения типичного РАС, представленный на рис. 3, *b* [63] показывает, что этот тип источника света обеспечивает высокие уровни излучения в области поглощения ранее описанных фотоинициаторов. Таким образом, источник РАС также относится к широкополосным, и пользователям не нужно беспокоиться о том, какая инициирующая система присутствует в применяющемся реставрационном материале.

Лазеры на ионах аргона (AL) излучают сине-зеленый свет (длины волн от 450 до 500 нм) и поэтому подходят для светоотверждения композитов на основе ди(мет)акриловых мономеров. Типичный спектральный профиль излучения аргонового лазера также представлен на рис. 3, *c* [63]. Видно, что аргоновый лазер излучает в длинноволновой области и поэтому хорошо работает с фотоинициатором CQ (камфорхиноном). Одновременно обращает на себя внимание то, что, к сожалению, этот источник света не очень пригоден для активации композиций, содержащих ТРО. Недостаточно высока эффективность возбуждения молекул PPD. По этой причине и по мере появления альтернативных фотоинициаторов практический интерес к аргон-ионному лазеру для стоматологического фотоотверждения снизился. В то время фотоинициатор Ivocerin® был коммерчески недоступным.

Спектральный профиль излучения типичной стоматологической **светодиодной (LED) лампы** представлен на рис. 3, *d* [63]. Нужно обратить внимание на то, что наличие полосы фиолетового излучения (около 407 нм) предопределяет возможность активации соответствующих типов фотоинициаторов.

Среди всех рассмотренных источников света в настоящее время больше всего используются светодиодные и лампы QTH. Многие исследователи прогнозируют увеличение доли светодиодных источников света в стоматологической практике в будущем. С другой стороны, по мнению авторов [63], превосходство светодиодных устройств над галогенными лампами остается спорным. Напротив, авторы другой работы [64] утверждают, что внедрение светодиодных источников света уже произвело ре-

волюцию в стоматологической практике при использовании ФКМ. Так или иначе, но к общепризнанным преимуществам источников LED относятся более длительный срок службы и меньшее потребление энергии, а также более компактная конструкция и меньшее тепловое воздействие на ткани пациента.

Как частный пример. Имеется информация о широком использовании кварцево-вольфрамовых галогеновых ламп (QTH) в Китае. Большинство стоматологов в городе Чанчунь не знали, что такие источники света требуют периодических испытаний и обслуживания. Это привело к снижению эффективности фотоотверждения и, как следствие, качества стоматологических услуг [65, 66].

Большой проблемой для клиницистов, выполняющих реставрационные процедуры с использованием ФКМ, является восстановление формы и функции зубов за короткое время с минимальным повреждением пульпы. Основной причиной повреждения пульпы является тепловое воздействие источника света, поскольку в настоящее время коммерчески доступные светодиодные блоки питания характеризуются значениями излучательной способности, превышающими 2000 мВт/см^2 . В отношении этой проблемы были проведены исследования, в частности в работах авторов [67–69]. Общее мнение состоит в том, что необходим баланс между световым спектром, мощностью излучения источника и его тепловыделением, а также временем отверждения.

По мнению авторов [70], характеристика источников света, используемых в стоматологической практике, должна содержать следующую информацию: мощность излучения (Вт) и выходная мощность излучения (Вт/см^2), спектральная мощность излучения (Вт/нм), профиль излучения светоотверждающего устройства, данные об изменении температуры в зависимости от расстояния до источника света.

Проблемы, связанные с токсичностью отвержденных ФКМ из-за недостаточной глубины отверждения и большого количества остаточного мономера, а также с опасностью для глаз врача и пациента при использовании различных источников света, рассмотрены в работах [71–73]. Большая часть этих проблем решается при соблюдении правил безопасности [74].

Анализ публикационной и патентной активности в области создания стоматологиче-

ских фотополимерных композитов. Чтобы составить более четкое представление о публикациях, относящихся к данной теме, был проведен поиск в базе данных Scopus по ключевым

словом: «*light-cured dental composite resin* (стоматологическая композитная смола светового отверждения)». Результаты этого поиска представлены на рис. 4.

Рис. 4. Публикационная активность по годам в соответствии с информацией по базе данных Scopus

Из данных рис. 4 следует, что наибольший интерес к этой теме проявился в диапазоне 1984–2020 годов с пиком в 2009 году. Период с 2008 по

2011 гг. характеризуется максимальным количеством документов. Следует отметить, что в этом случае демонстрируются документы всех типов.

Рис. 5. Соотношение публикаций в области стоматологических композитных смол светового отверждения в зависимости от типа документа

В свою очередь документы, найденные по тем же ключевым словам (*light-cured dental composite resin*) и представленные в виде диа-

граммы на рис. 5, позволяют визуализировать информацию о соотношении статей (95,7 %), обзоров (2,3 %), материалов конференций (1,4 %),

заметок (0,2 %) и остальных. Таким образом, подавляющее количество публикаций относится к полнотекстовым статьям.

Профессор Рэй М. Боуэн впервые представил стоматологический композитный материал на основе Bis-GMA в 1962 году. Однако этот факт не был отражен в наукометрических базах данных. Интерес к этому типу материалов начался только после 1972 года. Одновременно отметим, что первая лампа для УФ-отверждения стоматологических композитов была произведена в 1970 году, а в 1976 году впервые на пациенте при прямой реставрации зубов апробирован источник света видимого диапазона [62].

Далее, в последние годы XX века начали исследовать возможность использования светодиодных ламп, которые имеют спектр излучения света в области видимого (синего) диапазона. По всей видимости, заметный рост публикаций в этот период связан с этим обстоятельством. Кроме того, увеличение количества публикаций обусловлено разнообразием предлагаемых на рынке источников света,

а также расширением ассортимента мономеров и появлением новых эффективных фотоинициаторов полимеризации, наполнителей и других добавок, которые обеспечили удешевление и доступность фотополимерных стоматологических материалов.

Следует отметить, что данные по публикационной активности исследователей из Российской Федерации в базе данных Scopus отсутствуют. Вместе с тем это не означает, что такие работы в РФ не проводятся.

Одна из задач настоящей работы заключалась в проведении патентных исследований по тематике обзорной статьи. Для этого были выявлены наиболее подходящие индексы МПК, к которым относятся A61K 6/00 (препараты для стоматологии) и C08F 2/48 (процессы полимеризации ультрафиолетовыми или видимыми лучами). Ретроспектива поиска патентов составляла 21 год. Результаты оценки уровня техники по обозначенным индексам в период с 2000 по 2021 гг. представлены в виде гистограммы на рис. 6.

Рис. 6. Количество опубликованных патентов в период с 2000 по 2021 гг.

Суммирование количества патентов согласно данным рис. 6 дает цифру 692. Можно видеть, что высокий интерес к теме проявился в два периода: с 2000 по 2005 и с 2006 по 2011 гг.

В период с 2012 по 2017 гг. патентная активность несколько снизилась. За пятилетний срок зарегистрировано 110 объектов интеллектуальной собственности. Одновременно отметим,

что за последние 4 года имеет место существенный рост (233) количества патентов.

Каким образом эти 692 патентных документа распределены по странам видно на рис. 7.

Рис. 7. Распределение патентов по странам за период с 2000 по 2021 гг.

Из данных рис. 7 можно сделать вывод о том, что Соединенные Штаты и Япония за указанный период времени запатентовали наибольшее количество технических решений в области фотополимеров для стоматологии, 252 и 216 патентов, соответственно. Далее идут Европейское патентное ведомство (165), Международные патенты РСТ (81), Китай (79), Австралия (72), Германия (54) и Испания (44). На анализируемой гистограмме не приведены данные некоторых стран. Тем не менее, Брази-

лия запатентовала 43, Канада – 43, Великобритания – 31, Франция – 24, Дания – 16, Южная Корея – 15, Италия – 12, Португалия – 12, Греция – 11, Нидерланды – 11, Швеция – 10, Российская Федерация – 5, Чешская Республика – 4, Финляндия – 3 патента.

В результате детального анализа было выделено 70 патентов с наиболее близкими отличительными признаками. В табл. 2 приведены номера таких изобретений, а также страны, в которых они запатентованы.

Таблица 2

Выборка патентов из базы данных PatentScope

Страна	Номер патента
США	US 20210095055; US 20210038353; US 20210038481; US 20210283022; US 20200206091; US 20200179237; US 20200087329; US 20190300552; US 20190292278; US 20190192386; US 20190142704; US 20180092811; US 20170165152; US 20160120764; US 20130123381; US 20090227699; US 20090227700; US 20080081849; US 20050250868; US 20050277705; US 20030166737;
Япония	JP 2020045402; JP2020037534; JP2020045459; JP 2019044065; JP 2015042759; JP 2013177486; JP 2012131931; JP 2011173920; JP 2009051925; JP 2008088432; JP 2005170920; JP 2005089729; JP 2005076022; JP 2004231913; JP 2004196949;
Германия	DE 112006003798; DE 102005019386; DE 000069917261; DE 000010115001;
Бразилия	BR 102013007395; BR PI0207480; BR PI9815890; BR PI9807971
Китай	CN 112105332; CN 111825781; CN 111437201; CN 102512328; CN112689646
Россия	RU 0002726375; RU 0002709201; RU 02363708; RU0002753531; RU 0002752386
Австралия	AU 2007269067; AU 1998096817; AU2021201080
Испания	EP3868767; EP3888615; EP3888616; EP3895681; ES2841406; ES2695237; ES2617621
Международный патент	WO 2020153269; WO2021205326

Ознакомление с описаниями патентов, перечисленных в табл. 2, позволило установить, что подавляющее большинство из них относится к рецептурам фотополимеризующихся стоматологических композитов.

Общий сопоставительный анализ публикационной и патентной активности показывает, что интерес к этому типу материалов остается высоким, учитывая их популярность в стоматологической практике по всему миру.

Заключение

Таким образом, анализ научных и патентных источников информации позволяет сделать следующие основные выводы. Интерес к фотополимерным стоматологическим композициям в мире неуклонно растет. Это отражается в достаточно большом количестве публикаций, главным образом в виде зарубежных статей и обзоров. Эффективность применения фотополимерных композитов в стоматологической практике зависит от типа мономеров, используемых в основе светоотверждаемого композита. Проведенный поиск показал, что в качестве таковых наибольшее применение нашли 2,2-бис[*n*-(2-гидрокси-3-метакрилоксипропокси)фенилен] пропан (Bis-GMA) и 1,6-бис(метакрилокси-2-этоксикарбониламино)-2,4,4-триметилгексан (UDMA). Однако эти мономеры обладают относительно высокой вязкостью, что требует применения мономера-разбавителя. С этой целью в основном используется диметакрилат триэтиленгликоля (TEGDMA).

В рецептуре стоматологических материалов, содержащих сравнительно большое количество неорганических наполнителей (ухудшающих оптические свойства стоматологической композиции), ключевую роль выполняют фотоинициаторы и фотосенсибилизаторы. Анализ литературы позволил выявить основные вещества такого функционального назначения. К ним относятся комбинация камфороксинона с амином, бис-ацилфосфиноксид (BAPO), 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид (TPO), 1-фенил-1,2-пропандион (PPD), различные фотоинициаторы на основе соединений германия, солей йодония и другие.

Что касается источников света, то в настоящее время в основном используются светодиодные (LED) и кварцево-вольфрамово-галогенные (QTH) лампы. К составу фотоиницирующей системы менее чувствительны плазменно-дуговые (PAC) источники света.

Эксплуатационные качества фотополимерного стоматологического композита во многом определяются типом наполнителя, в качестве которого чаще всего используются диоксиды кремния и титана, кремний, бариевые и другие стекла. В настоящее время все большую популярность находят наногибриды, которые включают в себя нано-, и микронаполнители. Прогнозируется, что дальнейшее развитие в области стоматологического материаловедения во многом будет связано с использованием именно наноразмерных наполнителей, а также апретов на основе силанов.

В целом, если прогнозировать дальнейшее развитие полимерного материаловедения в области создания новых ФКМ, то, в первую очередь, необходимо отметить разработки, направленные на применение в рецептурах нанонаполнителей (нанокластеров), что обеспечивает стоматологическим материалам улучшение прочностных свойств и позволяет нивелировать одну из основных проблем – уменьшить полимеризационную усадку. Во-вторых, перспективным является широкое внедрение новой генерации фотоинициаторов на базе германиевых соединений. В-третьих, при условии появления новых, коммерчески доступных и эффективных ди(мет)акрилатных и других мономеров, можно ожидать появления стоматологических ФКМ нового поколения, которые будут способны успешно конкурировать, в частности, с керамическими материалами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Lu H. [et al.]. Properties of a dental resin composite with a spherical inorganic filler // *Operative dentistry*. 2006. № 6 (31). P. 734–740.
2. Barszczewska-Rybarek I. M., Chrószcz M. W., Chladek G. Novel Urethane-Dimethacrylate Monomers and Compositions for Use as Matrices in Dental Restorative Materials // *International journal of molecular sciences*. 2020. № 7 (21).
3. Polydorou O. [et al.]. Urethane dimethacrylate: a molecule that may cause confusion in dental research // *Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials*. 2009. № 1 (91). P. 1–4.
4. Floyd C. J. E., Dickens S. H. Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems // *Dental materials: official publication of the Academy of Dental Materials*. 2006. № 12 (22). C. 1143–1149.
5. Leprince J. G. [et. al.]. Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency // *Dental materials: official publication of the Academy of Dental Materials*. 2013. № 2 (29). P. 139–156.
6. Fugolin A. P. P., Pfeifer C. S. New Resins for Dental Composites // *Journal of Dental Research*. 2017. № 10 (96). P. 1085–1091.
7. Cramer N. B., Stansbury J. W., Bowman C. N. Recent Advances and Developments in Composite Dental Restorative Materials // *Journal of Dental Research*. 2011. № 4 (90). P. 402–416.

8. Delaviz Y., Finer Y., Santerre J. P. 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. (30). P. 16–32.
9. Bienek D. R. [et al.]. Physicochemical, mechanical, and antimicrobial properties of novel dental polymers containing quaternary ammonium and trimethoxysilyl functionalities // *Journal of Functional Biomaterials*. 2020. № 1 (11).
10. Lee Kwang-rae. Characteristics of Ethoxylated-BisGMA as Base Resin of Restorative Composite // *International Journal of Material Sciences*. 2014. № 55(1). P. 126–138.
11. Amirouche-Korichi A., Mouzali M., Watts D. C. Shrinkage strain – Rates study of dental composites based on (BisGMA/TEGDMA) monomers // *Arabian Journal of Chemistry*. 2017. (10). P. 190–195.
12. Al-Nori A. Water sorption of light-cured composites // *Al-Rafidain Dental Journal*. 2004. № 1 (5). P. 1–5.
13. Barszczewska-Rybarek I. M. Structure–property relationships in dimethacrylate networks based on Bis-GMA, UDMA and TEGDMA // *Dental Materials*. 2009. № 9 (25). C. 1082–1089.
14. Pfeifer C. S. [et al.]. Characterization of dimethacrylate polymeric networks: A study of the crosslinked structure formed by monomers used in dental composites // C. S. Pfeifer, Z. R. Shelton, R. R. Braga, D. Windmoller, J. C. Machado, J. W. Stansbury // *European Polymer Journal*. 2011. № 2 (47). P. 162–170.
15. Barszczewska-Rybarek I. M. A Guide through the Dental Dimethacrylate Polymer Network Structural Characterization and Interpretation of Physico-Mechanical Properties // *Materials* 2019, № 24 (12). P. 4057
16. Sunarintyas S. et al. Biomechanical effects of new resin matrix system on dental fiber-reinforced composites // *Asian Journal of Chemistry*. 2016. № 7 (28). P. 1617–1620.
17. Prezotto G.F.D.S. et al. Light-curing units, photoinitiators system, and monomers on physico-mechanical properties of experimental composite resins // *Revista Materia*. 2020. № 3 (25). P. 1–9.
18. Pereira S.G. et al. Novel light-cured resins and composites with improved physicochemical properties // *Dental Materials*. 2007. № 10 (23). P. 1189–1198.
19. Okulus Z., Buchwald T., Voelkel A. Characterization of light-cured, dental-resin-based biocomposites // *Journal of Applied Polymer Science*. 2015. № 47 (132).
20. Leprince J.G. et al. New insight into the “depth of cure” of dimethacrylate-based dental composites // *Dental Materials*. 2012. № 5 (28). P. 512–520.
21. Shi S., Nie J. Dimethacrylate based on cycloaliphatic epoxide for dental composite // *Dental Materials*. 2008. № 4 (24). P. 530–535.
22. Moszner N. [et al.] A partially aromatic urethane dimethacrylate as a new substitute for Bis-GMA in restorative composites // *Dental Materials*. 2008. № 5 (24). P. 694–699.
23. Kerby R.E. [et al.] Synthesis and evaluation of modified urethane dimethacrylate resins with reduced water sorption and solubility // *Dental Materials*. 2009. № 3 (25). P. 302–313.
24. Oliveira D. C. R. de [et al.]. Effect of low shrinkage monomers on physicochemical properties of dental resin composites // *Brazilian Dental Journal*. 2015. № 3 (26). P. 272–276.
25. Wu X. et al. Development of novel dental nanocomposites reinforced with polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) // *Dental Materials*. 2010. Vol. 26, № 5. P. 456–462.
26. Asmussen S., Vallo C. Characterization of light-cured dimethacrylate resins modified with silsesquioxanes // *Journal of Materials Science*. 2011. № 7 (46). P. 2308–2317.
27. Rastelli A. N. S. [et al.]. The filler content of the dental composite resins and their influence on different properties // *Microscopy Research and Technique*. 2012. № 6 (75). P. 758–765.
28. Yu B., Lim H.-N., Lee Y.-K. Influence of nano- and micro-filler proportions on the optical property stability of experimental dental resin composites // *Materials and Design*. 2010. № 10 (31). P. 4719–4724.
29. Moszner N., Hirt T. New polymer-chemical developments in clinical dental polymer materials: Enamel–dentin adhesives and restorative composites // *undefined*. 2012. № 21 (50). P. 4369–4402.
30. Atai M., Pahlavan A., Moin N. Nano-porous thermally sintered nano silica as novel fillers for dental composites // *Dental Materials*. 2012. № 2 (28). P. 133–145.
31. Karabela M. M., Sideridou I. D. Synthesis and study of properties of dental resin composites with different nanosilica particles size // *Dental Materials*. 2011. № 8 (27). P. 825–835.
32. Wang R. [et al.]. Wear behavior of light-cured resin composites with bimodal silica nanostructures as fillers // *Materials Science and Engineering C*. 2013. № 8 (33). P. 4759–4766.
33. Kumar S. R., Patnaik A., Bhat I. K. Wear behavior of light-cured dental composite reinforced with silane-treated nanosilica filler // *Polymers for Advanced Technologies*. 2018. № 5 (29). P. 1394–1403.
34. Sandomierski M. [et al.] Silica-filled methacrylic composites with extremely high compressive strength // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2021. (116).
35. Raorane D. v. [et al.]. Experimental synthesis of size-controlled TiO₂ nanofillers and their possible use as composites in restorative dentistry // *The Saudi Dental Journal*. 2019. № 2 (31). P. 194–203.
36. Faria-e-Silva A. L., Pfeifer C. S. Impact of thio-urethane additive and filler type on light-transmission and depth of polymerization of dental composites // *Dental materials: official publication of the Academy of Dental Materials*. 2017. № 11 (33). P. 1274–1285.
37. Hyun H.-K., Salehi S., Ferracane J.L. Biofilm formation affects surface properties of novel bioactive glass-containing composites // *Dental Materials*. 2015. № 12 (31). P. 1599–1608.
38. Hyun H.-K., Ferracane J.L. Influence of biofilm formation on the optical properties of novel bioactive glass-containing composites // *Dental Materials*. 2016. № 9 (32). P. 1144–1151.
39. Par M. et al. Polymerization kinetics of experimental bioactive composites containing bioactive glass // *Journal of Dentistry*. 2018. (76). P. 83–88.
40. Al-eesa N.A. [et al.] Remineralising fluorine containing bioactive glass composites // *Dental Materials*. 2021. № 4 (37). P. 672–681.
41. Sideridou I.D., Karabela M.M. Effect of the structure of silane-coupling agent on dynamic mechanical properties of dental resin-nanocomposites // *Journal of Applied Polymer Science*. 2008. № 1 (110). P. 507–516.
42. Nunes T.G., Pereira S.G., Kalachandra S. Effect of treated filler loading on the photopolymerization inhibition and shrinkage of a dimethacrylate matrix // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2008. № 5 (19). P. 1881–1889.
43. Khongwong W. [et al.] Influence of silane coupling agent and nano-filler on the properties of dental resin composite cements // *Key Engineering Materials*. 2016. (690). P. 230–235.
44. Karabela M.M., Sideridou I.D. Synthesis and study of physical properties of dental light-cured nanocomposites using different amounts of a urethane dimethacrylate trialkoxysilane coupling agent // *Dental Materials*. 2011. № 11 (27). P. 1144–1152.
45. Topa M., Ortyl J. Moving towards a finer way of light-cured resin-based restorative dental materials: Recent advances in photoinitiating systems based on iodonium salts // *Materials*. MDPI AG, 2020. № 18 (13).
46. Kowalska A., Sokolowski J., Bociong K. The Photo-initiators Used in Resin Based Dental Composite-A Review and Future Perspectives // *Polymers*. 2021. № 3 (13). J. 1–17.

47. Grohmann C. V. S. [et al.]. Influence of different concentration and ratio of a photoinitiator system on the properties of experimental resin composites // *Brazilian Dental Journal*. 2017. № 6 (28). P. 726–730.
48. Oliveira D. C. R. S. de [et al.]. Effect of different photoinitiators and reducing agents on cure efficiency and color stability of resin-based composites using different LED wavelengths // *Journal of Dentistry*. 2015. № 12 (43). P. 1565–1572.
49. Schneider L. F. J. [et al.]. Alternative photoinitiator system reduces the rate of stress development without compromising the final properties of the dental composite // *Dental Materials*. 2009. № 5 (25). P. 566–572.
50. Pratap B. [et al.]. Resin based restorative dental materials: characteristics and future perspectives // *Japanese Dental Science Review*. 2019. № 1 (55). P. 126–138.
51. Gajewski V. E. S. [et al.]. Monomers used in resin composites: degree of conversion, mechanical properties and water sorption/solubility // *Brazilian dental journal*. 2012. № 5 (23). P. 508–514.
52. Nassar H., Chu T.-M., Platt J. Optimizing light-cured composite through variations in camphorquinone and butyl-hydroxytoluene concentrations // *Brazilian oral research*. 2016. № 1 (30).
53. Sakurai T. [et al.]. Preparation and properties of network polymers of urethane dimethacrylate bearing photo-initiating unit // *Designed Monomers and Polymers*. 2013. № 4 (16). P. 358–365.
54. Moszner Norbert. Ivoclar Vivadent Report. Published by Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein© (Schaan 664523/en2013-11-12). 2013.
55. Moszner N. et al. Tetraacylgermanes as highly efficient photoinitiators for visible light cured dimethacrylate resins and dental composites // *Journal of Applied Polymer Science*. 2018. № 15 (135).
56. Study of the Influence of Pigments in the Polymerization and Mechanical Performance of Commercial Dental Composites / Adriana Fontes, Eduardo Di Mauro, Luiz Dall'Antonia, Walter Sano // *Rev Odontol Bras Central*. 2012. P. 468–470.
57. 2021 Trends in Restorative Dentistry: Composites, Curing Lights, and Matrix Bands - PubMed [Electronic resource]. URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33735582/> (accessed: 15.11.2021).
58. Shortall A.C. [et al.]. Guidelines for the selection, use, and maintenance of LED light-curing units - Part I // *British dental journal*. Br Dent J, 2016. № 8 (221). P. 453–460.
59. Shortall A.C. [et al.]. Guidelines for the selection, use, and maintenance of LED light-curing units - Part II // *British dental journal*. Br Dent J, 2016. № 9 (221). P. 551–554.
60. Malhotra N., Mala K. Light-curing considerations for resin-based composite materials: a review. Part I // *Compendium of continuing education in dentistry* (Jamesburg, N.J.: 1995). *Compend Contin Educ Dent*, 2010. № 7 (31). P. 498–505.
61. Malhotra N., Mala K. Light-curing considerations for resin-based composite materials: a review. Part II // *Compendium of continuing education in dentistry* (Jamesburg, N.J.: 1995). *Compend Contin Educ Dent*, 2010. № 8 (31).
62. Light curing of resin-based composites in the LED era / Norbert Krämer, Ulrich Lohbauer, Franklin Garcia-Godoy, Roland Frankenberger // *American journal of dentistry*. 2008. № 21 (3). P. 135–42.
63. Rueggeberg F. A. [et al.]. Light curing in dentistry and clinical implications: a literature review // *Brazilian Oral Research*. 2017. (31). P. 64–91.
64. Jandt K. D., Mills R. W. A brief history of LED photopolymerization // *Dental materials: official publication of the Academy of Dental Materials*. 2013. № 6 (29). P. 605–617.
65. Hao X. [et al.]. A survey of power density of light-curing units used in private dental offices in Changchun City, China // *Lasers in medical science*. 2015. № 2 (30). P. 493–497.
66. Jadhav S. [et al.]. Influence of light curing units on failure of direct composite restorations // *Journal of Conservative Dentistry: JCD*. 2011. № 3 (14). P. 225–227.
67. Runnacles P. [et al.]. In vivo temperature rise in anesthetized human pulp during exposure to a polywave LED light curing unit // *Dental materials: official publication of the Academy of Dental Materials*. 2015. № 5 (31). P. 505–513.
68. Kwon S.-J. [et al.]. Thermal irritation of teeth during dental treatment procedures // *Restorative dentistry & endodontics*. 2013. № 3 (38). P. 105–112.
69. Leprince J. [et al.]. Pulpal-temperature rise and polymerization efficiency of LED curing lights // *Operative dentistry*. 2010. № 2 (35). P. 220–230.
70. Price R. B., Ferracane J. L., Shortall A. C. Light-Curing Units: A Review of What We Need to Know // *Journal of dental research*. 2015. № 9 (94). P. 1179–1186.
71. Alpöz A. R. [et al.]. Effects of Light Curing Method and Exposure Time on Mechanical Properties of Resin Based Dental Materials // *European journal of dentistry*. 2008. № 01 (02). P. 37–42.
72. Polydorou O. [et al.]. Long-term release of monomers from modern dental-composite materials // *European journal of oral sciences*. 2009. № 1 (117). P. 68–75.
73. Geurtsen W. Substances released from dental resin composites and glass ionomer cements // *European journal of oral sciences*. 1998. № 2 (106). P. 687–695.
74. McCusker N. [et al.]. Light curing in orthodontics; should we be concerned? // *Dental materials: official publication of the Academy of Dental Materials*. 2013. № 6 (29).

*A. M. Lalatovich¹, M. A. Vaniev¹, N. V. Sidorenko¹
Y. A. Makedonova², D. Yu. Dyachenko², S. V. Dyachenko²*

PHOTOPOLYMERIZED COMPOSITIONS AND LIGHT SOURCES FOR DENTAL PRACTICE (REVIEW)

¹ **Volgograd State Technical University**

² **Volgograd State Medical University**

The review presents an analysis of articles published for the period 2005–2021. in top-rated publications devoted to the research results in the field of creating light-curing (photopolymerizable) compositions for use in dental practice. The information concerning the main ingredients of the compositions: di (meth) acrylate monomers, fillers, pigments, and photoinitiators is summarized. A comparative assessment of light sources, which determine the curing efficiency of materials of such a functional purpose, is presented. The results of a patent search, in the PatentScope database, are presented. For the period 2000–2021. have been identified 692 patents, which are related to the creation of dental photopolymer composites.

Keywords: di (meth) acrylate monomers, photopolymerizable compositions, photoinitiators, dental photopolymer composite, light sources.