

WPLÝW NAPEŁNIACZY NANOCZĄSTKOWYCH NA WŁAŚCIWOŚCI STOMATOLOGICZNYCH KOMPOZYTÓW AKRYLOWYCH

STANISŁAWA SPYCHAJ¹, TADEUSZ SPYCHAJ¹, EWA SOBOLEWSKA²,
BOGUMIŁA FRĄCZAK², HALINA EY-CHMIELEWSKA²,
IZABELA ŚNIEGOWSKA¹

¹ POLITECHNIKA SZCZECIŃSKA W SZCZECINIE
INSTYTUT POLIMERÓW,
71-065 SZCZECIN, AL. PIASTÓW 42

² POMORSKA AKADEMIA MEDYCZNA W SZCZECINIE,
ZAKŁAD PROTETYKI STOMATOLOGICZNEJ,
70-111 SZCZECIN, AL. POWSTAŃCÓW WŁKP. 72
E-MAIL: TADEUSZ.SPYCHAJ@PS.PL

Streszczenie

W rehabilitacji układu stomatognatycznego dysponujemy szeroką gamą materiałów polimerowych, w tym akrylowych. Częste uszkodzenia płyt protez mogą jednak świadczyć o zbyt małej wytrzymałości mechanicznej tworzyw akrylowych, z których są wykonywane. W pracy omówiono próbę modyfikacji materiału protetycznego Vertex R.S hydrofobizowanym bentonitem/montmorillonitem, w celu poprawy wytrzymałości protezy. Hydrofobizowany bentonit rozpraszano w metakrylanie metylu (MMA) przez sonifikację, a następnie przeprowadzano polimeryzację metodą roztworowo-strąceniową. Przebadano właściwości mechaniczne i optyczne polimerowych kompozytów stomatologicznych zawierających zmodyfikowany montmorillonit.

Słowa kluczowe: nanokompozyty akrylowe, właściwości mechaniczne, modyfikowany bentonit/montmorillonit, protezy stomatologiczne

[*Inżynieria Biomateriałów*, 62, (2007), 18-25]

Wprowadzenie

Polimery akrylowe wprowadzone w latach trzydziestych do techniki dentystycznej są nadal podstawowym materiałem stosowanym do wykonywania protez. Pomimo wad, takich jak skurcz polimeryzacyjny, duża ścieralność oraz ograniczona wytrzymałość mechaniczna, nowsze tworzywa nie wyparły z laboratorium protetycznego tej klasy materiałów [1,2].

W protetyce dąży się do zmniejszenia grubości protez akrylowych w celu polepszenia komfortu użytkowania; jednak cieńsze protezy mają gorsze właściwości mechaniczne, co może spowodować ich pękanie w trakcie użytkowania.

W ostatnich latach w literaturze światowej pojawiły się prace dotyczące możliwości wzmocnienia poli(metakrylanu metylu) (PMMA) przez zastosowanie napelniacza o rozmiarach cząstek rzędu nanometrów, co w zasadniczy sposób wpływa na osiągnięcie żądanych właściwości. W wyniku wprowadzenia do matrycy polimerowej małej ilości (kilku % wag.) nanonapelniacza powstaje nowa klasa materiałów określana mianem nanokompozytów. Termin „nanokompozyt” opisuje dwufazowy materiał, w którym jedna z faz jest rozproszona w drugiej na poziomie nanometrów. Wymiary struktur obecnych w nanokompozytach zawierają się zazwyczaj w przedziale od 1 do 100 nm w odniesieniu przynajmniej do jednego wymiaru [3,4].

THE INFLUENCE OF NANOFILLERS ON THE PROPERTIES OF DENTAL ACRYLIC COMPOSITES

STANISŁAWA SPYCHAJ¹, TADEUSZ SPYCHAJ¹, EWA SOBOLEWSKA²,
BOGUMIŁA FRĄCZAK², HALINA EY-CHMIELEWSKA²,
IZABELA ŚNIEGOWSKA¹

¹ SZCZECIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
INSTITUTE OF POLYMERS
71-065 SZCZECIN, AL. PIASTÓW 42

² POMERANIAN MEDICAL UNIVERSITY
DEPARTMENT OF DENTAL PROTHETICS
E-MAIL: TADEUSZ.SPYCHAJ@PS.PL

Abstract

A wide range of polymer materials may be used in the rehabilitation of the stomathognatic system. However, frequent damage of denture plates indicates rather low mechanical strength of acrylic materials. In this article we describe an attempt to modify a prosthetic material Vertex R.S. with hydrophobized bentonite/montmorillonite in order to improve the mechanical strength of the denture. Hydrophobized bentonite was dispersed in methyl methacrylate (MMA) by sonification, and then polymerized by solution - precipitation method. Mechanical and optical properties of the polymer composites containing the modified montmorillonite were evaluated.

Keywords: acrylic nanocomposites, mechanical properties, modified bentonite/montmorillonite, dentures

[*Engineering of Biomaterials*, 62, (2007), 18-25]

Introduction

Acrylic polymers were introduced into dentistry in the 1930s and are still the basic materials for fabricating dentures. Despite their drawbacks, such as polymerization shrinkage, high abrasiveness and limited mechanical strength, no new materials have supplanted acrylic polymers in most laboratories [1,2].

Modern prosthetics aim to decrease the thickness of acrylic dentures in order to increase usage comfort. However, thinner dentures have worse mechanical properties, which may result in their breaking during usage.

In recent years there have been some reports on the possibility of strengthening poly(methyl methacrylate) (PMMA) by applying fillers with nanosized particles, which significantly upgrade desired properties. As a result of adding a small amount of nanofiller to a polymer matrix (a few weight%), a new class of materials is produced, namely nanocomposites. The term nanocomposite describes a two-phase material, in which one of the phases i.e. the filler is dispersed in the other at size of the level of nanometers. The dimensions of the filler structures present in the nanocomposite range from 1 to 100 nm, while at least one dimension being so small [3,4].

Nanofillers are implemented in an insignificantly low percentage which is why they do not influence seriously the conditions of processing. Polymer nanocomposites show many advantages such as increased hardness without a loss of impact strength, increased dimensional stability, increased barrier effect (i.e. lowered permeability for liquids

Nanonapełniacze są wprowadzane w niewielkim udziale, dlatego nie wpływają istotnie na warunki przetwórstwa. Nanokompozyty polimerowe wykazują wiele korzystnych cech takich jak: zwiększoną sztywność bez straty udurowienia, polepszoną stabilność wymiarową, zwiększony efekt barierowy – tzn. zmniejszoną przenikalność cieczy i gazów, obniżony współczynnik rozszerzalności cieplnej, zwiększoną odporność cieplną, zwiększoną stabilność termiczną, lepszą adhezję, większą odporność na działanie ognia oraz większe bezpieczeństwo w warunkach pożarowych (nie "kapia"). Do najczęściej stosowanych nanonapełniaczy materiałów polimerowych należą modyfikowane naturalne lub syntetyczne warstwowe glinokrzemiany, np. bentonity (montmorylonity) [5].

Montmorylonit (MMT) i inne warstwowe glinki są z natury hydrofilowe; co powoduje, że źle mieszają się z większością materiałów polimerowych. Ich modyfikacja polega na wymianie kationów Ca^{2+} i Na^+ na kationy organiczne, najczęściej amoniowe, co poprawia ich kompatybilność z organiczną matrycą polimerową [6].

W literaturze opisano szereg wariantów modyfikacji hydrofobizującej montmorylonitu, w których jako czynniki modyfikujące zostały użyte czwartorzędowe chlorki np.: dimetylo-dioktadecyloamoniowy, trimetylo-oktadecyloamoniowy, benzylodimetylo-oktadecyloamoniowy, dodecyloamoniowy, (winylobenzyl)trimetyloamoniowy [7,8] bądź bromki np. cetylotrimetylo-amoniowy, trietylo-oktadecyloamoniowy i inne [9].

Związki te mają duże objętościowo kationy i grupy hydrofobowe, i jako takie efektywnie modyfikują MMT. Obecność w minerale kationów pochodzących od IV-rzędowych soli amoniowych zawierających w swojej cząsteczce długie łańcuchy alifatyczne powoduje dwójaki efekt: (i) rozsuniecie (zwiększenie odległości międzypakietowych) warstwowej struktury oraz (ii) zwiększenie hydrofobowości napełniacza.

Obecność montmorylonitu powinna przeciwdziałać skurczowi polimeryzacyjnemu oraz powstawaniu w materiale protetycznym na bazie PMMA naprężeń szczytowych [10].

Zasadniczo sposoby otrzymywania kompozytów poli(metakrylan metylu) - montmorylonit (PMMA/MMT) dzielą się na dwie grupy. Pierwsza grupa to polimeryzacja *in situ* (w masie lub w emulsji) druga zaś to interkalacja napełniacza polimerem w rozpuszczalniku lub w stopie [7,8,11,12].

Tabtiang i in. [13] przeprowadził polimeryzację metakrylanu metylu (MMA) w obecności zdyspergowanego modyfikowanego MMT. Monomer, który wnika między ułożone w pakiet płytki minerału powoduje pęcznienie pakietu aż do separacji płytek. Wzrastające podczas polimeryzacji łańcuchy polimeru zostają zablokowane między warstwami glinokrzemianu, w wyniku czego montmorylonit pozostaje unieruchomiony. Powstaje wówczas kompozyt z nanonapełniaczem o dużym stopniu rozproszenia.

Gao i wsp. [14] uzyskali kompozyt PMMA – MMT metodą interkalacji w rozpuszczalniku. Rozpuszczono PMMA w toluenie i dodano hydrofobizowany montmorylonit. Proces trwał 24 h, a nanokompozyt został wytrącony w heksanie.

Tabtiang i wsp. [13] stwierdzili, iż na podstawie wyglądu kompozytów można ocenić stopień rozproszenia nanonapełniacza. Przy małym stopniu rozproszenia MMT w matrycy polimerowej próbka jest mętna, natomiast przy lepszym rozproszeniu jej przezroczystość wzrasta. Kompozyty otrzymane w polimeryzacji lub interkalacji w stopie są przezroczyste, a zatem można sądzić, że agregaty napełniacza w tych materiałach są bardzo małe.

and gases), lower thermal expansion coefficient, increased heat resistance, increased thermal stability, better adhesion, better resistance to fire and greater safety in fire conditions (they do not liquefy). The most frequent nanofillers for polymer materials are modified natural or synthetic layered aluminum silicates, e.g. bentonites (montmorillonites) [5].

Montmorillonite (MMT) and other phyllosilicates are hydrophilic by nature, which is why they do not mix well with most polymer materials. Their modification is based on the exchange of Ca^{2+} and Na^+ cations with organic cations, most frequently with quaternary ammonium cations, which improves the compatibility with the organic polymer matrix [6].

Many authors have described various types of hydrophobizing modification of montmorillonite with quaternary ammonium chlorides, such as dimethyloctadecyl-, trimethyloctadecyl-, benzyl dimethyloctadecyl-, dodecyl-, (vinylbenzyl)trimethyl-, [7,8], or ammonium bromides, such as cetyltrimethyl-, triethyloctadecyl- and others [9].

These compounds have large cations and hydrophobic groups, and as such can effectively modify MMT. The presence of cations from quaternary ammonium salts (their molecules contain long aliphatic chains attached and interact with mineral particles) causes: (i) exfoliation (i.e. increase in interpacket space) of the layered structure, and (ii) an increase in the filler's hydrophobic properties.

The presence of montmorillonite counteracts polymerization shrinkage and residual stress in PMMA-based prosthetic material [10].

Basically, the methods of manufacturing composites of poly(methyl methacrylate) and montmorillonite (PMMA/MMT) may be divided into two groups. The first one is *in situ* polymerization (in bulk or emulsion) and the other is intercalation of the filler with a polymer in a solvent or melt [7,8,11,12].

Tabtiang et al. [13] carried out polymerization of MMA in the presence of dispersed modified MMT. The monomer, which permeates between the packets of mineral plates, causes the swelling of a packet until the separation of platelets. Polymer chains growing during polymerization become blocked between the layers of aluminosilicate, as a result montmorillonite particles become immobilized. This results in the production of a composite with a great degree of nanofiller dispersion.

Gao et al. [14] obtained PMMA/MMT composite through intercalation in a solvent. PMMA was dissolved in toluene and then hydrophobized montmorillonite was added. The process took 24 h, and the nanocomposite was precipitated in hexane.

Tabtiang et al. [13] observed that the appearance of the composites indicated the degree of nanofiller dispersion. At a low level of MMT dispersion in the polymer matrix, the sample is turbid, and at a better dispersion its transparency improves. Composites obtained by polymerization or intercalation are transparent; one may then suspect that the filler aggregates are very small in these materials.

Ratiniac et al. [12] recently have compared efficiency of PMMA/MMT manufacturing using two methods, i.e. *in situ* bulk polymerization and dispersion in melt during extrusion. The most important findings follow: (i) incorporation of a polymerizable modifier of MMT: [(2-methacryloyloxy)ethyl]hexadecyl (or tetradecyl) dimethylammonium bromide significantly increased exfoliation and polymer intercalation during polymerization of MMA, (ii) extrusion of PMMA nanocomposites produces better material structure than bulk polymerization.

This article presents preliminary results of research on the modification of acrylic material with modified montmorillonite, which should improve the mechanical properties of

Ratinac z zespołem [12] porównywał efektywność wytwarzania kompozytów PMMA/MMT dwiema metodami: polimeryzacji w masie i rozpraszania MMT w stopie PMMA podczas wytlaczania. Stwierdził on, że: (i) wprowadzenie zdolnego do polimeryzacji modyfikatora MMT: bromku [(2-metakryloiloalkoxy)etylo]heksadecylo (lub tetradecylo) dimetyloamoniowego powoduje znaczący wzrost eksfoliacji i interkalacji polimeru w trakcie polimeryzacji MMA, (ii) wytłaczanie prowadzi do otrzymania nanokompozytów o lepszej strukturze materiału niż wytworzonych podczas polimeryzacji w masie.

Przedstawiony artykuł zawiera wstępne wyniki prac nad modyfikacją tworzywa akrylowego nanocząstkami zmodyfikowanego montmorillonitu, co powinna skutkować polepszeniem właściwości mechanicznych tworzywa, a tym samym umożliwiłoby zmniejszenie grubości płyt protez i polepszenie komfortu ich użytkowania przez pacjenta.

Cel pracy

Celem pracy była próba otrzymania kompozytów akrylowych do zastosowań w protetyce stomatologicznej, z modyfikowanym nanonapełniaczem glinokrzemianowym oraz określenie wpływu związku modyfikującego ten napełniacz na właściwości mechaniczne kompozytów stomatologicznych.

Materiały i metody

Jako nanonapełniacz stosowano oczyszczony bentonit sodowy Special Extra (SE) (ZGM „Zębiec” w Zębcu), którego charakterystykę przedstawiono w TABELI 1.

Lp. No.	Parametr fizykochemiczny Physicochemical parameter	Postać, wartość State, value
1.	Stan skupienia State of aggregation	proszek powder
2.	Kolor Color	szary gray
3.	Zapach Odour	bez zapachu odour-free
4.	Wytrzymałość na ściskanie, [N/cm ²] Compression strength, [N/cm ²]	min. 8,5
5.	Osypliwość, [%] Falling degree, [%]	max. 3
6.	Wskaźnik pęcznienia, [cm ³ /2g] Expansion ratio, [cm ³ /2g]	min. 18
7.	Zawartość węglanów, [%] Carbonate content, [%]	max. 5
8.	Zawartość wody, [%] Water content, [%]	max. 12
9.	Zawartość montmorillonitu, [%] Montmorillonite content, [%]	min. 75
10.	Przebieg, [%] Milling, [%]	80% ziarn poniżej 0,056mm 80% grain less than 0,056 mm

TABELA 1. Właściwości fizykochemiczne bentonitu Special Extra [15].

TABLE 1. Physicochemical properties of Bentonite Special Extra [15].

Oczyszczony bentonit SE (montmorillonit) modyfikowano chlorkiem 3-(akryloamidopropyl)-trimetyloamoniowym (Sigma – Aldrich Chemical Comp.) o wzorze przedstawionym na RYS. 1.

Monomer - metakrylan metylu (MMA) i inicjator - N,N-bisazoizobutyronitryl (AIBN) pochodziły z firmy Sigma - Aldrich Chemical Company, Szwajcaria. Dwuskładnikowy materiał protetyczny Vertex Rapid Simplifeld jest produktem firmy Dentimax B.V. Holandia; jego charakterystykę zamieszczono w [16].

the material, thus creating the possibility of decreasing the thickness of dental plates, and increase comfort of using by patients.

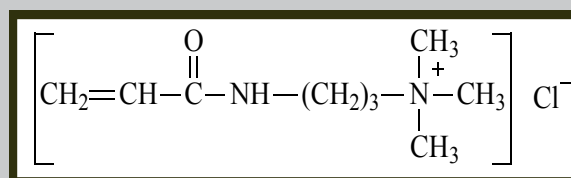
Research work objective

The aim of this work was to apply a nanofiller to obtain acrylic composites for denture application using modified aluminosilicate nanofiller as well as to determine the influence of the modified compound on the mechanical properties of the dental composites.

Materials and methods

Purified sodium bentonite Special Extra (SE) (ZGM „Zębiec” in Zębiec) was used as a nanofiller in this study. Its characteristics is presented in TABLE 1.

Purified SE bentonite (montmorillonite) was modified with 3-(acrylamidepropyl)trimethyl-ammonium chloride (Sigma – Aldrich Chemical Comp.), described by a formula presented in FIGURE 1.



RYS. 1. Wzór strukturalny chlorku 3-(akryloamidopropyl)trimetyloamoniowego.
FIG. 1. Chemical formula 3-(acrylamidepropyl)trimethylammonium chloride.

Monomer – methyl methacrylate (MMA) and an initiator – azobisisobutyronitrile (AIBN) were from Sigma - Aldrich Chemical Company, Switzerland. The two-component dental material Vertex Rapid Simplifeld is a product of Dentimax B.V. Netherlands; its characteristics is presented in [16].

Modification was carried out by adding 3-(acrylamidepropyl)trimethylammonium chloride into aqueous suspension of the purified bentonite (montmorillonite). The suspension was heated to 20 or 60°C, with gradual dropwise adding ammonium chloride (while constantly mixing). The reactor content was mixed and heated for 4 h, left for 24 h, and after that suspension was filtered with a Büchner funnel, rinsed with distilled water until the disappearance of Cl⁻ ions and then sieved using 50 µm sieve. Some modifications were carried out without filtering of the suspension. In this work we used montmorillonites determined as M4 or M10, modified in different temperatures.

The modified montmorillonite was dispersed in the mixture of methyl methacrylate and methanol prior to polymerization, to obtain a stable suspension (dispersion with ultrasonic UP 200 S sonificator, Hielscher GmbH, probe S14, wave amplitude 0.85, frequency 24.0 kHz, cycle 0.90).

Solution-precipitation polymerization of the MMA in the presence of montmorillonite was carried out in glass reactor, equipped with reflux condenser, thermometer and anchor agitator. To initiate the process, AIBN was used (0.5% of monomer's weight). Polymerization was carried out in methanol for 6 h at a temperature of 60°C. After the finishing of the reaction, the content of the flask was cooled down, and the precipitated product was filtered under reduced pressure and then dried. The conditions for the solution-precipitation polymerization and the modified MMT content in the polymer are presented in TABLE 2.

Modyfikacja polegała na wprowadzeniu do wodnej zawiesiny oczyszczonego bentonitu (montmorylonitu) chlorku 3-(akryloamidopropyl)trimetyloamoniowego. Zawiesinę ogrzewano do 25 lub 60°C, stopniowo wkraplając przy ciągłym mieszaniu chlorek amoniowy. Zawartość mieszano i ogrzewano przez 4 godz., pozostawiono na 24 godziny, po czym przesączano zawiesinę na lejku Büchnera przemywając wodą destylowaną aż do zaniknięcia jonów Cl⁻ w przesączu (test z AgNO₃). Zmodyfikowany montmorylonit suszono, rozcierano w młynie kulkowym i przesiewano przez sita 50µm. Niektóre modyfikacje prowadzono pomijając etap sączenia zawiesiny. W pracy stosowano montmorylonity oznaczone jako M4 lub M10, modyfikowane w różnych temperaturach.

Zmodyfikowany montmorylonit przed polimeryzacją rozpraszano do uzyskania stabilnej zawiesiny w mieszaninie metakrylanu metylu i metanolu przy pomocy ultradźwiękowego sonifikatora UP 200 S, Hielscher GmbH, (sonda S14, amplituda fali 0,85, częstotliwość 24,0 kHz, cykl 0,90).

Polimeryzację roztworowo-strącaniową metakrylanu metylu w obecności montmorylonitu prowadzono w reaktorze szklanym wyposażonym w chłodnicę zwrotną, termometr oraz mieszadło. Do zainicjowania procesu używano AIBN w ilości 0,5% wag. w stosunku do monomeru. Polimeryzację prowadzono w metanolu przez 6h w temperaturze 60°C. Po zakończeniu reakcji zawartość kolby chłodzono, wytrącono produkt odsączano pod zmniejszonym ciśnieniem i suszono. Warunki prowadzenia polimeryzacji roztworowo-strącaniowej oraz udziały zmodyfikowanego bentonitu w polimerze przedstawiono w TABELI 2.

Dental composites were obtained by dispersing the product of polymerization (i.e. PMMA/MMT) or modified montmorillonite itself in Vertex monomer, through sonification (time = 10 min., amplitude = 0.85, cycle = 0.6). Then the suspension was mixed with the Vertex polymer until a uniform composition was obtained. Some part of Vertex polymer was replaced by the same amount of PMMA/MMT polymerization product, so that MMT constituted 0.5%, 1% and 3 wt.% of the whole composition. TABLE 3 presents the content of composites based on the Vertex (V) material.

After quick manual mixing of the components, the mixture was put into a silicon mould, previously wall-covered with antiadhesive agent. The time elapsed from end of mixing of the components until completion of the mould cavity filling was about 5min (after that time, the composition was too viscous to fill properly the cavity of the form). Then moulds were covered with polyester foil with antiadhesive agent, interleaved with laminate/disks and fixed together.

The mould was left for 1h at room temperature, so that the monomer could penetrate into the insides of the polymer particles; then it was placed in a water bath at temperature of 95–98°C. Polymerization was carried out for 1h. After the finishing of the process, the form was left to cool down and the test profiles were taken out.

The mould was made of thermally stable silicon under trade name Gumosil T by casting the cavities (fixed to the base) with silicon mass. The single element of the mould is disk-shaped with regularly distributed cavities. The mould allows to form six profiles with dimensions complying to PN-EN ISO 527-3 standard (tensile) [17].

Nr próbki / Sample	MMA, [g]	AIBN, [g]	Metanol, [g] Methanol, [g]	Zmodyfikowany bentonit Modified bentonite		Observacje Observations
				Udział w mieszaninie Content in mixture of reagents [g]/[% weight]	Rzeczywisty udział w materiale PMMA/MMT Real content in the composite material i.e. PMMA/MMT [% weight]*	
P4	100	0,5	500	10 (9,1)	~14,5	- wysuszony MMT M4 / dried MMT M4 - po sonifikacji w monomerze MMA stabilna zawiesina / after sonification in MMA monomer stable suspension - łatwe wyodrębnienie polimeru z mieszaniny poreaekcyjnej / easy isolation of the polymer from the post-reaction mixture
P14	100	0,5	500	10 (9,1)	~15	- MMT M10 po hydrofobizacji pozostawiony w zawieszynie / MMT M10 after hydrophobization left in the suspension - po sonifikacji w monomerze stabilna zawiesina / after sonification in monomer stable suspension - łatwe wyodrębnienie polimeru z mieszaniny poreaekcyjnej / easy isolation of the polymer from the post-reaction mixture
P15	100	0,5	500	10 (9,1)	~14	- MMT M4 po hydrofobizacji pozostawiony w zawieszynie / MMT M4 after hydrophobization, left in the suspension - po sonifikacji w monomerze stabilna zawiesina / after sonification in monomer stable suspension - łatwe wyodrębnienie polimeru z mieszaniny poreaekcyjnej / easy isolation of the polymer from the post-reaction mixture

* Wyznaczony z derywatograficznej krzywej ubytku masy po prażeniu do 900°C / * Determined from the derivatographic curve of the weight loss after heating to 900°C.

TABELA 2. Warunki prowadzenia polimeryzacji metakrylanu metylu w obecności montmorylonitu.
TABLE 2. Conditions of methyl methacrylate polymerization in the presence of modified montmorillonite.

Lp. No	Nazwa próbki Sample name	Skład kompozytu / Composite contents				Uwagi Remarks
		Vertex polymer [% wag.]	Vertex monomer [% wag.]	PMMA-MMT [% wag.]	Inicjator Initiator [% wag.]	
1.	V-0	63,00	37,00	–	–	Porównawcza; Comparative
2.	VP4-0,5	59,53	37,00	3,47	0,03	Produkt polimeryzacji; Polymerization product P4
3.	VP4-1	56,05	37,00	6,95	0,03	Produkt polimeryzacji; Polymerization product P4
4.	VP4-3	49,10	37,00	13,90	0,03	Produkt polimeryzacji; Polymerization product P4
5.	VP15-0,5	59,53	37,00	3,47	0,03	Produkt polimeryzacji; Polymerization product P15
6.	VP15-1	21,36	37,00	6,95	0,03	Produkt polimeryzacji; Polymerization product P15
7.	VP14-0,5	22,68	37,00	3,47	0,03	Produkt polimeryzacji; Polymerization product P14
8.	VM4-0,5	62,50	37,00	0,50	0,03	Modyfikowany montmorylonit M4, bez PMMA Modified montmorillonite M4, without PMMA

TABELA 3. Składy stomatologicznych kompozytów akrylowych.
TABLE 3. Compositions of the dental acrylic composites.

Kompozyty stomatologiczne otrzymywano rozpraszając produkt polimeryzacji (PMMA/MMT) lub zmodyfikowany montmorylonit w monomerze Vertex poprzez sonifikację ($t=10$ min., amplituda=0,85, cykl=0,6); następnie mieszano zawieszinę z polimerem Vertex do uzyskania jednolitej masy. Część Vertexu zastępowano taką ilością produktu polimeryzacji PMMA/bentonit, aby w całości kompozycji bentonit stanowił 0,5, 1 lub 3% wag. W TABELI 3 podano składy kompozycji na bazie materiału protetycznego Vertex (V).

Po szybkim ręcznym wymieszaniu składników mieszanina była nakładana do silikonowej formy wcześniej pokrytej środkiem podziałowym. Czas od wymieszania składników do zakończenia wypełnienia gniazd form wynosił ok. 5 minut (później tworzywo było zbyt lepkie by móc wypełnić gniazda formy). Następnie formy były przykrywane folią poliesterową pokrytą środkiem podziałowym, przekładane krążkami z laminatu i zamykane.

Zamkniętą formę pozostawiano na 1h w temperaturze pokojowej, aby monomer mógł penetrować do wnętrza cząstek polimeru, a następnie umieszczano w łaźni wodnej w temperaturze 95–98°C. Proces polimeryzacji prowadzono przez 1h, po zakończeniu procesu formę pozostawiano do ostygnięcia i wyjmowano kształtki.

Formę wykonano z termostabilnego silikonu Gumosil T poprzez zalanie masą silikonową przymocowanych do podłoża kształtek. Pojedynczy element formy ma kształt koła z równomiernie rozmieszczonymi gniazdami. Forma ta pozwala na otrzymanie sześciu kształtek o wymiarach zgodnych z normą: PN-EN ISO 527-3 (rozciąganie) [17].

Metody badawcze

- Spektrofotometria w podczerwieni (FTIR): Nexus, Nicolet Corp., USA, z przystawką ATR.
- Termogravimetria: Derywatograf System F. Paulik, J. Paulik, L. Erday, MOM Budapeszt.
- Określanie wskaźnika pęcznienia bentonitu [18].
- Badanie właściwości mechanicznych (rozciąganie) - maszyna wytrzymałościowa Instron 4026-006 połączona z komputerem (Instron, Wielka Brytania) według normy PN-EN ISO 527-3 [17].

Wyniki badań i wnioski

Poszczególne etapy pracy nad otrzymaniem kompozytu stomatologicznego napełnionego zmodyfikowanym montmorylonitem zamieszczono na RYS. 2.

Bentonit oczyszczano poprzez zdyspergowanie w wodzie destylowanej i pozostawienie na 24h w leju Imhoffa w celu sedimentacji zanieczyszczeń. Wzbogacony bentonit/montmorylonit po przesączeniu, osuszeniu, zmieleniu i przesianiu poddano modyfikacji chlorkiem 3-(akryloamido-propylo)trimetyloamoniowym polegającej na wymianie międzypakietowych kationów sodu na czwartorzędowe kationy amoniowe.

Z literatury [19] wiadomo, że możliwa jest modyfikacja montmorylonitu jodkiem 2-(N-metylo-N,N-dietyloakrylo)amoniowym, który dzięki obecności wiązania podwójnego w cząsteczce jest zdolny do kopolimeryzacji z MMA. Uwzględniając powyższą informację jako czynnik modyfikujący wybrano chlorek 3-(akryloamidopropylo)trimetyloamoniowy.

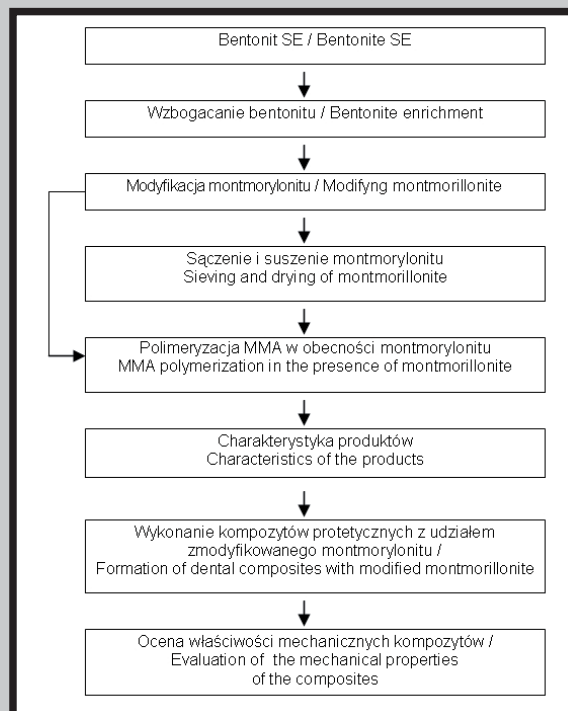
Na podstawie porównania widm FTIR bentonitu niemodyfikowanego i modyfikowanego (RYS. 3) można stwierdzić, że proces organofilizacji w warunkach eksperymentu jest efektywny, ponieważ w widmach pojawiają się pasma odpowiadające grupom, charakterystycznym dla czynnika modyfikującego. I tak – pasma przy długości ok. 1725–1740 cm^{-1} można przypisać grupie karbonylowej, a pasma w zakresie 2800–2900 cm^{-1} grupom alkiłowym.

Methods

- Infrared spectroscopy (FTIR): Nexus, Nicolet Corp., USA, with an ATR accessory.
- Thermogravimetry: Derivatograph system F. Paulik, J. Paulik, L. Erday, MOM Budapest.
- Determination of bentonite swelling index [18].
- Mechanical properties (tension) – Instron 4026-006 machine connected to a computer (Instron, Great Britain), according to PN-EN ISO 527-3 [17].

Results and conclusions

The stages of the composite formation process are presented in the FIG. 2.



RYS. 2. Schemat ideowy otrzymania i oceny kompozytowych materiałów stomatologicznych.
FIG. 2. Production and characterization of dental composites.

Bentonite was enriched in montmorillonite by dispersing in distilled water and left in an Imhoff funnel for 24h to sediment impurities. The enriched bentonite/montmorillonite was filtered, dried, ground and sieved; then it was modified with 3-(acrylamidopropyl)trimethyl ammonium chloride. This modification exchanged the sodium ions on quaternary ammonium cations.

Some literature sources [19] show that it is possible to modify montmorillonite with 2-(N-methyl-N,N-dietyloakrylo)amoniowy, which, due to a double bond in the molecule, is able for copolymerization with MMA. Taking this into account, 3-(acrylamidopropyl)trimethyl ammonium chloride was chosen as a modifying agent in this work.

The comparison of FTIR spectra for both the modified and non-modified bentonite (FIG. 3), shows that the process of organofilization in the experiment was effective, as the spectra reveal bands of group characteristic for the modifying agent. Bands at 1725–1740 cm^{-1} may be attributed to the carbonyl group, and bands at 2800–2900 cm^{-1} to alkyl groups.

Hydrofilowy bentonit SE dobrze pęcznieje w wodzie, a źle w rozpuszczalnikach organicznych. Bentonit po modyfikacji zdecydowanie gorzej pęcznieje w wodzie niż bentonit niemodyfikowany (RYS. 4). Świadczy to o jego większej hydrofobowości, a więc potwierdza efektywność modyfikacji.

Kolejny etap pracy obejmował polimeryzację monomeru w obecności zmodyfikowanego montmorillonitu. Rzeczywisty udział napelnacza w polimerze oznaczono derywograficznie (TABELA 2).

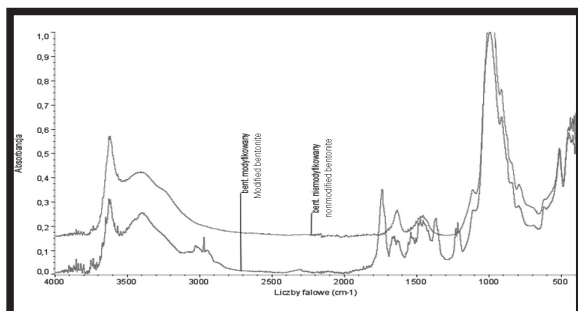
PMMA z rozproszonym w nim w trakcie polimeryzacji napelniczem dodawano do kompozytów stomatologicznych zawierających handlowy Vertex. Znając wyniki oznaczeń derywograficznych – wyliczono ilość dodawanego polimeru tak, aby w końcowym kompozycie zawartość montmorillonitu wynosiła 0,5, 1 lub 3% wag.

Do kompozycji dodatkowo wprowadzano inicjator polimeryzacji (AIBN) (TABELA 3). Ilość monomeru dodawanego do polimeru typu Vertex różni się od zalecanej przez producenta, ponieważ do wykonania kształtek do badań niezbędna jest niższa lepkość układu, niż ma to miejsce w formowaniu dentystycznym.

Na podstawie informacji literaturowych oczekiwano, że po wprowadzeniu niewielkiej ilości zmodyfikowanego prekursora nanocząstkowego do materiału protetycznego powinny ulec poprawie jego właściwości mechaniczne, a to stworzyłyby nowe możliwości w protetyce stomatologicznej.

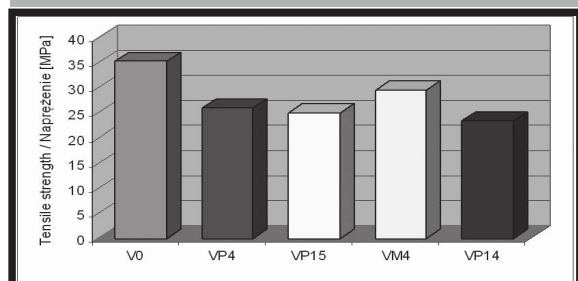
Na RYSUNKACH 5–8 podano wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie (RYS. 5, 6) oraz modułu Younga otrzymanych materiałów kompozytowych (RYS. 7, 8).

Z danych na RYS. 5 i 6 widoczne jest, że następuje pogorszenie właściwości mechanicznych materiału protetycznego po dodaniu napelnacza.



RYS. 3. Widma FTIR bentonitu niemodyfikowanego i modyfikowanego chlorkiem 3-(akryloamido-propylo)trimetyloamoniowym.

FIG. 3. FTIR spectra of the nonmodified bentonite and modified with 3-(acrylamidepropyl)trimethyl ammonium chloride.



RYS. 5. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów zawierających 0,5% zmodyfikowanego montmorillonitu.

FIG. 5. Tensile strength of PMMA/MMT composites containing 0.5wt.% modified montmorillonite.

Hydrophilic bentonite SE swells well in water, and does not swell well in organic solvents. After modification it swells significantly worse in water than the non-modified bentonite (FIG. 4). It indicates that modified bentonite/montmorillonite has increased hydrophobicity, and confirms the effectiveness of the modification.

The next stage of the work was polymerization of the monomer in the presence of the modified montmorillonite. The actual content of the filler in the polymer was determined derivatographically (TABLE 2).

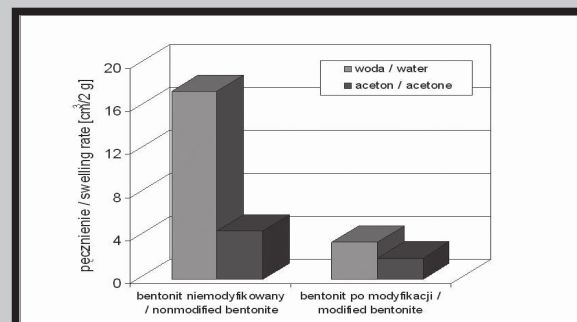
PMMA containing the filler (dispersed in the PMMA during polymerization), was added to dental composites of Vertex. Having known the derivatographic data, the amount of the added PMMA/MMT material was calculated so that the final composite contained 0.5, 1 or 3wt.% MMT.

To the composition the polymerization initiator (AIBN) was additionally introduced (TABLE 3). The amount of the MMA monomer added to the Vertex polymer differs from the producer's recommendations, because for manufacture of the cast profiles lower viscosity is required than that necessary in dental practice.

The available literature suggested that the mechanical properties of the dental material should improve after the implementation of small quantity of the modified nanofiller, which in consequence could create new possibilities for dental practice.

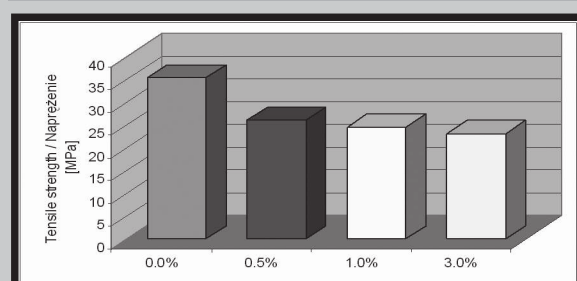
The FIGURES 5 to 8 show the results of mechanical strength tests. FIGURES 5 and 6 present the results of tensile tests, and FIGURES 7 and 8 show Young modulus of elasticity for the obtained composite materials.

FIGURES 5 and 6 show that the implementation of the nanofiller deteriorated the mechanical properties of the prosthetic material.



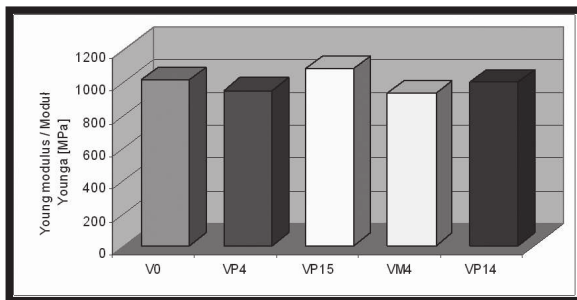
RYS. 4. Testy pęcznienia bentonitu w wodzie i acetonie przed i po modyfikacji (M4).

FIG. 4. Swelling tests of bentonite before and after modification (M4) in water and acetone.



RYS. 6. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów zawierających różne udziały bentonitu wprowadzonego do kompozytu z PMMA (P4).

FIG. 6. Tensile strength of PMMA/MMT composites (P4) with different content of modified montmorillonite.



RYS. 7. Moduł Younga przy rozciąganiu kompozytów (VP4, VP15, VM4, VP14) zawierających 0,5% zmodyfikowanego napełniacza, wprowadzonego w różnej postaci.

FIG. 7. Young modulus of elasticity for the composites containing 0.5 wt. % of the modified filler introduced in various forms.

Z RYS. 7 wynika, że moduł Younga przy rozciąganiu kompozytów zawierających 0,5% zmodyfikowanego napełniacza jest najwyższy w wypadku kompozytu VP15, przewyższając wartość tego parametru dla niemodyfikowanego Vertexu, a dla próbki VP14 jest porównywalny z tym ostatnim. Natomiast z analizy danych z RYS. 8 wynika, że przy zawartości 0,5–3% montmorillonitu wprowadzonego do kompozytów w postaci hybrydowego polimeru P4, moduł Younga jest niewiele mniejszy od próbki porównawczej (V0%).

Na obniżenie wytrzymałości mechanicznej mają wpływ takie czynniki jak: niedostateczne rozsuniecie płytek glino-krzemianu przez stosowany modyfikator i niezbyt dobra jakość wykonanych odlewów do badań. Ratinac i wsp. [12] stwierdzili na przykład, że sole metakryloilooksy amoniowe są dobrymi modyfikatorami, jeżeli jeden z podstawników jest łańcuchem alkiowym o długości 14–16 C. W kształtkach często zamknięte są pęcherzyki powietrza, co wpływa na obniżenie wytrzymałości próbki. Forma z silikonu nie jest tak szczelna jak metalowa i podczas polimeryzacji (wygrzewaniu) we wrzącej wodzie zawsze istnieje niebezpieczeństwo zawilgocenia układu.

Jak już wspomniano, o stopniu rozproszenia napełniacza świadczy pośrednio transparentność materiału kompozytowego; im lepsze rozproszenie, tym przezroczystość większa. Napełniony montmorylonitem PMMA różni się pod względem przezroczystości od polimeru niemodyfikowanego MMT, wykazując mniejszą transparentność, co świadczy o niezbyt dobrym rozproszeniu cząstek napełniacza.

Wnioski

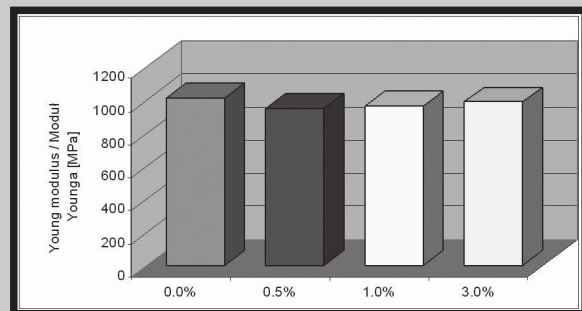
Modyfikacja montmorylonitu chlorkiem 3-(akryloamidopropyl)trimetyloamoniowym polegająca na wymianie kationów sodu na czwartorzędowe kationy amoniowe zachodzi w warunkach przeprowadzonego procesu.

Montmorylonit w trakcie modyfikacji traci swój hydrofilowy charakter i staje się hydrofobowy – zdecydowanie gorzej pęcznieje w wodzie.

Możliwe i względnie proste jest wprowadzenie organofilizowanego MMT do poli(metakrylanu metylu) w trakcie polimeryzacji roztworowo-strąceniowej monomeru. Bardzo ważny jest jednak właściwy dobór modyfikatora.

Istotne jest, że po modyfikacji montmorylonit można wprowadzić do układu reakcyjnego w postaci zawiesiny w wodzie, bez bardzo czasochłonnego sączenia, suszenia i mielenia.

Zastąpienie części materiału protetycznego poli(metakrylanem metylu) zawierającym montmorylonit nie poprawiło



RYS. 8. Moduł Younga przy rozciąganiu dla kompozytów zawierających 0, 0,5, 1 i 3% montmorillonitu wprowadzonego z PMMA P4.

FIG.8 . Young modulus of elasticity for the composites containing 0, 0.5, 1 and 3 wt. % of montmorillonite introduced with PMMA P4.

FIGURE 7 shows that the Young modulus of elasticity for composites containing 0.5 wt. % of modified nanofiller is the highest for the composite VP15, higher than that for the nonmodified Vertex (value for VP14 is comparable to that for Vertex). FIGURE 8 shows that with 0.5–3% montmorillonite added to composites in the form of polymer P4, the Young modulus of elasticity is only slightly lower than in the control sample (V0%).

Deterioration of mechanical strength may be caused by such factors as: not acceptable separation of aluminosilicate sheets by the applied modifier and not enough good quality of the test profiles prepared. Ratinac et al. [12] have found for instance good modification efficiency for methacryloyloxy ammonium salts with one alkyl chain containing 14–16 carbons. In test profiles, air bubbles were often found, which affected the strength of the sample. A silicon mould was not airtight as a metal form and during polymerization in boiling water there was always possible some of waterlogging of the system.

As we have mentioned earlier, the degree of nanofiller dispersion can be indicated by the transparency of the composite material; the better dispersion, higher transparency of the material. PMMA filled with montmorillonite is less transparent than the polymer with nonmodified MMT, which indicates not enough good dispersion of the filler's platelets.

Conclusions

Modification of montmorillonite with 3-(acrylamidopropyl) trimethylammonium chloride, based on exchange of sodium cations into quaternary ammonium cations, took place in the conditions of the process carried out.

During modification, montmorillonite loses its hydrophilic character and becomes hydrophobic and swells significantly less in water.

It is possible and relatively easy to add organophilized MMT to poly(methyl methacrylate) during the solution-precipitation polymerization of the monomer. However, careful selection of ammonium salt modifier is necessary.

It is significant that modified montmorillonite may be added to the reaction system as a suspension in water, directly after the modification, without time-consuming filtering, drying and grinding.

Substitution of some parts of the prosthetic material with investigated PMMA/MMT did not improve the composite tensile strength. However, the Young modulus can be kept on similar level or even higher as compared to that for non-modified Vertex composite.

wytrzymałości kompozytów na rozciąganie. W jednym przypadku uzyskano wzrost wartości modułu Younga.

W trakcie polimeryzacji nastąpiło rozproszenie napelnacza w matrycy polimerowej, jednak uzyskane wyniki wytrzymałości mechanicznych kompozytowych materiałów PMMA, a także transparentności folii świadczą, iż cząstki pakietowe napelnacza glinokrzemianowego nie uległy w dostatecznym stopniu rozproszeniu na pojedyncze płytki montmorylonitu, tj. eksfoliacji. Eksfoliacja nanocząstek w matrycy polimerowej jest bowiem warunkiem uzyskania korzystnych właściwości użytkowych materiału (nano)kompozytowego. Badania prowadzone w ostatnim okresie w Instytucie Polimerów Politechniki Szczecińskiej pozwoliły na opracowanie technologii organofilizowanych montmorylonitów o dużym rozsunięciu płytek [20], potencjalnie przydatnych do modyfikacji PMMA. Uzasadnione są więc dalsze prace nad kompozytowymi materiałami stomatologicznymi napelnianymi organofilizowanym MMT, z założeniem otrzymania kompozytu PMMA o cechach eksploatacyjnych lepszych niż Vertex R. S.

Polymerization resulted in filler dispersion in the polymer matrix. However, the results of PMMA composites mechanical strength tests and the transparency of the foil indicate that the packet particles of the aluminum silicate filler did not disperse desirably for the individual platelets of montmorillonite, i.e. do not exfoliate. Without exfoliation of nanoparticles in the polymer matrix, it is not likely to obtain the desirable properties of the nanocomposite material.

Recent investigation performed at the Polymer Institute, Szczecin University of Technology allowed to develop a technology of organophilization of bentonite with great spaces between plates [20], potentially useful for the modification of PMMA. It is then well justified to continue research on the dental materials filled with organophilized montmorillonite, to eventually obtain PMMA composites with better properties than Vertex R.S.

Piśmiennictwo

- [1] Kalińska D., Kuś H., Zwinogrodzki J.: Tworzywa sztuczne w medycynie, WNT, Warszawa, 1970.
- [2] Lipski T., Chladek W.: Próba wzmocnienia tworzywa akrylowego poprzez zbrojenie włóknem kewlarowym, Prot. Stom., 47 (1997) 38-42.
- [3] Kacperski M.: Nanokompozyty polimerowe cz. 1. Charakterystyka ogólna napelnacza oraz nanokompozyty na podstawie polimerów utwardzalnych, Polimery, 47 (2002) 801-808.
- [4] Kacperski M.: Nanokompozyty polimerowe cz.2. Nanokompozyty na podstawie polimerów termoplastycznych i krzemianów warstwowych", Polimery, 48 (2003) 12-17.
- [5] Utracki L. A.: Clay – containing polymeric nanocomposites, Rapra Technology Ltd., Shawbury 2004.
- [6] Fukushima Y., Inagaki S.: Synthesis of an intercalated compound of montmorillonite and 6-polyamide, J. Inclusion Phenom. 5 (1987) 473-482.
- [7] Alexandre M., Dubois P.: Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, Mat. Sci. & Engn.: R. Reports, 28 (2000) 1-63.
- [8] Le Baron P.C. Zhen Wang, Pinnavaia T. J.: Polymer-layered silicate composites: an overview, Appl. Clay Sci. 15 (1999) 11-29.
- [9] Lee J.Y., Lee H.K.: Characterization of organobentonite used for polymer nanocomposites, Mat. Chem. Phys. 85 (2004) 410-415.
- [10] Salahuddin N., Shehata M.: Reduction of polymerization shrinkage in methyl methacrylate-montmorillonite composites, Mater. Lett. 52 (2002) 289-294.

References

- [11] Singha Ray S., Okamoto M.: Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, Prog. Polym. Sci. 28 (2003) 1539-1641.
- [12] Ratinac K. Rr., Gilbert R. G., Ye L., Jones A. S., Ringer S. P.: The effects of processing and organoclay properties on the structure of poly(methyl methacrylate) – clay nanocomposites, Polymer 47 (2006) 6337-6361.
- [13] Tabtiang A., Lumlong S., Veneables R.: The influence of preparation method upon the structure and relaxation characteristics of poly(methyl methacrylate)/clay composites, Eur. Polym. J. 36 (2000) 2559-2568.
- [14] Gao Z., Xie W., Hwu J. M., Wells L., Pan W. P.: The characterization of organic modified montmorillonite and its filled PMMA nanocomposite, J. Thermal Anal. Calorimetry, 64 (2001) 467-475.
- [15] Manufacturer's data: <http://www.zebiec.com.pl/index.php>
- [16] Sobolewska E., Spychaj S., Zieliński P., Frączak B., Ey-Chmielewska H.: Wpływ dodatku modyfikowanego bentonitu na właściwości nanokompozytów akrylowych, Inżynieria biomateriałów, 7 (2004) 21-27.
- [17] PN-EN ISO 527-3.
- [18] PN-85/H-11003.
- [19] Forte C., Geppi M.: Structure determination of clay/methyl methacrylate copolymer interlayer complexes by means of ¹³C solid state NMR, Polymer, 39 (1998) 2651-2656.
- [20] Spychaj T., Heneczowski M., Piękowski J., Oleksy M., Kowalczyk K., Kiersnowski A., Galina H.: Modyfikowane bentonity (montmorylonity) jako podstawa rozwoju nanomateriałów polimerowych w kraju, Inżynieria Materiałowa, 28 (2006) 1296-1302.