

WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZY- TÓW CERAMICZNO- POLIMEROWYCH PRZEZNACZONYCH NA STAŁE WYPEŁNIENIA STOMATOLOGICZNE

MAŁGORZATA LEWANDOWSKA, MARIUSZ ANDRZEJCZUK,
KRZYSZTOF SIKORSKI, KRZYSZTOF J. KURZYDŁOWSKI

POLITECHNIKA WARSZAWSKA, WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,
UL. WOŁOSKA 141, 02-507 WARSZAWA

Streszczenie

W pracy wykonano badania szeregu kompozytów ceramiczno-polimerowych przeznaczonych na stałe wypełnienia stomatologiczne. Jako wypełniacz zastosowano szkło o średniej wielkości cząstek 5 mikrometrów oraz nanokrzemionkę o średniej wielkości cząstek 40 nanometrów. Stwierdzono, że nawet niewielkie ilości nanowypełniacza wpływają na podwyższenie właściwości mechanicznych kompozytów oraz ograniczenie skurczu polimeryzacyjnego.
[Inżynieria Biomateriałów, 38-43, (2004), 74-76]

Wprowadzenie

Ceramiczno-polimerowe materiały kompozytowe stanowią perspektywiczną grupę materiałów przeznaczonych na stałe wypełnienia stomatologiczne. Wymagania stawiane tego typu materiałom zostały opisane w Polskiej Normie [1]. Są to w szczególności: głębokość utwardzania, wytrzymałość na zginanie, chłonność wody, trwałość barwy i nieprzezroczystość dla promieniowania rtg. W celu udoskonalenia właściwości użytkowych kompozytów ceramiczno-polimerowych niezbędna jest także minimalizacja skurczu polimeryzacyjnego oraz poprawa właściwości mechanicznych w tym wytrzymałościowych i trybologicznych. W pracy założono, że można to osiągnąć przez odpowiedni dobór udziału i wielkości cząstek wypełniacza [2] oraz wykorzystanie cząstek o rozmiarach nanometrycznych. Celem niniejszej pracy było zbadanie wybranych właściwości materiałów kompozytowych, w których jako jeden z wypełniaczy zastosowano nanokrzemionkę.

Materiał i metodyka badań

Jako fazy organicznej użyto mieszaniny monomerów BisGMA oraz TEGDMA w stosunku wagowym 1:1. Wypełniaczem kompozytu było szkło ($\text{SiO}_2\text{-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$), które zostało wytworzone w Instytucie Szkła i Ceramiki w Warszawie. Średnia wielkość cząstek proszku szkła wynosiła 5 μm . W celu polepszenia adhezji polimeru i wypełniacza użyto krzemioorganicznego środka sprzęgającego. Zastosowano także nanowypełniacz w postaci krzemionki Aerosil R709 firmy Degussa o średniej wielkości cząstek 40 nm (n-SiO_2).

Wykonano kompozyty ceramiczno-polimerowe o różnym udziale wypełniacza szklanego oraz kompozyty o stałym sumarycznym udziale wypełniacza i różnej zawartości nanowypełniacza. Próbkę były utwardzane przez 50 sekund

PROPERTIES OF THE CERAMIC-POLYMER COMPOSITES USED FOR PERMANENT FILLINGS

MAŁGORZATA LEWANDOWSKA, MARIUSZ ANDRZEJCZUK,
KRZYSZTOF SIKORSKI, KRZYSZTOF J. KURZYDŁOWSKI

WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING,
WOŁOSKA 141, 02-507 WARSAW

Abstract

Series of ceramic-polymer composites used for permanent fillings were fabricated during this work. Ceramic glass, of the average particle size of a few μm , and nanosilica, of the average particle size of 40 nm, were used as fillers. It was found that even a small amount of the nanofiller increases the mechanical properties of the composites and reduces the polymerization shrinkage.

[Engineering of Biomaterials, 38-43, (2004), 74-76]

Introduction

Ceramic-polymer composites are prospective materials for permanent fillings in dentistry. The requirements for the polymer-based filling materials are described in [1]. In particular, these are: depth of cure, flexural strength, water sorption, color stability and x-ray opacity. In order to improve the functional properties of the composites, the reduction of polymerization shrinkage and increase of mechanical properties (i.e. strength and tribological properties) are necessary. This may be achieved by an appropriate selection of the volume fraction and size of filler particles [2] and by the use of particles of nanometric size. The aim of this work was to study the selected properties of composite materials, in which nanosilica was used as one of the fillers.

Material and experimental procedure

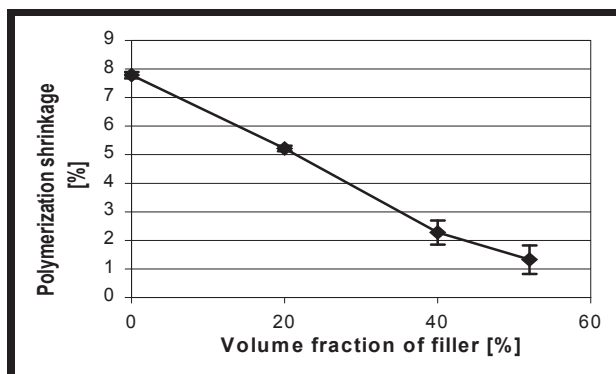
In order to obtain the organic phase a mixture of monomers BisGMA and TEGDMA was prepared in 1:1 weight ratio. As the filler ceramic glass, manufactured at the Glass and Ceramic Institute in Warsaw, was used. The average grain size of the glass powder was 5 μm . In order to improve adhesion of the polymer and the filler, a silicone-organic coupling agent was applied. A nanofiller, in form of silica Aerosil R709 (n-SiO_2), manufactured by Degussa, and of the average grain size 40 nm was also used.

Ceramic-polymer composites characterized by a varying ceramic glass filler volume fraction and composites characterized by a constant summaric filler volume fraction and a varying nanofiller volume fraction were fabricated. The samples were hardened for 15 seconds with the use of a halogen lamp, Hilux 250 type. Next, measurements of the polymerization shrinkage, microhardness, flexural strength and water sorption were performed.

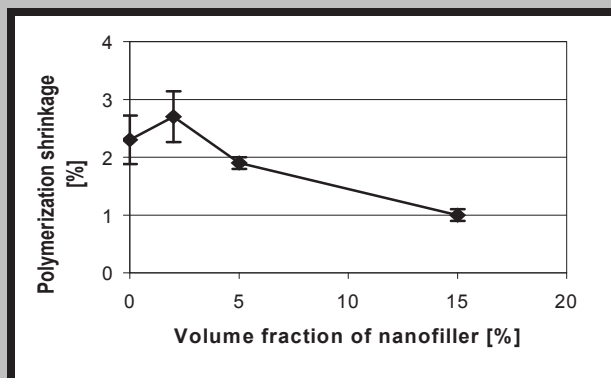
Results

Polymerization shrinkage

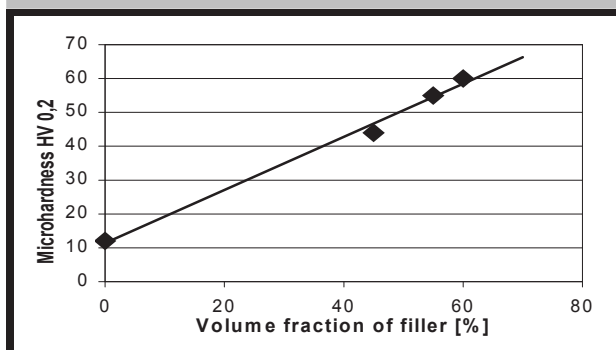
Polymerization shrinkage is a serious disadvantage of



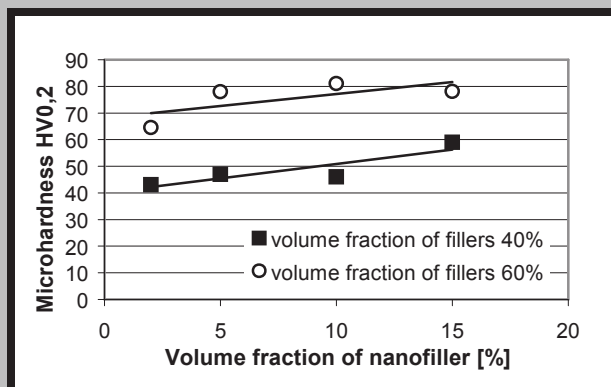
RYS. 1. Wpływ udziału objętościowego wypełniacza na skurcz polimerizacyjny kompozytu.
FIG. 1. Influence of the volume fraction of filler on polymerization shrinkage of composites.



RYS. 2. Wpływ udziału nanowypełniacza na skurcz polimerizacyjny kompozytu.
FIG. 2. Influence of the volume fraction of nanofiller on polymerization shrinkage of composites.



RYS. 3. Wpływ udziału wypełniaczy szklanych na mikrotwardość kompozytów.
FIG. 3. Influence of the volume fraction of the filler on microhardness of composites.



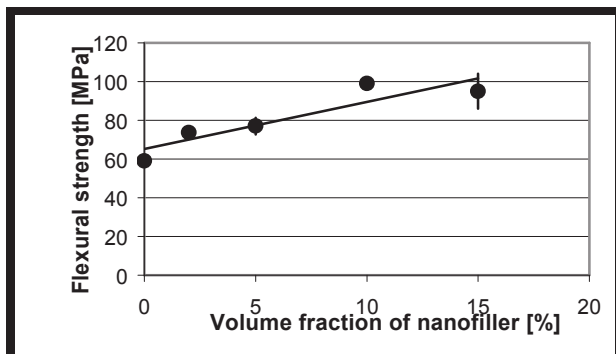
RYS. 4. Wpływ nanowypełniacza na mikrotwardość kompozytów o sumarycznym udziale wypełniacza 40 i 60%.
FIG. 4. Influence of n-SiO₂ volume fraction on the microhardness of the composites containing 40% and 60% of fillers.

za pomocą lampy halogenowej typu Hilux 250. Następnie przeprowadzono pomiary skurczu polimerizacyjnego, mikrotwardości, wytrzymałości na zginanie oraz nasiąkliwości wodą.

Wyniki badań

Skurcz polimerizacyjny

Skurcz polimerizacyjny jest poważną wadą materiałów kompozytowych, powoduje bowiem naprężenia na granicy



RYS. 5. Wpływ udziału nanowypełniacza na wytrzymałość na zginanie kompozytów.
FIG. 5. Influence of the volume fraction of the nanofiller on flexural strength.

composite materials, since it causes the forming of crevices on the tooth - filling boundary, which subsequently promote of decay in these places. Reduction of the polymerization shrinkage is thus an actual research field of composite materials. Measurements of the polymerization shrinkage were performed on samples in the form of cylinder 14 mm diameter and 3 mm high using a gas pycnometer AccuPyc 1330, manufactured by Micrometrics.

The polymerization shrinkage can be reduced by an appropriate selection of filler particles. According to the measurements' results an increase of the volume fraction of the filler

Udział wypełniacza (w tym nanowypełniacza) Volume fraction of fillers (nanofiller)	Chłonność wody Water sorption [$\mu\text{g}/\text{mm}^3$]
40% (2%)	3,02
40% (5%)	9,62
40% (10%)	4,88
40% (15%)	8,26
50% (15%)	10,52

TABELA 1. Chłonność wody kompozytów o różnym udziale wypełniacza.
TABLE 1. Water sorption for composites with various volume fractions of fillers.

wypełnienie - tkanka, a w konsekwencji powstawanie szczelin i wypadanie wypełnienia. Ograniczenie skurczu polimerizacyjnego jest więc aktualnym kierunkiem badań materiałów kompozytowych. Skurcz polimerizacyjny badano za pomocą piknometru helowego typu AccuPyc 1330 firmy Micrometrics na próbkach o średnicy około 14 mm i wysokości 5 mm.

Jednym ze sposobów zmniejszania skurczu polimerizacyjnego jest odpowiedni dobór cząstek wypełniacza. Jak wykazały pomiary, wzrost udziału wypełniacza (RYS. 1) powoduje zmniejszenie skurczu polimerizacyjnego z 7,8% dla czystszej żywicy do 1,3% dla zawartości wypełniacza 52%. RYS. 2 przedstawia wpływ udziału cząstek n-SiO₂ na skurcz polimerizacyjny kompozytu o sumarycznym udziale wypełniacza 40%. Z rysunku tego widać, że wprowadzenie nanowypełniacza zmniejsza znacznie skurcz polimerizacyjny.

Właściwości mechaniczne

W celu porównania właściwości mechanicznych wytworzonych materiałów kompozytowych wykonano pomiary mikrotwardości oraz przeprowadzono próbę trójpunktowego zginania. Próbkę do próby zginania miały wymiary 25x2x2 mm. Pomiary mikrotwardości wykonano przy obciążeniu 200G.

Uzyskane wyniki potwierdzają, że mikrotwardość silnie zależy od udziału wypełniacza (RYS. 3). Uzasadnia to dążenie do uzyskania maksymalnych udziałów objętościowych wypełniacza ceramicznego. Ograniczeniem zawartości cząstek ceramicznych jest jednak konieczność otrzymania spójnego materiału (perkolacja fazy polimerowej). W praktyce zawartość wypełniacza nie przekracza 70% i zależy od wielkości oraz kształtu cząstek.

Właściwości mechaniczne można kształtować poprzez odpowiedni dobór wielkości cząstek. Szczególnie korzystne może być zastosowanie nanowypełniacza w połączeniu z mikrowypełniaczami ze szkła ceramicznego. RYS. 4 przedstawia wpływ udziału n-SiO₂ na mikrotwardość kompozytów dla sumarycznej zawartości wypełniacza 40% i 60%. Natomiast RYS. 5 przedstawia wpływ udziału nanowypełniacza na wytrzymałość na zginanie. Można zauważyć, że wzrost udziału nanocząstek SiO₂ powoduje znaczny wzrost wytrzymałości na zginanie. Należy także zaznaczyć, że kompozyty z zawartością nanowypełniacza powyżej 5% spełniają wymagania normy ISO 4049 i ich wytrzymałość na zginanie wynosi powyżej 80 MPa.

Chłonność wody

Na wykonanych kompozytach przeprowadzono również badania chłonności wody wg normy [1]. Wyniki badań przedstawiono w TABELI 1. Norma ISO 4049 określa maksymalną chłonność wody - 40 mg/mm³. Z przeprowadzonych pomiarów wynika, że wszystkie kompozyty spełniają wymagania normy w tym zakresie.

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że właściwości mechaniczne takie jak wytrzymałość na zginanie oraz mikrotwardość wzrastają po wprowadzeniu nanowypełniacza do kompozytu. Dodatek nanowypełniacza powoduje również ograniczenie skurczu występującego podczas polimeryzacji.

Podziękowanie

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

(FIG. 1) causes a decrease of the polymerization shrinkage from 7,8% for pure resin to 1,3% for the composite containing 52% of the filler. An additional factor influencing the polymerization shrinkage is the introduction of the nanofiller to composite material. FIG. 2 shows the influence of the volume fraction of SiO₂ particles on polymerization shrinkage of composites containing 40% of fillers. It can be observed that a small amount of nanofiller reduces significantly the polymerization shrinkage.

Mechanical properties

In order to compare the mechanical properties, microhardness measurements and three-point flexural testing were performed on the fabricated composites. Samples for bending test had dimensions of 25 x 2 x 2 mm. The microhardness measurements were carried out under loading of 200G.

The obtained results confirm that the microhardness strongly depends on the volume fraction of the filler (Fig. 3). Due to this fact it is desirable to obtain the maximum ceramic filler volume fraction. The limitation here is a requirement to create a cohesive material. Practically, the volume fraction of the filler does not exceed 70% and depends on the particles size. Mechanical properties can be modeled by an appropriate selection of the particles size. The use of nanofiller together with ceramic glass microfillers can be particularly favorable. FIG. 4 shows the influence of n-SiO₂ volume fraction on the microhardness of the composites for sumaryc volume fraction of the filler 40% and 60%. FIG. 5 shows the influence of the volume fraction of the nanofiller on flexural strength. It can be observed that an increase of the SiO₂ nanoparticles volume fraction causes a significant increase of the flexural strength. It should also be noted that the composites containing over 5% of the nanofiller are in agreement with the requirements of ISO 4049 standard and their flexural strength amounts to over 80MPa.

Water sorption

The fabricated composites were also tested on the account of water sorption according to standard [1]. The tests' results are shown in TAB. 1. ISO 4049 standard specifies the maximum water sorption - 40 μg/mm³. According to the performed measurements it can be stated that all of the composites meet the requirements of the standard in that range.

Summary

Based on the results of the performed tests it can be stated that the mechanical properties such as flexural strength and microhardness increase with introduction of the nanofiller in the composite. Also, the addition of the nanofiller brings about a decrease of the polymerization shrinkage.

Acknowledgements

This work was financed by KBN as an ordered research assignment 21/PBZ/KBN/028/T08/2002.

Piśmiennictwo References

- [1] PN-EN ISO 4049:2003 "Polimerowe materiały do wypełnień, odbudowy i cementowania".
- [2] M. Lewandowska, M. Andrzejczuk, J. Karaś, M. Szafran, G. Rokicki, K.J. Kurzydłowski: kompozyty, 11 (2004) 302-305.