

# BADANIA MIKROTWARDOŚCI I MIKROMORFOLOGII POWIERZCHNI EKSPERYMENTALNYCH MATERIAŁÓW STOMATOLOGII ODTWÓRCZEJ

JOANNA KARAS<sup>1\*</sup>, KRZYSZTOF SZAMALEK<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>INSTYTUT CERAMIKI I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH,  
UL. POSTĘPU 9, 02-676 WARSZAWA, POLSKA

<sup>2</sup>UNIWERSYTET WARSZAWSKI,  
INSTYTUT GEOCHEMII, MINERALOGII I PETROGRAFII,  
UL. ŻWIRKI I WIGURY 93, 02-089 WARSZAWA, POLSKA

\*MAILTO: J.KARAS@ICIMB.PL

*[Inżynieria Biomateriałów, 99-101, (2010), 72-75]*

## Wprowadzenie

Choroby jamy ustnej, a w szczególności próchnica zębów, stanowią bardzo ważny problem zdrowotny ludzkości współczesnej cywilizacji. Próchnica zębów jest procesem chorobowym polegającym na demineralizacji i proteolitycznym rozkładzie twardych tkanek zęba. Zmiany próchnicowe prowadzą do chorób zębów, miazgi, nieestetycznego wyglądu uzębienia, co prowadzi do konieczności kosztownych rekonstrukcji, leczenia endodontycznego, czy w końcu utraty zębów. Konieczne jest zatem podjęcie odpowiedniego leczenia dla zachowania zęba i zabezpieczenia przed powikłaniami, co polega głównie na usunięciu uszkodzonych tkanek zęba i umieszczeniu w miejscu ubytku materiału wypełniającego. Od wielu lat dąży się do otrzymania materiałów do odbudowy tkanek zębowych charakteryzujących się wysoką adhezją do twardych tkanek zęba, wysoką odpornością na obciążenia dynamiczne i zużycie tribiologiczne. Materiały stosowane do wypełnień i odbudowy ubytków w twardych tkankach zębowych powinny charakteryzować się długoterminową trwałością w zmiennym biochemicznym środowisku jamy ustnej. Jedną z najważniejszych wymaganych cech fizycznych tych materiałów jest twardość powierzchni, która determinuje ich ścieralność, a co za tym idzie trwałość wykonanych odbudów. Badania materiałów stosowanych do uzupełniania ubytków twardych tkanek zęba skoncentrowane są w dużym stopniu na takich zagadnieniach jak estetyka i brzeżna szczelność wypełnienia, czy też badania kinetyki uwalniania fluoru. Mniej uwagi poświęca się interakcji tych materiałów ze środowiskiem jamy ustnej. Jest to bardzo złożone środowisko, w którym materiał jest przede wszystkim w ciągłym kontakcie ze śliną, zróżnicowanymi chemicznie spożywanymi płynami, czy też poddawany działaniu wysokiej wilgotności.

Materiały stosowane do odbudowy ubytków w stomatologii odtwórczej, jak kompozyty fotoutwardzalne, czy cementy szkło-jonomerowe różnią się zasadniczo mechanizmem ich utwardzania wynikającym z różnego chemizmu. Najnowszymi materiałami przeznaczonymi do wypełnień i odbudowy tkanek zębowych są giomery [1, 2]. Giomery są hybrydowymi materiałami pochodnymi cementów szkło-jonomerowych (glass-ionomer) i materiałów kompozytowych utwardzanych przez sieciowanie oligomerów i monomerów. Giomery są więc materiałami aktywowanymi światłem, uwalniającymi jony fluorowe i zawierającymi poza dotychczas stosowanymi wypełniaczami w kompozytach jeszcze wypełniacz będący wstępnie przereagowanym szkło-jonomerem (

# STUDY ON SURFACE MICROHARDNESS AND MICROMORPHOLOGY OF EXPERIMENTAL RESTORATIVE FILLING MATERIALS

JOANNA KARAS<sup>1\*</sup>, KRZYSZTOF SZAMALEK<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>INSTITUTE OF CERAMICS AND BUILDING MATERIALS  
9 POSTĘPU STREET, 02-676 WARSAW, POLAND

<sup>2</sup>UNIVERSITY OF WARSAW,  
INSTITUTE OF GEOCHEMISTRY, MINERALOGY AND PETROLOGY,  
93 ŻWIRKI I WIGURY STREET, 93, 02-089 WARSAW, POLAND

\*MAILTO: J.KARAS@ICIMB.PL

*[Engineering of Biomaterials, 99-101, (2010), 72-75]*

## Introduction

Oral diseases, particularly dental caries, constitute a very important health problem of modern civilization of mankind. Tooth decay is a disease process involving demineralization and proteolytic distribution of dental hard tissue. Changes lead to diseases of teeth, pulp, unaesthetic appearance of teeth, which leads to the need for costly reconstruction, endodontic treatment, and eventually tooth loss. Therefore it is necessary to take appropriate treatment to preserve the tooth and to prevent complications, which mainly consists of removing the damaged tooth tissue and placement of filling material. For many years people seek to obtain dental tissue reconstruction materials with high capabilities of adhesion to hard tooth tissues, high resistance to dynamic load and tribiologic wear. Materials used for fillings and reconstruction of cavities in the hard tissues of teeth should have a long-term durability in the changing biochemical environment of the mouth. One of the most important physical characteristics required of these materials is the hardness of the surface, which determines their abrasion, and thus durability of reconstruction. The study of materials used for restoration of hard tooth tissues are focused largely on issues such as aesthetics and marginal integrity of fillings, or study of the fluoride release kinetics. Less attention is given to the interaction of these materials with the environment of the mouth. This is a very complex environment in which the material is primarily in contact with the saliva, chemically diverse liquids consumed, or exposed to high humidity.

Materials used for the reconstruction of defects in reconstructive dentistry, such as photo-curable composites or glass-ionomer cements are fundamentally different in their mechanism of hardening resulting from the different chemistry. Latest materials for fillings and dental tissue reconstruction are giomers [1,2]. Giomers are hybrid materials derived from glass-ionomer cements, and composite materials hardened by crosslinking oligomers and monomers. Giomer materials are light activated, releasing fluoride ions and, apart from the so far used fillers in the composites, containing a prereacted surface glass-ionomer filler or full prereacted glass-ionomer filler.

The aim of the study was to determine the influence of different environments of incubation in time function on the microhardness and micromorphology of surface produced for use in the reconstruction of defects in dental hard tissues of experimental materials, as giomer, composite and glass-ionomer cement.

**TABELA 1. Materiały zastosowane w badaniach**  
**TABLE 1. Materials used in research**

No.	Rodzaj materiału Type of materials	Skład chemiczny Chemical composition
1	Giomer MG-6	matryca/Bis-GMA i TEG-DMA/: 30%mas. wypełniacz ze szkła K-4M: 32,5%mas. wypełniacz sz-jG-1: 32,5%mas. nanokrzemionka: 5,0%mas.  matrix /Bis-GMA i TEG-DMA/:30,0%mas. glass filler K-4M: 32,5%mas. glass-ionomer filler sz-j G-1: 32,5%mas. nanosilica: 5,0%mas.
2	Kompozyt MK-4  Composite MK-4	matryca/Bis-GMA i TEG-DMA/: 30%mas. Wypełniacz ze szkła K-4M: 65,0%mas. nanokrzemionka: 5,0%mas.  matrix/Bis-GMA i TEG-DMA/:30,0%mas. glass filler K-4M: 65,0%mas. nanosilica: 5,0%mas.
3	Cement sz-j z płynem dwufunkcyjnym SJZ/W  Cement g-I with bifunctional liquid SJZ/W	4,45g proszku szkła/1 ml płynu, wodnego roztworu polimeru kwasu akrylowego  4,45g of glass powder/1ml of liquid, water solution of poly(acrylic acid)

surface prereacted glass-ionomer filler) lub wypełniacz będący całkowicie przereagowanym szkło-jonomerem ( full prereacted glass-ionomer filler).

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu różnych środowisk inkubacji w funkcji czasu na mikrotwardość oraz mikromorfologię powierzchni wytworzonych z przeznaczeniem do odbudowy ubytków w twardych tkankach zębowych eksperymentalnych materiałów, jak giomer, kompozyt i cement szkło-jonomerowy .

**Materiały** patrz TABELA

## Metody

Badania mikrotwardości HV0,3 wytworzonych materiałów inkubowanych do 28 dni w temp. 37°C w komorze klimatycznej, przy wysokiej wilgotności RH 90 % lub w wodzie dejonizowanej lub sztucznej ślinie o pH 6,7, wykonano przy użyciu mikrotwardościomierza cyfrowego z wgłębniakiem Vickersa serii MMT-X3, produkcji japońskiej. Dla każdej próbki wykonano po trzy oznaczenia i obliczono średnie wartości oraz odchylenia standardowe (TAB.2,3,4).

**TABELA 3 Mikrotwardość HV0,3 próbek polerowanych kompozytu MK-4 inkubowanych do 28 dni w komorze klimatycznej lub w wodzie dejonizowanej lub w sztucznej ślinie**

**TABLE 3. Microhardness HV0,3 of polished composite MK-4 samples incubated to 28 days in climatic chamber or in deionized water or artificial saliva**

Badanie po upływie [h] Test after [h]	Kompozyt MK-4 po inkubacji Composite MK-4 after incubation		
	Komorza 37°C Chamber 37°C RH 90 %	Woda dejonizowana Deionized water, 37°C	Sztuczna ślina Artificial saliva, pH 6,7; 37 °C
96	56,6±0,6	56,5±2,4	55,7±3,3
168	52,9±0,6	56,3±1,1	54,8±1,0
336	51,1±1,8	53,2±2,5	52,9±1,7
408	50,8±1,2	52,4±2,8	52,5±1,6
504	51,0±2,8	51,5±2,4	53,5±1,3
672	50,3±1,7	50,4±2,7	52,4±1,3

**Materials** see TABLE 1.

## Methods

**TABELA 2 Mikrotwardość HV0,3 próbek polerowanych giomeru MG-6 inkubowanych do 28 dni w komorze klimatycznej lub w wodzie dejonizowanej lub w sztucznej ślinie**

**TABLE 2. Microhardness HV0,3 of polished giomer MG-6 samples incubated to 28 days in climatic chamber or in deionized water or artificial saliva**

Badanie po upływie [h] Test after [h]	Giomer MG – 6 po inkubacji after incubation		
	Komorza 37°C Chamber 37°C RH 90 %	Woda dejonizowana Deionized water, 37°C	Sztuczna ślina Artificial saliva, pH 6,7; 37 °C
24	54,7±0,7	54,1±2,1	56,2±1,3
96	51,9±3,6	54,3±0,3	58,6±2,1
168	51,9±5,1	51,0±1,4	57,6±1,7
336	55,4±1,3	53,1±2,9	54,4±1,1
408	54,9±3,1	52,7±2,9	53,4±2,3
504	54,3±2,3	51,8±2,6	52,8±2,1
672	53,3±1,4	51,1±0,8	51,9±0,8

Testing microhardness HV0,3 of obtained materials (TAB.1) incubated to 28 days at 37°C in a climatic chamber with high humidity RH 90% or in deionized water or artificial saliva of pH 6.7, was performed using a digital microhardness meter Vickers of MMT X3 series with microindenter, Japanese production. For each sample, three indications were performed and mean values and standard deviations were calculated (TABLE 2,3,4).

Testing of surface microstructure of the materials produced incubated for 21 days in the climate chamber or in deionized water or artificial saliva was performed using a high resolution scanning electron microscope FEI Company Model Nanos Nova 299 in high vacuum mode.

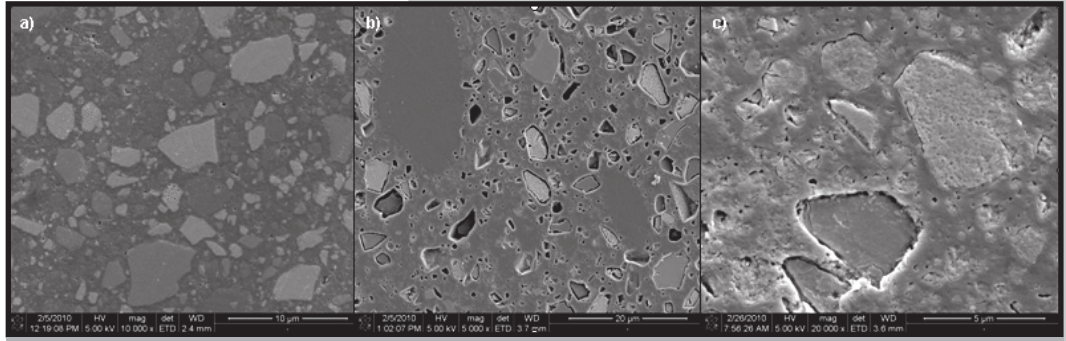
## Results

**TABELA 4 Mikrotwardość HV0,3 próbek cementu szkło-jonomerowego SJZ/W inkubowanych do 28 dni w komorze klimatycznej lub w wodzie dejonizowanej lub w sztucznej ślinie**

**TABLE 4. Microhardness HV0,3 of polished glass-ionomer cement SJZ/W samples incubated to 28 days in climatic chamber or in deionized water or artificial saliva**

Badanie po upływie [h] Test after [h]	Cement SJZ/W		
	Komorza 37°C Chamber 37°C RH 90 %	Woda dejonizowana Deionized water, 37°C	Sztuczna ślina Artificial saliva, pH 6,7; 37 °C
24	60,9±6,6	60,8±1,7	58,1±3,7
96	85,8±2,4	66,5±4,2	61,5±2,5
168	93,0±2,6	67,5±4,1	61,5±1,1
336	102,4±5,3	69,7±2,9	61,8±2,2
408	103,5±3,7	-	61,5±2,2
504	106,4±3,7	-	61,6±1,4
672	-	74,1±3,8	-

Badania mikrostruktury powierzchni wytworzonych materiałów inkubowanych do 21 dni w komorze klimatycznej lub w wodzie dejonizowanej lub sztucznej ślinie wykonano przy użyciu wysorodzielczego skaningowego mikroskopu elektronowego firmy FEI model Nova NanoSEM 299 w trybie wysokiej próżni.



**RYC.1. Giomer MG-6 po inkubacji do 21 dni w różnych warunkach środowiskowych /SEM/**  
**FIG.1. Giomer MG-6 after incubation for 21 days in different environments /SEM/**

## Wyniki

Najwyższe wartości mikrotwardości w funkcji czasu oznaczono dla próbek cementu sz-j SJZ/W po inkubacji we wszystkich badanych środowiskach, a szczególnie po inkubacji w komorze klimatycznej w 37°C i RH 90% (TAB.4). Wówczas prawie dwukrotnie wyższą była mikrotwardość cementu sz-j SJZ/W po inkubacji w komorze niż w wodzie dejonizowanej. Prawdopodobnie tak wysoki wzrost mikrotwardości jest skutkiem niezakłóconego procesu tworzenia się żelu krzemionkowego na granicy ziarno szkła-matryca. Również wyższą mikrotwardość wykazuje cement sz-j SJZ/W po inkubacji w sztucznej ślinie w porównaniu z mikrotwardością po inkubacji w wodzie dejonizowanej (TAB.4). Prawdopodobnie na wzrost mikrotwardości w tych warunkach inkubacji wpływa dyfuzja jonów wapniowych i fosforanowych do struktury cementu, co w efekcie wzmacnia cement.

Giomer MG-6 wykazuje nieznacznie wyższe wartości mikrotwardości w porównaniu z kompozytem przetrzymywanym tylko w sztucznej ślinie (TAB.2,3). Po inkubacji w pozostałych warunkach środowiskowych dla giomeru MG6 i kompozytu MK4 zanotowano porównywalne wartości mikrotwardości.

Badania w mikroskopie skaningowym wykazują, że po inkubacji w komorze klimatycznej na powierzchni giomeru MG-6 widoczne są pory (RYC.1a), a po inkubacji w wodzie dejonizowanej obserwuje się liczne ubytki z powodu wymycia cząstek wypełniaczy oraz słabą spójność licznych cząstek wypełniacza z matrycą (RYC.1b). Natomiast po inkubacji w sztucznej ślinie obserwuje się jedynie luźne połączenie niektórych cząstek z matrycą bez ubytków z powodu utraty cząstek (RYC.1c).

Na obrazie skaningowym kompozytu MK-4 po inkubacji w komorze klimatycznej widoczne są pory (RYC.2a), a po inkubacji w wodzie w jeszcze większym stopniu niż dla giomeru obserwuje się rozluźnienie połączenia cząstek wypełniacza z matrycą polimerową. Natomiast po inkubacji w sztucznej ślinie występują nieliczne pory i tylko na granicy wypełniacz-matryca polimerowa stwierdza się mikropęknięcia (RYC.2c).

Na podstawie dokonanych obserwacji można stwierdzić, że obrazy próbek giomeru MG-6 i kompozytu MK-4 inkubowanych w komorze klimatycznej, czy w wodzie dejonizowanej, czy też w sztucznej ślinie są zbliżone. Materiały te ulegają największej degradacji w wodzie dejonizowanej, a w szczególności dotyczy to kompozytu MK-4.

Porównując obrazy powierzchni zglądów cementu SJZ/W po inkubacji w badanych środowiskach stwierdzić należy, że najkorzystniej prezentuje się powierzchnia zglądu próbki cementu sz-j SJZ/W inkubowanej w sztucznej ślinie (RYC.3c). Nie obserwuje się na powierzchni próbki żadnych mi-

The highest value of microhardness as a function of time was determined for the samples of cement sz-j SJZ/W after incubation in all tested environments, especially after incubation in a climatic chamber at 37°C and RH 90% (TAB.4). At that time microhardness of cement sz-j SJZ/W after incubation in the chamber was twice as high as that in deionized water. Probably such a high increase in microhardness is a consequence of the smooth process of the formation of silica gel on the glass grain-matrix interface. Also there is a higher microhardness of cement sz-j SJZ/W after incubation in artificial saliva compared to the microhardness after incubation in deionized water (TAB.4). Probably the increase in microhardness in the conditions of incubation results from diffusion of calcium and phosphate ions to the structure of cement, which in consequence strengthens the cement.

Giomer MG-6 shows a slightly higher microhardness values compared to the composite placed only in artificial saliva (TABLE 2, 3). After incubation in other environmental conditions for giomer MG6 and composite MK4 comparable microhardness values were reported.

Electron microscope scanning tests show that after incubation in a climatic chamber on the surface of giomer MG-6 there are pores visible (FIG.1), and after incubation in deionized water numerous losses were observed due to leaching of fillers particles and a weak of bound of many particles of filler with the matrix (FIG.1b). However, after incubation in artificial saliva only loose connection of some particles with the matrix were noted without losses due to loss of particles (FIG.1c).

On the scanning image of composite MK-4 after incubation in a climatic chamber there are pores visible (FIG.2a), and after incubation in water to an even greater extent than in case of giomer loosening of filler particles connection with polymer matrix can be seen. However, after incubation in artificial saliva are very few pores, and only on the interface of filler-polymer matrix the micro-cracks can be seen. (FIG.2c.)

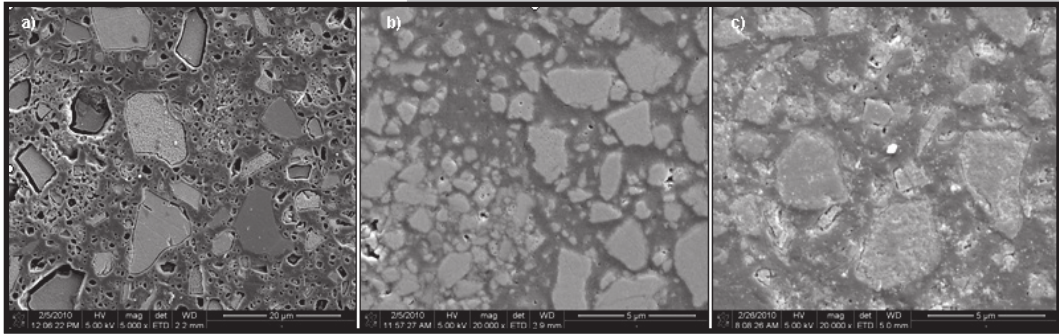
Based on the observations, it can be concluded that the images of the giomer MG-6 and MK-4 composite samples incubated in a climatic chamber, or in deionized water or in artificial saliva were similar. These materials undergo the largest degradation in deionized water, and in particular this refers to composite MK-4.

In comparing images of the surface of cement SJZ/W after incubation in the test environments, it should be noted that the sample of cement sz-j SJZ/W incubated in artificial saliva (FIG.3 c) looks the best. There are no micro-cracks on the sample surface, at the interface of glass grain-polymer matrix. The sample of cement SJZ/W after incubation in a climatic chamber (FIG.3a) or deionized water (FIG.3b) should be assessed as worse. After incubation in a climatic chamber on the sample surface there were only a few cracks at the boundary of glass grain-polymer matrix. After

kropkęnięć na granicy ziarno szkła- matryca polimerowa Nieco gorzej należy ocenić obraz próbki cementu SJZ/W po inkubacji w komorze klimatycznej (RYC.3a) lub w wodzie (RYC.3b). Po inkubacji w komorze klimatycznej na powierzchni próbki występują obserwuje się tylko nieznaczne mikropęknięcia na granicy ziarno szkła –matryca polimerowa. Po inkubacji próbki w wodzie obserwuje się na powierzchni liczne mikropęknięcia, których nie obserwuje się po inkubacji w sztucznej ślinie.

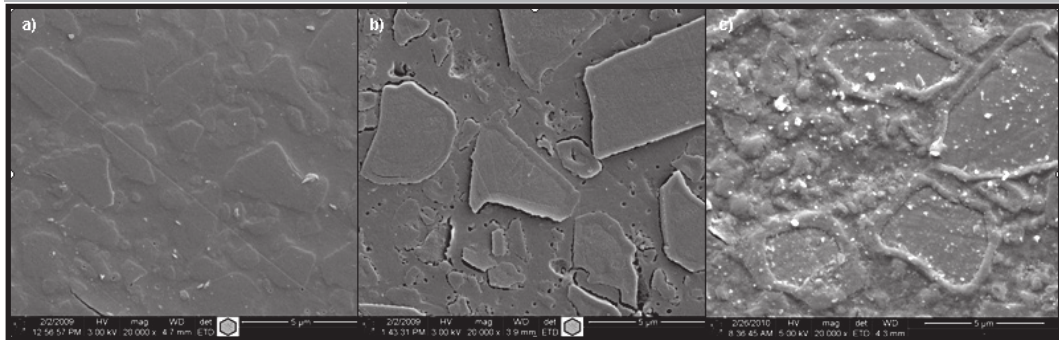
## Wnioski

1. Najwyższe wartości mikrotwardości w funkcji czasu oznaczono dla próbek cementu szkło-jonomerowy SJZ/W po inkubacji we wszystkich badanych środowiskach, a szczególnie po inkubacji w komorze klimatycznej w 37°C i RH 90%. Prawie dwukrotnie wyższą mikrotwardość ma cement sz-j SJZ/W po inkubacji w komorze niż w wodzie dejonizowanej. Także wyższe wartości mikrotwardości stwierdzono dla cementu sz-j SJZ/W po inkubacji w sztucznej ślinie w porównaniu z cementem po inkubacji w wodzie dejonizowanej.
2. Dla giomeru MG-6 i kompozytu MK -4 oznaczono niższe wartości mikrotwardości po inkubacji w badanych warunkach środowiskowych niż dla cementu sz-j SJZ/W.
3. Próbki giomeru MG-6 i kompozytu MK-4 inkubowane w komorze klimatycznej, czy w sztucznej ślinie ulegają dezintegracji w mniejszym stopniu niż w wodzie dejonizowanej.
4. Spośród wytworzonych materiałów po inkubacji do 21 dni w różnych środowiskach najlepsze właściwości wykazywała powierzchnia zglądu próbki cementu sz-j SJZ/W po inkubacji w sztucznej ślinie.
5. Na podstawie przeprowadzonych badań mikrotwardości i oceny mikrostruktury można prognozować, że cement sz-j z płynem dwufunkcyjnym SJZ/W powinien w mniejszym stopniu ulegać dezintegracji i zużyciu w środowisku jamy ustnej niż inne wytworzone w trakcie eksperymentów materiały.



**RYC.2. Kompozyt MK-4 po inkubacji do 21 dni w różnych warunkach środowiskowych /SEM/**

**FIG.2. Composite MK-4 after incubation for 21 days in different environments /SEM/**



**RYC.3. Cement SJZ/W po inkubacji do 21 dni w różnych warunkach środowiskowych /SEM/**

**FIG.3. Cement glass-ionomer SJZ/W after incubation for 21 days in different environments /SEM/**

incubation of the sample in water numerous micro-cracks can be seen on the surface, which were not observed after incubation in artificial saliva.

## Conclusions

1. The highest value of microhardness as a function of time were determined for samples of glass-ionomer cement SJZ/W after incubation in all tested environments, especially after incubation in a climatic chamber at 37°C and RH 90%. The microhardness of cement sz-j SJZ/W after incubation in the chamber was almost twice larger than in deionized water. Also, a higher microhardness values were found for cement sz-j SJZ/W after incubation in artificial saliva, as compared with cement after incubation in deionized water.
2. For giomer MG-6 and MK-4 composite the lower values of microhardness were determined after incubation in the test environmental conditions than for cement sz-j SJZ/W.
3. Samples of giomer MG-6 and MK-4 composite incubated in a climatic chamber, or in artificial saliva disintegrate to a lesser extent than in deionized water.
4. Among the materials produced after incubation for 21 days in different environments the best properties were shown by the sample of cement sz-j SJZ/W after incubation in artificial saliva.
5. Based on the survey of microhardness and evaluation of the microstructure, it can be predicted that the cement sz-j with bifunctional fluid SJZ/W should be subject to disintegration and wearing to a smaller extent in the environment of the mouth than other materials made during the experiment.

## Piśmiennictwo

[1]. Giomer restorations–Dental Abstracts ,vol.50, 6,nov.-dec.2005, 355.

## References

[2]. M.C. Sunico et al-Oper.Dent.30,may-jun.2005, 282-289.