KAROLINA DRZEWIECKA^{1, A-D}, JOANNA KLECZEWSKA^{2, B, C}, MICHAŁ KRASOWSKI^{3, B, C},
BARBARA ŁAPIŃSKA^{1, C, E, F}, JERZY SOKOŁOWSKI^{1, A, E, F}

Wpływ dodatku amorficznego fosforanu wapnia (ACP) na wytrzymałość eksperymentalnego kompozytu światłoutwardzalnego

The Influence of Amorphous Calcium Phosphate Addition on Mechanical Properties of the Experimental Light-Cured Dental Composite

¹ Zakład Stomatologii Ogólnej, Uniwersytet Medyczny w Łodzi, Łódź, Polska

² Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Politechnika Łódzka, Łódź, Polska

³ Uczelniane Laboratorium Badań Materiałowych, Uniwersytet Medyczny w Łodzi, Łódź, Polska

A – koncepcja i projekt badania, B – gromadzenie i/lub zestawianie danych, C – analiza i interpretacja danych, D – napisanie artykułu, E – krytyczne zrecenzowanie artykułu, F – zatwierdzenie ostatecznej wersji artykułu

Streszczenie

Wprowadzenie. Dostępne obecnie materiały kompozytowe znajdują szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach stomatologii. Rozwój inżynierii polimerów umożliwia modyfikację składu kompozytów dentystycznych dodatkami o działaniu remineralizacyjnym względem szkliwa i zębiny, takimi jak amorficzny fosforan wapnia (ACP). Powstaje jednak pytanie, czy taka ingerencja w skład materiału kompozytowego będzie miała wpływ na jego właściwości chemiczne i fizyczne.

Cel pracy. Ocena wytrzymałości mechanicznej eksperymentalnego materiału kompozytowego modyfikowanego ACP.

Materiał i metody. Do badań wykorzystano eksperymentalny materiał kompozytowy o półpłynnej konsystencji na bazie żywic dimetakrylanowych Bis-GMA i TEGDMA (60:40) zawierający 25% wag. krzemionki ARSIL oraz dodatek amorficznego fosforanu wapnia (ACP) w postaci proszku. Wyodrębniono 3 grupy badane ($n = 13$) w zależności od dodanej ilości ACP do materiału kompozytowego. Grupę kontrolną stanowiły próbki wykonane z kompozytu bez dodatku ACP. Próbkę do badań wykonano w formie walców o wysokości 3 mm i średnicy 5 mm, wypełniając silikonową formę uzyskaną pastą kompozytową dwoma warstwami. Warstwy materiału polimeryzowano światłem lampy polimeryzacyjnej Megalux® (Mega Physik Dental). Do oceny wytrzymałości próbek wykorzystano test średnicowej wytrzymałości na rozciąganie (DTS) przeprowadzony w uniwersalnym urządzeniu testującym Zwick-Roell Z202 (Zwick-Roell) przy prędkości przesuwu belki poprzecznej 2 mm/min. W każdej grupie zbadano 10 próbek. Twardość próbek określano metodą Vickersa w mikrotwardościomierzu ZHV μ (Zwick-Roell). Pomiary przeprowadzono przy obciążeniu 1 kg (HV1), a czas penetracji wglębnika wynosił 10 s. Dla 3 próbek z każdej grupy przeprowadzono 5-krotny pomiar twardości.

Wyniki. Największe wartości w badaniu DTS uzyskano dla kompozytu o 15,25% wag. zawartości ACP (15,25% wag.), a najmniejsze dla kompozytu o 10,72% wag. zawartości ACP, przy czym wartości te były niższe niż dla grupy kontrolnej. Różnice te nie były jednak istotne statystycznie. Największą twardość wykazały próbki o największej zawartości ACP, a najmniejszą próbki kompozytu bez dodatku ACP.

Wnioski. Dodatek ACP do materiału kompozytowego zwiększa istotnie twardość materiału kompozytowego, ale nie wpływa na jego wytrzymałość (Dent. Med. Probl. 2016, 53, 1, 34–40).

Słowa kluczowe: ACP, materiały kompozytowe, remineralizacja, wytrzymałość na rozciąganie.

Abstract

Background. Currently available composite materials are widely used in many branches of dentistry. The development of polymer engineering allows for the modification of these materials' composition by adding substances which remineralize enamel and dentin, such as amorphous calcium phosphate (ACP). However, the question arises whether the addition of ACP to composite materials will have an impact on their physical and chemical properties.

Objectives. The aim of the study was to evaluate the mechanical properties of an experimental ACP-modified dental composite.

Material and Methods. The study used an experimental semi-flow composite material based on dimetacrylic resins BisGMA and TEGDMA (60:40) filled with colloidal silica and ACP as powder. Three study groups ($n = 13$) were created, depending on the amount of ACP added to the basic composite. The experimental composite without ACP was the control group. Roller-shaped samples 3 mm high and of 5 mm in diameter were prepared by filling the silicone matrix with the obtained composite paste in two layers. The material was light-cured with a LED polymerization lamp. Diametral tensile strength (DTS) was tested using Zwick Roell Z020 device with transverse bar movement velocity at 2 mm/min. Ten samples in each group were examined. The hardness of samples was evaluated using the HV1/10 method in the ZHV μ (Zwick-Roell) hardness tester. From each group 3 samples were tested, hardness was measured fivefold for each sample.

Results. The highest value of DTS was obtained for the composite with the highest content of ACP (15.25% wag.) and the lowest value for the composite with 10.7% content of ACP; still both values were lower than for the control group, but those differences were not statistically significant. The greatest hardness was obtained for the composite with the highest amount of ACP and the lowest hardness for the material without ACP.

Conclusions. Addition of ACP to the composite material significantly increases its hardness, but does not influence its durability (*Dent. Med. Probl.* 2016, 53, 1, 34–40).

Key words: ACP, composite materials, remineralization, diametral tensile strength.

Fosforany wapnia występują zarówno w tkankach chorobowo niezmineralizowanych (kości, szkliwo, zębina), jak i w patologicznych zwapnieniach (blaszki miażdżycowe, kamienie moczowe i zębinowe) [1]. W tabeli 1 przedstawiono główne formy fosforanu wapnia o znaczeniu biologicznym.

W tkankach twardych kości i zębów fosforan wapnia występuje przeważnie w formie hydroksyapatytu (HAp) [1], którego głównym bezpośrednim i/lub pośrednim prekursorem jest amorficzny fosforan wapnia (ACP) [3]. ACP od dawna jest obiektem badań wielu naukowców. Mahamid et al. [4] dowiedli, że ACP jest główną mineralną fazą w nowo formującej się kości ryby danio przegowanego (*zebrafish*). Inne obserwacje *in vitro* i *in vivo* dotyczące procesów mineralizacji kości wśród bezkręgowców dowodzą, że ACP jest fazą prekursorową dojrzałych minerałów krystalicznych tych tkanek. Badania pokazują również, że ACP może

brać udział w mineralizacji włókien kolagenowych przez różne mechanizmy [4, 5]. Beniash et al. [6] wykazali istotny udział przejściowych nierozpuszczalnych faz ACP w mineralizacji szkliwa siekaczy żuchwy myszy. Amorficzny fosforan wapnia jest związkiem szeroko stosowanym w biomedycynie dzięki swojej doskonałej bioaktywności, wysokiej adhezji komórek, regulowanemu poziomowi biodegradacji oraz dobrej osteokondukcji [7].

Stosunkowo duża rozpuszczalność ACP i znaczny potencjał konwersji w HAp w środowisku wodnym decydują o aktywności ACP w procesach mineralizacji. Cechy te mogą jednak stanowić ograniczenie w stosowaniu ACP jako dodatku do materiałów stomatologicznych, ponieważ wtedy jest pożądana stabilność strukturalna, mechaniczna i chemiczna [2]. ACP w połączeniu z fosfopeptydem kazeiny (CCP) tworzy kompleks CCP-ACP, który jest stosowany w profilaktyce stomatologicznej m.in. ja-

Tabela 1. Fosforany wapnia (CaP) o znaczeniu biomedycznym [2]

Table 1. Calcium phosphate (CaP) of biomedical significance [2]

Akronim Acronym	CaP	Wzór chemiczny Compositional formula
ACP	amorficzny fosforan wapnia	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
MCP	fosforan jednowapniowy	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
DCPA	fosforan dwuwapniowy bezzwodny	CaHPO_4
DCPD	fosforan dwuwapniowy uwodniony	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
TCP	fosforan trójwapniowy	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
OCP	fosforan ośmiowapniowy	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
HAP	hydroksyapatyt	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$

ko składnik past o działaniu remineralizacyjnym względem twardych tkanek zębów oraz znoszącym nadmierną wrażliwość zębiny [8, 9]. ACP oceniano również jako fazę wypełniacza w bioaktywnych polimerowych kompozytach [10]. Gdy ACP zostanie połączony z odpowiednią żywicą, jego bioaktywność może okazać się bardzo użyteczna w działaniu profilaktycznym materiału kompozytowego przez zapobieganie demineralizacji i sprzyjanie remineralizacji tkanek twardych zębów [2].

Celem pracy była ocena wytrzymałości mechanicznej eksperymentalnego materiału kompozytowego modyfikowanego ACP.

Material i metody

Do badań wykorzystano eksperymentalny materiał kompozytowy o półpłynnej konsystencji na bazie żywic dimetakrylanowych BisGMA i TEGDMA w stosunku wagowym 60 : 40 zawierający 25% wag. krzemionki ARSIL (Zakłady Chemiczne „Rudniki”, Polska) oraz dodatek amorficznego fosforanu wapnia (ACP) w postaci proszku. Wyodrębniono 3 badane grupy ($n = 13$) w zależności od dodanej ilości ACP do materiału kompozytowego (tab. 2). Ilość dodatku każdorazowo dokładnie homogenizowano z 2 g kompozytu bazowego. Grupę kontrolną stanowiły próbki wykonane z kompozytu bez dodatku ACP.

Na potrzeby badań z masy silikonowej wykonano formy w kształcie walca o wysokości 3 mm i średnicy 5 mm. Formę silikonową wypełniano pastą kompozytową w 2 warstwach (każda o grubości 1,5 mm). Warstwy materiału polimeryzowano światłem lampy polimeryzacyjnej Megalux® (Mega Physik Dental) o natężeniu 800 mW/cm² i mocy 105 W przez 30 s, uprzednio przykrywając formę paskiem celuloidowym.

Do oceny wytrzymałości próbek wykorzystano test średnicowej wytrzymałości na rozciąganie (DTS – Diametral Tensile Strength) przeprowadzony w uniwersalnym urządzeniu testującym Zwick-Roell Z020® (Zwick-Roell) przy prędkości przesuwu belki poprzecznej 2 mm/min. Badanie

wykonano po 24-godzinym przechowywaniu próbek w środowisku suchym, w temperaturze pokojowej. Wartości maksymalnych naprężeń powodujących pękanie próbek materiału były obliczane i rejestrowane przez komputer sprzężony z urządzeniem testującym i wyposażony w oprogramowanie do badań wytrzymałościowych TestXpert (Zwick-Roell GmbH). W każdej grupie zbadano 10 próbek.

Twardość próbek określano metodą Vickersa w mikrotwardościomierzu ZHVμ (Zwick-Roell), pomiarów dokonano przy obciążeniu 1 kg, a czas penetracji wgłębnika wynosił 10 s (na podstawie wytycznych Polskiej Normy PN-EN ISO 6507-1). Dla 3 próbek z każdej grupy przeprowadzono 5-krotny pomiar twardości, a następnie wyliczono średnią arytmetyczną uzyskanych wyników. Badania przeprowadzono w Uczelnianym Laboratorium Badań Materiałowych Uniwersytetu Medycznego w Łodzi.

Zgodność rozkładów rozpatrywanych zmiennych z rozkładem normalnym badano z użyciem testu Shapiro-Wilka, a jednorodność wariancji – testem Levene’a. Z uwagi na to, że rozkłady zmiennych w obu badaniach nie odbiegały od rozkładu normalnego, a wariancje okazały się jednorodne, analizę porównawczą przeprowadzono za pomocą analizy wariancji (ANOVA) dla klasyfikacji pojedynczej. Założono poziom istotności $\alpha = 0,05$. Za istotne statystycznie uznawano wyniki, gdy wyliczone prawdopodobieństwo testowe p spełniało nierówność $p < 0,05$. Do analizy statystycznej wyników badań wykorzystano program STATISTICA 10.0 (StatSoft Inc., 2011).

Wyniki

Wyniki badań wytrzymałościowych (DTS) zestawiono w tabeli 3.

Spośród badanych grup największe średnie wartości wytrzymałości (DTS) uzyskano w grupie kompozytu o największej zawartości ACP, a najmniejsze miał kompozyt z dodatkiem 10,7% wag. ACP. Były to wartości nieznacznie mniejsze od uzyskanych dla grupy kontrolnej, bez dodatku amor-

Tabela 2. Proporcje składników (kompozyt, ACP) w poszczególnych grupach (1, 2, 3, 0 – grupa kontrolna)

Table 2. The proportion of ingredients (resin composite, ACP) in experimental groups (1, 2, 3, 0 – control group)

Numer badanej grupy Group no.	Ilość kompozytu The amount of composite – g	Ilość ACP The amount of ACP – g	Ilość ACP w kompozycie zmodyfikowanym The amount of ACP in the modified composite – % wag.
0	2	–	–
1	2	0,12	5,67
2	2	0,24	10,72
3	2	0,36	15,25

Tabela 3. Wyniki badania DTS**Table 3.** DTS results

Numer badanej grupy Group no.	Liczba próbek No. of samples	Średnia wartość DTS Mean DTS value – MPa	Odchylenie standardowe Standard deviation	Przedział ufności Confidence interval – 95%C
0	10	26,41	5,09	22,77–30,05
1	10	24,57	4,81	21,13–28,02
2	10	23,20	4,97	19,65–26,75
3	10	26,23	3,91	23,44–29,02

Ryc. 1. Wyniki badania DTS – analiza statystyczna**Fig. 1.** DTS results – statistical analysis

ficznego fosforanu wapnia. Różnice w wynikach wytrzymałości nie były istotne statystycznie (ryc. 1).

Wyniki badania twardości próbek metodą Vickersa przedstawia tabela 4.

Największą twardość wykazały próbki o największej zawartości ACP (grupa 3), a najmniejszą próbki kompozytu bez dodatku ACP (grupa kontrolna). Analiza statystyczna pokazała, że istotne różnice zachodzą między średnimi dla grupy kontrolnej a średnimi dla pozostałych grup (wszystkie wyliczone wartości p dla par spełniają nierówność $p < 0,0001$) oraz między średnią dla grupy 3 a średnią dla grupy 2 ($p = 0,0457$) (ryc. 2).

Omówienie

Postęp inżynierii materiałowej umożliwia modyfikację materiałów polimerowych dodatkami o działaniu remineralizacyjnym względem szkliwa i zębiny, takimi jak amorficzny fosforan wapnia (ACP).

Oprócz udowodnionej skuteczności preparatów stomatologicznych zawierających ACP w re-

mineralizacji wczesnych zmian próchnicowych szkliwa [11] dowiedziono również, że nanokompozyt zmodyfikowany ACP ma wpływ na charak-

Tabela 4. Wyniki badania twardości metodą Vickersa**Table 4.** Results of Vickers hardness test method

Numer grupy Group no.	Numer próbki Sample no.	Średnia wartość Mean value
0	1	17,8
	2	15,0
	3	18,8
1	1	24,6
	2	25,0
	3	25,6
2	1	23,4
	2	22,4
	3	24,0
3	1	23,2
	2	26,0
	3	27,0

Ryc. 2. Wyniki badania twardości metodą Vickersa – analiza statystyczna

Fig. 2. The results of Vickers hardness test method – statistical analysis

ter biofilmu tworzącego się na powierzchni wypełnienia. Nanokompozyt z 40% zawartością ACP neutralizuje roztwór kwasu mlekowego o pH 4 do wartości 5,69 w ciągu 10 min. Dla porównania pH wokół próbek wykonanych z kompozytu konwencjonalnego wyniosło około 4. Stosując test aktywności przeciwdrobnoustrojowej metodą dyfuzyjną, nie zaobserwowano strefy hamowania wzrostu bakterii *Streptococcus mutans* dla próbki kompozytu komercyjnego. Dla nanokompozytu z 40% zawartością ACP wykazano natomiast strefę inhibicji wynoszącą $2,5 \pm 0,7$ mm [12].

Podsumowując, kompozyt zawierający ACP jest materiałem o cennych w codziennej praktyce stomatologicznej właściwościach pozwalających na zmniejszenie potencjału próchnicotwórczego płytki nazębnej wokół wypełnień, przeciwdziałających próchnicy wtórnej oraz sprzyjających procesom remineralizacyjnym twardych tkanek zębów.

Antonucci et al. [13, 14] stworzyli unikatowy, aktywny biologicznie materiał kompozytowy zawierający ACP jako wypełniacz stanowiący rezerwuár jonów wapniowych i fosforanowych, których uwalnianie sprzyja procesom mineralizacji twardych tkanek zębów. Istnieje jednak prawdopodobieństwo, że ingerencja w skład kompozytów przez domieszkę takich substancji może wpływać na właściwości mechaniczne modyfikowanych materiałów kompozytowych. ACP nie jest wypełniaczem wzmacniającym, jak w przypadku zastosowania silanizowanych wypełniaczy szklanych [7]. Według O'Donnell et al. [15] kompozyt zawierający ACP jako wypełniacz wykazuje mniejsze właściwości mechaniczne i wytrzymałościowe oraz większą sorpcję wody w porównaniu z materiałami kompozytowymi z wypełniaczem w postaci silani-

zowanego szkła lub ceramiki. Może to mieć związek z brakiem chemicznego połączenia między nieorganicznym wypełniaczem ACP a organiczną żywicą kompozytu. Dunn [16] oraz Foster et al. [17] przeprowadzili badania mające na celu porównanie wytrzymałości połączenia zamka ortodontycznego ze szkliwem zębów z użyciem komercyjnie dostępnego kompozytu ortodontycznego zawierającego ACP z wytrzymałością uzyskaną przy zastosowaniu konwencjonalnego materiału opierającego się na żywicy. W obu przypadkach siła wiązania uzyskana przez zacementowanie zamka ortodontycznego materiałem kompozytowym zawierającym ACP była mniejsza niż w przypadku konwencjonalnego kompozytu, ale nadal satysfakcjonująca i niewykluczająca go z użytku klinicznego.

W badaniach własnych nie wykazano istotnych statystycznie różnic w wytrzymałości mechanicznej (w teście średnicowej wytrzymałości na rozciąganie) eksperymentalnego materiału kompozytowego po jego modyfikacji dodatkiem ACP. Podobne badania przeprowadzili Park et al. [18], uzyskując porównywalne wartości DTS dla kompozytu zawierającego ACP i kompozytu zawierającego HAp jako wypełniacz lub mikrowypełniacz szklany (OX50), przechowywanych w środowisku suchym. Wyniki te były jednak mniejsze niż dla komercyjnie dostępnego kompozytu typu base/liner. Zaobserwowali oni również znaczne zmniejszenie średniej wartości DTS dla kompozytu z ACP (z 21,9 MPa do 17,8 MPa) po 24-godzinym przechowywaniu w środowisku wodnym. Prawdopodobnie jest to związane z potencjalnym wypłukiwaniem się ACP z materiału w obecności wody. Moreau et al. [19] dowiedli natomiast, że nanokompozyt zawierający ACP wykazuje długo-

terminową (ocenianą po 2 latach), umiarkowanie większą wartość DTS niż kontrolny kompozyt komercyjny i znacznie większą niż glasonomer modyfikowany żywicą.

Ważnym kryterium związanym z wytrzymałością mechaniczną materiału jest jego zużycie i wytrzymałość na zginanie. W przypadku materiałów zawierających ACP badania pokazują, że głębokość zużycia badanego materiału zwiększa się wraz z większą ilością ACP jako wypełniacza [19]. Zmniejszenie wartości może być spowodowane wymywaniem cząstek ACP z warstwy wierzchniej materiału poddanemu tarcia, co przy dużej zawartości ACP w materiale przekłada się na zwiększone zużycie ściernie. Inne badania pokazały, że wytrzymałość na zginanie (*flexural strength*) nanokompozytu zawierającego 10–30% wagowych wypełniacza w postaci nanocząstek ACP jest porównywalna z wytrzymałością komercyjnego kompozytu hybrydowego [12]. Nanokompozyt z 40% zawartością ACP wykazał wytrzymałość na zginanie zbliżoną do materiału kompozytowego mikrofilowego, co było wartością 2-krotnie większą niż dla glasonomeru modyfikowanego żywicą.

Badacze dążą do poprawienia właściwości mechanicznych kompozytów zmodyfikowanych ACP przy zachowaniu ich potencjału remineralizacyjnego przez m.in. silanizację i/lub mielenie wypełniacza ACP [20]. Silanizacja ziaren ACP umożliwia chemiczne wiązanie cząstek ACP z fazą or-

ganiczną kompozytu. Mielenie wypełniacza ACP poprawia natomiast dyspersję ACP w matrycy polimerowej i zapobiega tworzeniu się dużych aglomeratów ACP destabilizujących strukturę sieci kompozytu. Marovic et al. [21] oceniali wpływ dodatków w postaci wypełniacza szklanego o różnej wielkości cząstek i różnym stopniu modyfikacji silanem na właściwości materiału kompozytowego zawierającego ACP. W badaniu dowiedziono, że eksperymentalny kompozyt z ACP z dodatkiem 10% wag. szkła barowego ma największą wytrzymałość na zginanie spośród innych badanych materiałów zawierających ACP. Moduł sprężystości również poprawiono przez wprowadzenie inertnego wypełniacza do struktury kompozytu zawierającego ACP, a zwłaszcza 10% wag. szkła strontowego. Dodatek inertnych wypełniaczy szklanych stosowanych w małym udziale masowym (około 10%) ma niewielki wpływ na profil uwalniania jonów wapniowych i fosforanowych z kompozytów zawierających ACP, którego zawartość jest wystarczająca, aby sprzyjać tworzeniu hydroksyapatytu.

Modyfikacja kompozytu amorficznym fosforanem wapnia (ACP) wydaje się obiecującą drogą do uzyskania materiału odtwórczego o charakterze remineralizacyjnym i przeciwdziałającym demineralizacji twardych tkanek zęba.

Dodatek ACP do materiału kompozytowego wyraźnie zwiększa twardość HV materiału kompozytowego, ale nie wpływa znacząco na jego wytrzymałość.

Piśmiennictwo

- [1] LEGEROS R.Z.: Calcium phosphates in oral biology and medicine. Karger, Basel, 1991, 1–201.
- [2] SKRTIC D., ANTONUCCI J.M., EANES E.D.: Amorphous calcium phosphate-based bioactive polymeric composites for mineralized tissue regeneration. J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 2003, 108, 167–182.
- [3] EANES E.D.: Amorphous calcium phosphate: thermodynamic and kinetic considerations. [In:] Calcium Phosphates in Biological and Industrial Systems. Eds.: Amjad Z. Kluwer Academic Publisher, Boston, 1998, 21–39.
- [4] MAHAMID J., SHARIR A., ADDADI L., WEINER S.: Amorphous calcium phosphate is a major component of the forming fin bones of zebrafish: indications for an amorphous precursor phase. Proc. Natl. Acad. Sci. 2008, 105, 12748–12753.
- [5] WANG L., NANCOLLAS G.H.: Pathways to biomineralization and biodegradation of calcium phosphates: the thermodynamic and kinetic controls. Dalton Trans. 2009, 21, 2665–2672.
- [6] BENIASH E., METZLER R.A., LAM R.S., GILBERT P.U.: Transient amorphous calcium phosphate in forming enamel. J. Struct. Biol. 2009, 166, 133–143.
- [7] LI Y.B., LI D.X., WENG W.J.: Amorphous calcium phosphates and its biomedical application. J. Inorgan. Mater. 2007, 22, 775–782.
- [8] IJIMA Y., CAI F., SHEN P., WALKER G., REYNOLDS C., REYNOLDS E.C.: Acid resistance of enamel subsurface lesions remineralized by a sugar-free chewing gum containing casein phosphopeptide-amorphous calcium phosphate. Caries Res. 2004, 38, 551–556.
- [9] SHEN P., CAI F., NOWICKI A., VINCENT J., REYNOLDS E.C.: Remineralization of enamel subsurface lesions by sugar-free chewing gum containing casein phosphopeptide-amorphous calcium phosphate. J. Dent. Res. 2001, 80, 2066–2070.
- [10] DOROZHUKIN S.V., EPPLE M.: Biological and medical significance of calcium phosphates. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2002, 41, 3130–3146.
- [11] LATA S., VARGHESE N.O., VARGHESE J.M.: Remineralization potential of fluoride and amorphous calcium phosphate-casein phosphopeptide on enamel lesions: An *in vitro* comparative evaluation. J. Conserv. Dent. 2008, 13, 42–46.
- [12] MOREAU J.L., SUN L.M., CHOW L.C., XU H.H.K.: Mechanical and acid neutralizing properties and bacteria inhibition of amorphous calcium phosphate dental nanocomposite. J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater. 2011, 98B, 80–88.

- [13] ANTONUCCI J.M., SKRTIC D., EANES E.D.: Remineralizing dental composites based on amorphous calcium phosphate. *Polymer Reprints*, 1995, 36, 779–780.
- [14] ANTONUCCI J.M., SKRTIC D., EANES E.D.: Bioactive polymeric dental materials based on amorphous calcium phosphate – effect of coupling agents. [In:] *Hydrogels and Biodegradable Polymers for Bioapplications*. Eds.: Ottenbrite R., Huang S., Park K. ACS, Washington DC, 1996, 243–254.
- [15] O'DONNELL J.N., ANTONUCCI J.M., SKRTIC D.: Amorphous calcium phosphate composites with improved mechanical properties. *J. Bioact. Compact. Polym.* 2006, 21, 169–184.
- [16] DUNN W.J.: Shear bond strength of an amorphous calcium-phosphate-containing orthodontic resin cement. *Am. J. Orthod. Dentofacial. Orthop.* 2007, 131, 243–247.
- [17] FOSTER J.A., BERZINS D.W., BRADLEY T.G.: Bond strength of an amorphous calcium phosphate-containing orthodontic adhesive. *Angle Orthod.* 2008, 78, 339–344.
- [18] PARK M.S., EANES E.D., ANTONUCCI J.M., SKRTIC D.: Mechanical properties of bioactive amorphous calcium phosphate/methacrylate composites. *Dent. Mater.* 1998, 14, 137–141.
- [19] MOREAU J.L., WEIR M.D., GIUSEPPETTI A.A., CHOW L.C., ANTONUCCI J.M., XU H.H.K.: Long-term mechanical durability of dental nanocomposites containing amorphous calcium phosphate nanoparticles. *J. Biomem. Mater. Res. B Appl. Biomater.* 2012, 100B, 1264–1273.
- [20] O'DONNELL J.N.R., SCHUMACHER G.E., ANTONUCCI J.M., SKRTIC D.: Structure-composition-property relationships in polymeric amorphous calcium phosphate-based dental composites. *Materials*, 2009, 2, 1929–1954.
- [21] MAROVIC D., TARLE Z., HILLER K.A., MÜLLER R., ROSENTRITT M., SKRTIC D., SCHMALZ G.: Reinforcement of experimental composite materials based on amorphous calcium phosphate with inert fillers. *Dent. Mater.* 2014, 30, 1052–1060.

Adres do korespondencji:

Barbara Łapińska
Zakład Stomatologii Ogólnej
Uniwersytet Medyczny w Łodzi
ul. Pomorska 251
92-213 Łódź
e-mail: barbara.lapinska@umed.lodz.pl

Konflikt interesów: nie występuje

Praca wpłynęła do Redakcji: 9.11.2015 r.
Po recenzji: 11.12.2015 r.
Zaakceptowano do druku: 19.12.2015 r.

Received: 9.11.2015
Revised: 11.12.2015
Accepted: 19.12.2015