

## BADANIA DEGRADACJI KOMPOZYTÓW CERAMICZNO - POLIMEROWYCH STOSOWA- NYCH NA STAŁE WYPEŁNIENIA STOMATOLOGICZNE

JOANNA SIEJKA - KULCZYK , MAŁGORZATA LEWANDOWSKA,  
KRZYSZTOF JAN KURZYDŁOWSKI

POLITECHNIKA WARSZAWSKA, WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ  
02 - 507 WARSZAWA, UL. WOŁOSKA 141  
JSIEJKA@INMAT.PW.EDU.PL

### Streszczenie

Celem badań była ocena trwałości kompozytów ceramika - polimer stosowanych jako stałe wypełnienia stomatologiczne. Do badań wykorzystano materiały wytworzone na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej we współpracy z Wydziałem Chemicznym Politechniki Warszawskiej, Instytutem Szkła i Ceramiki w Warszawie oraz Wydziałem Mechanicznym Politechniki Białostockiej. W celu oceny stopnia degradacji materiałów próbki poddano ekspozycji w roztworze 0,1M NaOH przez: 6h, 24h oraz 7 dni. Stopień degradacji oceniano, mierząc wytrzymałość na zginanie i mikrotwardość HV0,2. Próbę zginania przeprowadzono na maszynie MTS, a mikrotwardość mierzono przy użyciu twardościomierza Zwick. Jako miarę degradacji badanych materiałów przyjęto spadek właściwości mechanicznych w stosunku do stanu wyjściowego (materiały nie poddane działaniu roztworu NaOH).

[Inżynieria Biomateriałów, 47-53,(2005),184-186]

### Wprowadzenie

Jednymi z najpopularniejszych materiałów, stosowanych obecnie na stałe wypełnienia stomatologiczne są kompozyty ceramiczno - polimerowe, które wypierają amalgamat, ze względu na toksyczność rtęci. Ważnym aspektem eksploatacyjnym wypełnień stomatologicznych jest ich trwałość i niezmienność właściwości w środowisku jamy ustnej. Degradacja kompozytów dentystycznych zachodzi szczególnie szybko w środowisku zasadowym na skutek oddziaływania z jonami OH<sup>-</sup> i związana jest z hydrolizą połączeń silanowych i rozpuszczaniem wypełniacza [1]. Proces ten jest również bardzo powolny w wodzie, sztucznej ślinie oraz w środowisku o niskim pH. W przypadku wypełnień w jamie ustnej, tego typu degradacji nie obserwuje się przez rok, a nawet dłużej. Wzrost pH powoduje przyspieszenie reakcji [2]. W związku z tym w pracy, w celu symulacji degradacji badane materiały przetrzymywano w 0,1M NaOH, w którym proces ten ma charakter przyspieszony.

### Metodyka badań

W badaniach wykorzystano kompozyty na bazie żywicy bis - GMA z różnymi rodzajami wypełniaczy, o różnym składzie chemicznym i rozkładzie ziarnistym. Materiały zostały zaprojektowane i wytworzone na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. Całkowity udział objętościowy wypełniacza stanowił 60% i składał się ze szkła o średniej wielkości cząstek ~ 3 i 5µm oraz nano - krzemionki o średniej wielkości cząstek 40 nm. Udział objętościowy

## DEGRADATION PROCESSES IN CERAMIC-POLYMER COMPOSITES USED FOR DENTAL FILLINGS

JOANNA SIEJKA - KULCZYK , MAŁGORZATA LEWANDOWSKA,  
KRZYSZTOF JAN KURZYDŁOWSKI

WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,  
FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING  
02 - 507 WARSAW, WOŁOSKA ST. 141  
JSIEJKA@INMAT.PW.EDU.PL

### Abstract

The objective of the research was an evaluation of durability of ceramic - polymer composites used for dental fillings. In the investigations, materials fabricated at the Faculty of Materials Science and Engineering of Warsaw University of Technology in cooperation with the Faculty of Chemistry of Warsaw University of Technology, Institute of Glass and Ceramics in Warsaw and the Faculty of Mechanics of Białystok Technical University were used. In order to evaluate the material's degradation degree, specimens were subjected to exposition in a 0,1M NaOH solution for: 6h, 24h, and 7 days. The degree of degradation was evaluated by measuring flexural strength and microhardness HV0,2. The bend test was performed on a MTS machine, and microhardness was measured using a Zwick hardness tester. As a measure of degradation of the examined materials, a decrease in mechanical properties compared to the initial state (materials not subjected to exposition in NaOH solution) was determined.

[Engineering of Biomaterials, 47-53,(2005),184-186]

### Introduction

The most popular materials currently used for dental resins are ceramic-polymer composites, which supplanted amalgam due to the toxicity of mercury. An important exploitation aspect of dental resins is their durability and properties' stability in the environment of the oral fissure. Degradation of dental composites proceeds especially fast in a basic environment due to reaction with OH<sup>-</sup> ions, and is connected with hydrolysis of silane couplings and dissolution of the filler [1]. This process is also very slow in water, artificial saliva and a low pH environment. In the case of dental resins in an oral fissure, degradation of such type is not observed for a year or even longer. An increase of pH brings about acceleration of the reaction [2]. Due to this, in this work, in order to simulate degradation, the examined materials were kept in 0,1M NaOH, in which this process has an accelerated character.

### Research methodology

In the investigations, bis - GMA resin based composites with various kinds of fillers of various chemical composition and grain distribution were used. The materials were designed and fabricated at the Faculty of Materials Science and Engineering of Warsaw University of Technology. The total percentage by volume of the filler amounted to 60% and it consisted of glass with the average particle size ~ 3 and 5µm and of nano - silica with the average particle size

nano - krzemionki wahał się od 0 do 20% objętościowo. Zastosowane rodzaje proszków wraz z ich składem chemicznym przedstawiono w TABELI 1. W TABELI 2 natomiast zestawiono wytworzone materiały.

Próbki przetrzymywano w 0,1M NaOH przez 6h, 24h, 144h. Następnie mierzono wytrzymałość na zginanie i mikrotwardość. Zmierzone właściwości mechaniczne porównywano ze stanem wyjściowym. Stan wyjściowy stanowiły właściwości próbek mierzone tydzień po utwardzeniu. Jako miarę degradacji przyjęto procentowy spadek właściwości mechanicznych, wyznaczany z następującej zależności:

$$s = (w_p - w_k) * 100 / w_p \quad [\%],$$

gdzie:

s - spadek właściwości

w<sub>p</sub> - wartość początkowa

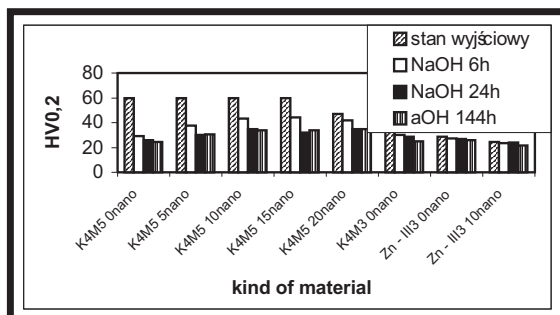
w<sub>k</sub> - wartość po 144h w 0,1M NaOH

Osnowa Base	Symbol szkła Glass symbol	Średnia wielkość cząstek wypełniacza Average size of filler particles [μm]	Udział objętościowy nanokręmiionki Volume percentage of nano-silica [%]
Bis - GMA	K4M	3,203	0
Bis - GMA	K4M	5,113	0
Bis - GMA	K4M	5,113	5
Bis - GMA	K4M	5,113	10
Bis - GMA	K4M	5,113	15
Bis - GMA	K4M	5,113	20
Bis - GMA	III - Zn	2,998	0
Bis - GMA	III - Zn	2,998	10

TABELA 2. Rodzaje wytworzonych materiałów.  
TABLE 2. Kinds of fabricated materials

## Wyniki badań

Wartości mikrotwardości HV<sub>0,2</sub> oraz wytrzymałości na zginanie, zmierzone po różnym czasie ekspozycji w 0,1M NaOH dla poszczególnych kompozytów przedstawiono odpowiednio na RYSUNKACH 1 i 2. Największy spadek mikrotwardości HV<sub>0,2</sub> zaobserwowano dla materiałów z 60% wypełniacza K4M o średniej wielkości cząstek ~5 oraz ~3 mm (RYS.3). Należy jednak zaznaczyć, że kompozyt z proszkiem K4M5 charakteryzował się najwyższą mikrotwardością w stanie wyjściowym (HV<sub>0,2</sub> = 60). Najmniejszy spa-



RYS. 1. Mikrotwardość HV<sub>0,2</sub> badanych materiałów w stanie wyjściowym i po różnych czasach ekspozycji w NaOH.

FIG. 1. Microhardness HV<sub>0,2</sub> of the examined materials in the initial state and after different times of exposition in NaOH.

Symbol szkła Glass	Rodzaj tlenku i jego udział w % wagowych Kind of oxide and its weight percentage									Temp. topn. Melting point [°C]
	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	SrO	ZnO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	F	
K-4M	22,11	5,22	18,76	25,39	17,17	-	-	2,28	9,07	1470
III-Zn	26,69	1,51	16,31	-	12,48	20,55	-	4,69	18,77	1140

TABELA 1. Skład chemiczny wypełniaczy.  
TABLE 1. Chemical composition of the fillers.

40nm. Volume percentage of the nano - silica varied from 0 to 20% volume. The chemical compositions of glass fillers are presented in TABLE 1, while TABLE 2 shows the compositions of fabricated ceramic polymer composites.

The specimens were kept in 0,1M NaOH for 6h, 24h, 144h. Subsequently, flexural strength and microhardness were measured. The measured mechanical properties were compared with the initial state. As a measure of degradation, the percentage decrease in mechanical properties was determined, calculated from the following dependency:

$$s = (w_p - w_k) * 100 / w_p \quad [\%],$$

where:

s - decrease in properties

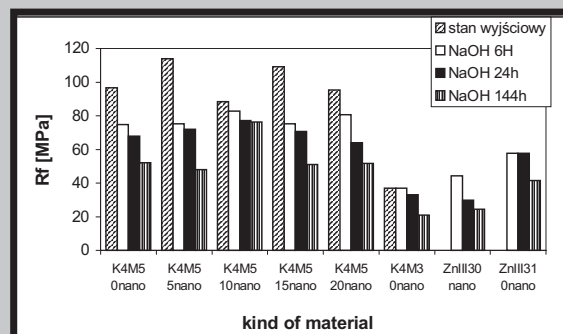
w<sub>p</sub> - initial value

w<sub>k</sub> - value after 144h in 0,1M NaOH

## Results

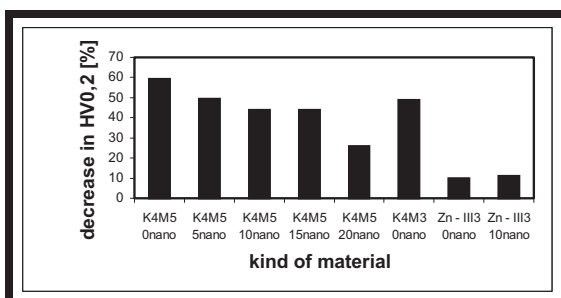
The values of microhardness HV<sub>0,2</sub> and flexural strength, measured after various times of exposition in 0,1M NaOH solution for the particular composites, are presented, respectively, in FIGURE 1 and 2. The highest decrease in microhardness HV<sub>0,2</sub> was observed for materials with 60% of the K4M filler with the average particle size ~5 and ~3 mm (FIG.3). However, it should be noted that the composite with the K4M5 powder was characterized by the highest microhardness in the initial state (HV<sub>0,2</sub> = 60). The lowest decrease was observed for materials with the Zn - III filler (FIG.3), however, they showed a low microhardness in the initial state (HV<sub>0,2</sub> < 30). The highest microhardness after 144h of exposition in NaOH solution had the material containing 40% of the K4M filler with the average particle size ~5 mm and 20% of nano - silica.

The composites with the highest flexural strength (K4M5 containing 5 and 15% of nanofiller) (FIG.2) showed, at the



RYS. 2. Wytrzymałość na zginanie HV<sub>0,2</sub> badanych materiałów w stanie wyjściowym i po różnych czasach ekspozycji w NaOH.

FIG. 2. Flexural strength HV<sub>0,2</sub> of the examined materials in the initial state and after different times of exposition in NaOH.



**RYS. 3. Spadek mikrotwardości HV0,2 dla różnych materiałów kompozytowych.**

**FIG. 3. A decrease in microhardness HV0,2 for various composite materials.**

dek odnotowano dla materiałów z wypełniaczem Zn - III (RYS.3), jednak wykazywały one niską mikrotwardość w stanie wyjściowym ( $HV_{0,2} < 30$ ). Najwyższą mikrotwardość po 144h przetrzymywania w roztworze NaOH posiadał materiał zawierający 40% wypełniacza K4M o średniej wielkości cząstek  $\sim 5$  nm oraz 20% nanokrzemionki.

Kompozyty, mające najwyższą wytrzymałość na zginanie (K4M5 zawierające 5 oraz 15% nanowypełniacza) (RYS.2), wykazywały jednocześnie największy spadek tej właściwości (RYS.4).

## Wnioski

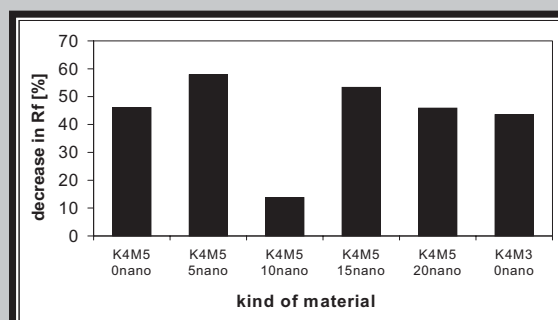
Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, iż najlepsze właściwości wykazuje kompozyt zawierający 50% wypełniacza K4M o średniej wielkości cząstek  $\sim 5$   $\mu$ m oraz 10 % nanokrzemionki. Oprócz odpowiednio wysokich wartości mikrotwardości  $HV_{0,2}$  i wytrzymałości na zginanie, charakteryzuje się relatywnie niskim spadkiem  $HV_{0,2}$  oraz najniższym spadkiem wytrzymałości na zginanie.

Zaobserwowano zależność pomiędzy zawartością nanokrzemionki a stopniem degradacji kompozytu. Dodatek ceramicznej fazy o średniej wielkości cząstek 40 nm powoduje zmniejszenie szybkości degradacji mierzonej spadkiem wartości  $HV_{0,2}$ .

Nie stwierdzono związku pomiędzy średnią wielkością cząstek proszków a stopniem degradacji. Parametr ten ma jedynie wpływ na właściwości mechaniczne kompozytów. Wzrost średniej średnicy cząstek powoduje zwiększenie mikrotwardości i wytrzymałości na zginanie.

## Podziękowania

Praca sfinansowana ze środków KBN (grant nr 21/ PBZ - KBN - 082/ T08/ 2002).



**RYS. 4. Spadek wytrzymałości na zginanie dla różnych materiałów kompozytowych.**

**FIG. 4. A decrease in flexural strength for various composite materials.**

same time, the highest decrease in this property (FIG.4).

## Conclusions

On the basis of the performed examinations, it was determined that the best properties shows the composite containing 50% of the K4M filler with the average particle size  $\sim 5$  nm and 10 % of nano - silica. Except for the adequately high microhardness  $HV_{0,2}$  values and flexural strength, it is also characterized by a relatively low decrease in  $HV_{0,2}$  and the lowest decrease in flexural strength.

A dependency between the content of nano - silica and the degradation degree of the composite was observed. Addition of a ceramic phase with the average particle size 40nm brings about a decrease in the degradation rate, measured by a decrease in the  $HV_{0,2}$  value.

No correlation was determined between the average particle size of the glass filler and the degradation degree. This parameter affects only the mechanical properties of the composites. An increase of the average particle diameter brings about an increase in microhardness and flexural strength.

## Acknowledgements

This work was financed by the Minister of Sciences and Information Society Technologies (grant nr 21/ PBZ - KBN - 082/ T08/ 2002).

## Piśmiennictwo

## References

- [1] K- J . Soderholm, J. Dent. Res. 60 (1981) 1867
- [2] N. K. Sarkar, A. Karmaker, A. Prasad, F. Shih; Journal of Materials Science Letters 18 (1999) 1749 - 1752