

CHARAKTERYSTYKI TRIBOLOGICZNE I FIZYKOCHEMICZNE MATERIAŁÓW NA STAŁE WYPEŁNIENIA STOMATOLOGICZNE

JOANNA ROMANIUK, MAŁGORZATA LEWANDOWSKA,
KRZYSZTOF J. KURZYDŁOWSKI, JAN R. DĄBROWSKI

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań tarcia i uwalniania fluoru z kompozytowych materiałów stomatologicznych. Oceniano wpływ napełniaczy proszkowych w postaci nanokrzemionki oraz szkła ceramicznego na współczynnik tarcia i rodzaj zużycia materiału kompozytowego. Zużycie badanych materiałów określono metodą wagową. Badano także kinetykę uwalniania fluoru z kompozytów różniących się zawartością napełniacza w postaci szkła fluorowanego.

Słowa kluczowe: Tarcie, zużycie, uwalnianie fluoru, nanokrzemionka, ceramika

[Inżynieria Biomateriałów, 47-53, (2005), 178-181]

Wprowadzenie

Stomatologiczne materiały kompozytowe składają się z osnowy polimerowej i napełniaczy proszkowych. Polepszenie adhezji nieorganicznego szkła do organicznej żywicy uzyskuje się w wyniku procesu silanizacji. Stosowany silan, dzięki właściwościom hydrofobowym, obniża także sorpcję wody przez rozproszony, a jego słaba reaktywność powoduje zmniejszenie skurczu polimeryzacyjnego materiału [1]. Właściwości materiału kompozytowego zależą w głównej mierze od rodzaju, wielkości, kształtu oraz twardości cząstek napełniaczy [2]. Najnowsze doniesienia literaturowe wskazują na istotny wpływ nanocząstek na strukturę i właściwości użytkowe kompozytu, takie jak: odporność na procesy tarcia i zużycia oraz uwalniania fluoru, zachodzące w jamie ustnej po założeniu przez lekarza materiału stomatologicznego [3-4]. W porównaniu do powszechnie stosowanych makro- i mikrocząstek, nanocząstki cechują się równomiernym rozproszaniem w żywicy w skali nano. Dzięki temu nanokompozyty charakteryzuje większa twardość i odporność na zużycie [5-9]. W przypadku kompozytów stomatologicznych wykorzystywanym nanoproszkiem jest głównie silanizowana nanokrzemionka. Stosowana obok powszechnie używanych napełniaczy proszkowych [10-12] wpływa na obniżenie współczynnika tarcia i zużycie materiału.

Obok właściwości tribologicznych, istotną cechą materiału stomatologicznego jest emisja fluoru [13-15]. Fluor dostarczany jest do stomatologicznego materiału kompozytowego w postaci fluorowanego szkła bądź czystych związków, takich jak YbF_3 i YF_3 . Jednak z uwagi na nowatorskie podejście do tego zagadnienia, nie ma zbyt wielu doniesień literaturowych na ten temat. Celem niniejszej pracy było określenie wpływu nanokrzemionki na procesy tarcia i uwalniania fluoru przez kompozytowe materiały stomatologiczne.

Materiał i metody badań

W niniejszej pracy badaniom tribologicznym poddano pięć kompozytów ceramiczno-polimerowych. Składały się one w 40%obj. z osnowy polimerowej oraz w 60%obj. z nieorganicznych napełniaczy. Napełniacze nieorganiczne sta-

TRIBOLOGICAL AND PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF MATERIALS FOR DENTAL RESINS

JOANNA ROMANIUK, MAŁGORZATA LEWANDOWSKA,
KRZYSZTOF J. KURZYDŁOWSKI, JAN R. DĄBROWSKI

Abstract

The paper presents results of research on friction and fluorine release from composite dental materials. Influence of powder fillers in form of nanosilica and of ceramic glass on friction coefficient and the kind of wear of the composite material was evaluated. Wear of the examined materials was determined using gravimetric method. Kinetics of fluorine release from composites with various content of filler in form of fluorinated glass was also investigated.

Key words: Friction, wear, fluorine release, nanosilica, ceramics

[Engineering of Biomaterials, 47-53, (2005), 178-181]

Introduction

Dental composite materials consist of polymer matrix and powder fillers. Improvement of adhesion of inorganic glass to organic resin is achieved through silanization process. The used silane, due to its hydrophobic properties, decreases also water sorption of composites, and its low reactivity brings about a decrease of material's polymerization shrinkage [1]. Properties of the composite material depend chiefly on the kind, size, shape and hardness of fillers particles [2]. The latest literature data indicate a significant influence of nanoparticles on structure and utilization properties of composite, such as: resistance to friction, wear and fluorine release processes occurring in the oral cavity after application of dental material [3-4]. In comparison to commonly used macro- and microparticles, nanoparticles are characterized by uniform dispersion in resin at nano scale. Due to that, nanocomposites are characterized by higher hardness and wear resistance [5-9]. In the case of dental composites, the used nanopowder is mainly nanosilica. Applied next to commonly used powder fillers [10-12], it effects in a decrease of friction coefficient and material wear coefficient.

Except for tribological properties, a significant characteristic of the dental material is fluorine emission [13-15]. fluorine is provided for the dental composite material in form of fluorinated glass or pure compounds, such as YbF_3 and YF_3 . However, due to an innovative approach to this problem, there is little literature data. The aim of this paper was determination of the influence of nanosilica on processes of friction and fluorine release by dental composite materials.

Materials and research methods

In this paper, tribological tests were performed on five ceramic-polymer composites. They consisted in 40%vol. of polymer matrix and in 60%vol. of inorganic fillers. The inorganic filler consisted of silanized glass with the following symbol and oxide composition: K4M ($\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO-SrO-Na}_2\text{O-F}$) and nanosilica (n-SiO₂ symbol R709) in the amount of 5, 10 or 15%w. The examined composites were marked with symbols A-E, and their composition was pre-

nowity silanizowane szkło o następującym symbolu i składzie tlenków: K4M ($\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO-SrO-Na}_2\text{O-F}$) oraz silanizowana nanokrzemionka (n- SiO_2 symbolu R709) w ilości 5, 10 lub 15% wag. Badane kompozyty oznaczono symbolami A-E, a ich skład przedstawiono w TABELI 1. Ostatnia cyfra w symbolu szkła określa średnią wielkość jego cząstek.

Badania tarciove przeprowadzono przy użyciu pneumatycznie sterowanego testera tribologicznego typu pin-on-disc, przy następujących parametrach procesu: siła tarcia - 1, 5, 10MPa; czas tarcia - 3 godz., częstotliwość: 1,5Hz, droga tarcia: 2,5 mm. Próbką w eksperymencie były wytworzone kompozyty ceramiczno-polimerowe, zaś przeciwpróbką płytka ze stali hartowanej. Proces tarcia wykonano w środowisku buforu fosforanowego o pH=6,8, odpowiadającym pH śliny. Zużycie oceniano metodą wagową, w której wykorzystano wagę typu XS205 Dual Range firmy METTLER TOLEDO z dokładnością do 0,01mg. Badano również chropowatość powierzchni przeciwpróbki przy użyciu urządzenia Talysurf 10 firmy Taylor Hobson. Po procesach tarcia powierzchnie próbek kompozytowych obserwowano za pomocą mikroskopu skaningowego Hitachi S 3000N z przystawką do mikroanalizy rentgenowskiej.

Badania uwalniania fluoru wykonano dla dwóch materiałów: kompozytu E zawierającego 60% szkła K4M5 oraz kompozytu B, w skład którego obok szkła weszła nanokrzemionka. Do oznaczania zawartości jonów fluorkowych uwalnianych z badanych materiałów użyto metodę potencjometrii bezpośredniej z kombinowaną elektrodą fluorkową firmy ORION. Badania przeprowadzono po 1, 4, 7, 14, 30 i 60 dniach przetrzymywania próbek w roztworze kontaktowym. Każdorazowo do badań wykorzystywano po 3 roztwory z próbkami danego materiału.

Wyniki badań

Analizę wyników badań tribologicznych przeprowadzono w oparciu o dwa parametry: (1) współczynnik tarcia oraz (2) zużycie. Pomiar współczynnika tarcia (RYS.1) wskazuje, że zależy on od ilości nanokrzemionki i obciążenia działającego na próbkę. Stwierdzono także, że zużycie kompozytu (RYS.2) silnie zależy od jego składu, a w szczególności od dodatku nanokrzemionki i jest najmniejsze dla kompozytu B zawierającego jej 10%. Może to wynikać z faktu uzyskania dla tej zawartości nanokrzemionki równomiernego rozłożenia cząstek w strukturze kompozytu i utworzenia struktury hybrydowej. Dla większych zawartości nanokrzemionki możliwe jest powstanie jej aglomeratów w strukturze kompozytu [16], co w oczywisty sposób obniża jego właściwości. Badania te pokazały także niekorzystny wpływ zmniejszenia wielkości cząstek szkła na zużycie kompozytu. Kompozyty B i C zawierają 10% nanokrzemionki i 50% szkła o różnych wielkościach cząstek, a wykazują największe zróżnicowanie pod względem zużycia.

Obserwacje za pomocą mikroskopu skaningowego (Rys. 3) próbek po procesach tarcia posłużyły do określenia rodzaju zużycia materiału. We wszystkich przypadkach widać postępującą delaminację powierzchni materiału z elementami zużycia ściernego. Największa destrukcja materiału występuje w przypadku kompozytu na bazie szkła, którego średnia wielkość cząstek wynosi $3\mu\text{m}$. Nieco mniejsze zniszczenia obserwuje się dla kompozytu zawierającego cząstki szkła o średniej wielkości $5\mu\text{m}$. Oznacza to, że wielkość cząstek napelnaczy proszkowych obok dodatku nanokrzemionki jest jednym z czynników decydujących o odporności na zużycie przez tarcie kompozytów ceramiczno-polimerowych przeznaczonych na stałe wypełnienia stomatologiczne. Badania chropowatości przeciwpróbek po

Kompozyt Composite	Szkło ceramiczne Ceramic glass (%obj.)	Nanokrzemionka Nanosilica (%obj.)
A	45%K4M5	15% R709
B	50%K4M5	10%R709
C	50%K4M3	10%R709
D	55%K4M5	5%R709
E	60%K4M5	-

TABELA 1. Skład kompozytów.
TABLE 1. Composition of composites.

sented in TABLE 1. The last symbol's number determine the average size of particles in mm.

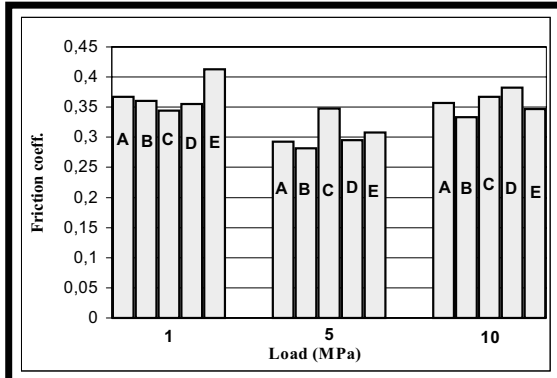
Friction tests were carried out using pneumatic-steered pin-on-disc tribological tester, at the following process parameters: friction force - 1, 5, 10MPa; friction time - 3 hours, frequency - 1,5 Hz, friction path - 2,5 mm. The tested sample was the fabricated ceramic-polymer composites, and the counter sample - a hardened steel plate. Friction process was performed in phosphate buffer environment with pH=6,8 corresponding to pH of saliva. Wear was evaluated using gravimetric method, where scales type XS205 Dual Range, manufactured by METTLER TOLEDO, with precision to 0,01mg was used. Surface roughness of the counter sample was also examined using Talysurf 10 appliance, manufactured by Taylor Hobson. After the friction processes, the surfaces of composite samples were observed using scanning microscope Hitachi S 3000N with an attachment for X-ray microanalysis.

Examinations of fluorine release were performed for two materials: composite E with 60% glass K4M content and composite B, consisting of glass and nanosilica. For the purpose of determination of the content of fluoride ions released from the examined materials, method of direct potentiometry with combined fluoride electrode, manufactured by Orion, was used. The tests were performed after 1, 4, 7, 14, 30, and 60 days of keeping the samples in agent solution. Each time 3 solutions with samples of given material were used.

Results

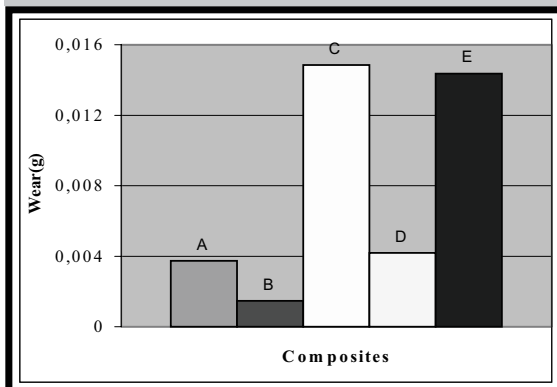
The analysis of tribological tests' results was carried out basing on two parameters: (1) friction coefficient and (2) wear. Measurements of friction coefficient (FIG.1) show that it depends on nanosilica amount and loading on sample. It was also determined that wear of the composite (FIG.2) strongly depends on its composition, and especially on the addition of nanosilica, and it is the lowest for composite B containing 10% of it. This can result from the fact of achieving, for this content of nanosilica, of uniform distribution of particles in composite's structure and forming of hybrid structure. For higher contents of nanosilica, forming of its agglomerates in composite's structure [16] is possible, which obviously decreases the properties of the composite. The research showed also the negative influence of decrease in glass particles size on composite's wear. Composites B and C contain 10% of nanosilica and 50% of glass with various particle sizes and show the highest diversity regarding wear.

Scanning microscope observations (FIG.3) of samples after friction processes were used for determination of the kind of material wear. In all of the cases, progressive delamination of the material's surface with elements of attrition is visible. The largest destruction of the material occurs in the case of glass based composite with average



RYS. 1. Zmiana wsp. tarcia w zależności od obciążenia.

FIG. 1. Change in friction coefficient depending on loading.



RYS. 2. Zużycie poszczególnych kompozytów przy obciążeniu 10 MPa.

FIG. 2. Wear of particular composites at 10 MPa loading.

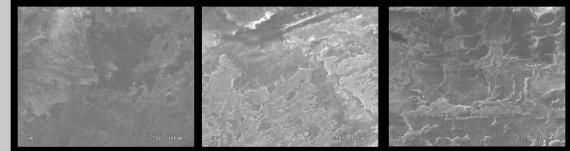
kontaktach z różnymi kompozytami poddawanymi procesowi tarcia nie ujawniają zasadniczych różnic między materiałami i utrzymują się na poziomie $0,1\mu\text{m}$.

RYS.4 przedstawia emisję jonów fluorkowych z dwóch badanych kompozytów E i B. Wzrost ilości uwolnionych do roztworu jonów fluorkowych z obu kompozytów rozpoczyna się w 7 dobie i trwa do 30 dnia. Dalszy wzrost czasu ekspozycji kompozytu w roztworze nie wpływa na zwiększenie ilości uwolnionego fluorku. Może to oznaczać, iż cały fluor z napelnacza uwolnił się do roztworu. Należy zwrócić uwagę, że ilość uwolnionego fluorku jest wyższa dla kompozytu bez nanokrzemionki, co wynika z większej zawartości szkła K4M, z którego następuje uwalnianie jonów fluorku.

Podsumowanie

W pracy określono charakterystyki tribologiczne i fizykochemiczne materiałów kompozytowych na bazie żywicy Bis-GMA z dwoma rodzajami szkła fluorowanego, różniące się wielkością cząstek. Na podstawie wykonanych badań sformułowano następujące wnioski:

- Zużycie przez tarcie kompozytów ceramiczno-polimerowych przeznaczonych na stałe wypełnienia stomatologiczne zależy od wielkości cząstek wypełniacza szklanego oraz od zawartości nanokrzemionki.
- Dodatek nanokrzemionki zmniejsza także współczynnik tarcia kompozytu. Najniższe wartości współczynnika występują przy dodatku 10%obj. $n\text{-SiO}_2$.
- Najniższe wartości współczynnika tarcia badanych kom-



RYS. 3. Powierzchnie kompozytów po tarcu przy obciążeniu 10MPa: a) próbka E; b) próbka B; c) próbka C

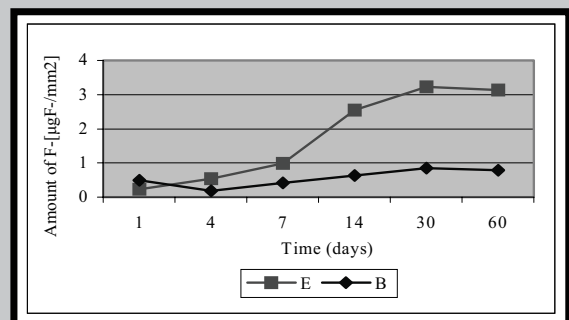
FIG. 3. Composite surfaces after friction at 10MPa loading: a) sample E; b) sample B; c) sample C.

particle size equal $3\mu\text{m}$. Slightly smaller damages are observed for the composite containing glass particles with average size of $5\mu\text{m}$. That means that the size of particles of powder fillers, besides the nanosilica addition, is one of the factors determining the resistance to friction wear of ceramic-polymer composites for dental resins. Roughness tests of counter samples after contact with different composites subjected to friction process reveal no significant differences between materials and sustain a level of $0,1\mu\text{m}$. FIG.4 presents fluoride ions emission from two examined composites E and B. An increase in the amount of released fluoride ions from both composites begins in the 7th day and lasts till the 30th day. Further increase of the exposition time of the composite in the solution does not effect in an increase of the amount of the released fluoride. This can mean that all fluoride from the filler was released to the solution. It should be noted, that the amount of released fluorine is higher for the composite without nanosilica, which results from higher glass K4M content, from which fluoride ions are released.

Summary

In the paper, tribological and physico-mechanical characteristics of Bis-GMA resin-based composite materials with two kind of fluorinated glass varying in particles' size. On the basis of the performed examinations, the following conclusions have been formed:

- Friction wear of ceramic-polymer composites for dental resins depends on the size of glass filler particles and nanosilica content.
- Nanosilica addition also reduces the friction coefficient of the composite. The lowest values of the coefficient occur at 10% vol. addition of $n\text{-SiO}_2$.
- The lowest values of friction coefficient for the examined composites occur at 5 MPa loading. An increase of loading brings about an increase in friction and wear coefficients.
- Significant emission of fluoride ions from the analyzed composites begins after 7 days of examinations and for the



RYS. 4. Ilość uwolnionego fluorku z kompozytów B i E.

FIG. 4. Amount of fluoride released from composites B and E.

pozytów występują przy obciążeniu 5MPa. Zwiększenie obciążenia powoduje zwiększenie współczynnika tarcia i zużycia.

Znacząca emisja jonów fluorkowych z analizowanych kompozytów rozpoczyna się po 7 dobach badania i dla kompozytu zawierającego 60% szkła wzrasta do poziomu $3\mu\text{g F-}$ z 1mm^2 próbki.

Zaproponowane w tej pracy kompozyty mogą stanowić przyszłe materiały na stałe wypełnienia stomatologiczne. Jednak w celu wprowadzenia ich na rynek stomatologiczny istnieje potrzeba przeprowadzenia dalszych badań, w szczególności biologicznych i klinicznych.

Podziękowania

Praca badawcza sfinansowana przez Mionistra Nauki i Informatyzacji jako zadanie badawcze zamawiane 21/PBZ-KBN-082/T08/2002.

Piśmiennictwo

- [1] Wilson K.S., Zhang K., Antonucci J.M.: Systematic variation of interfacial phase reactivity in dental nanocomposites, *Biomaterials*, 26, 2005, 5095-5103.
- [2] Heintze S.D., Zappini G., Rousson V.: Wear of ten dental restorative materials in five wear simulators results of a round robin test, *Dental Materials*, 21, 2005, 304-317.
- [3] Antunes P.V., Ramalho A.: Study of abrasive resistance of composites for dental restoration by ball-cratering, *Wear*, 255, 2003, 990-998.
- [4] Shortall A.C.: Xiao Q.H., Marquis P.M.: Potential countersample materials for in vitro simulation wear testing, *Dental Materials*, 18, 2002, 246-254.
- [5] Klapdohr S., Moszner N.: New inorganic components for dental filling composites, *Monatshefte fur Chemie*, 136, 2005, 21-45.
- [6] Zhang M.Q., Rong M.Z., Yu S.L., Wetzel B., Friedrich K.: Effect of particle surface treatment on the tribological performance of epoxy based nanocomposites, *Wear*, 253, 2002, 1086-1093.
- [7] Xing X.S., Li R.K.Y.: Wear behaviour of epoxy matrix composites filled with uniform sized sub-micron silica particles, *Wear*, 256, 2004, 21-26.
- [8] Xu H.H.K.: Quinn J.B., Giuseppetti A.A., Eichmiller F.C., Parry E.E., Schumacher G.E.: Three-body wear of dental resin composites reinforced with silica-fused whiskers, *Dental Materials*, 20, 2004, 220-227.

KIERUNKI ROZWOJU MATERIAŁÓW KOMPOZYTO- WYCH NA WYPEŁNIENIA STAŁE JAKO ALTERNATYWY AMALGA- MATÓW STOMATOLOGICZNYCH

STANISŁAW RYMKIEWICZ, BEATA ŚWIECZKO-ŻUREK

POLITECHNIKA GDAŃSKA, WYDZIAŁ MECHANICZNY,
KATEDRA INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ
UL. G. NARUTOWICZA 11/12, 80-952 GDAŃSK,
SRYMKIEW@PG.GDA.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 47-53,(2005),181-183]

Wprowadzenie

Przez wiele lat istotnym problemem było stworzenie takiego materiału do wypełnień ubytków w zębach, który trwale łączyłby się z tkanką zęba, był odporny na nacisk, zużycie i

composite containing 60% of glass it increases to a level of $3\mu\text{g F-}$ from 1mm^2 sample.

The composites proposed in this paper can constitute future materials for dental resins. However, in order to introduce them to the stomatological market, further research, especially biological and clinical, must be conducted.

Acknowledgements

Research work financed by the Minister of Science and Information Society Technologies as an ordered research task 21/PBZ-KBN-082/T08/2002.

References

- [9] Wetzel B., Hauptert F., Friedrich K., Zhang M.Q., Rong M.Z.: Impact and wear resistance of polymer nanocomposites at low filler content, *Polymer Engineering and Science*, 9, 2002, 1919-1927.
- [10] Mandikos M.N., McGivney G.P., Davis E., Bush P.J., Carter M.: A comparison of the wear resistance and hardness of indirect composite resins, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 85, 4, 2001, 386-395.
- [11] Luo J., Lannutti J.J., Seghi R.R.: Effect of filler porosity on the abrasion resistance of nanoporous silica gel/polymer composites, *Dental Materials*, 14, 1998, 29-36.
- [12] Nagarajan V.S., Jahanmir S., Thompson V.P.: In vitro wear of dental composites, *Dental Materials*, 20, 2004, 63-71.
- [13] Vermeersch G., Leloup G., Vreven J.: Fluoride release from glass-ionomer cements, compomers and resin composites, *Journal of Oral Rehabilitation*, 28, 2001, 26-32.
- [14] Itota T., Carrick T.E., Yoshiyama M., Mc Cabe J.F.: Fluoride release and recharge in giomer, compomer and resin composite, *Dental Materials*, 20, 2004, 789-795.
- [15] Furtos G., Cosma V., Prejmorean C., Moldovan M., Brie M., Colceriu A., Vezenyi L., Silaghi-Dumitrescu, Sirbu C.: Fluoride release from dental resin composites, *Materials Science and Engineering C*, 25, 2005, 231-236.
- [16] M. Andrzejczuk, M. Lewandowska, K.J. Kurzydłowski: "Właściwości mechaniczne światłoutwardzalnych kompozytów zbrojonych mikro- i nanocząstkami" *Kompozyty*, 5, 2005, 75-78.

THE DEVELOPMENT OF MATRIX COMPOSITES INTENDED FOR STEADY FILLINGS AS ALTERNATIVES OF DENTISTRY AMALGAMS

STANISŁAW RYMKIEWICZ, BEATA ŚWIECZKO-ŻUREK

GDAŃSK UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, MECHANICAL DEPARTMENT,
FACULTY OF MATERIAL ENGINEERING
UL. G. NARUTOWICZA 11/12, 80-952 GDAŃSK,
SRYMKIEW@PG.GDA.PL

[Engineering of Biomaterials, 47-53,(2005),181-183]

Introduction

For many years it was vital to create a substance to fill the tooth holes, which would join the tooth tissues permanently, resistible to pressure, material consumption and

