

WPŁYW DODATKU MODYFIKOWANEGO BENTONITU NA WŁAŚCIWOŚCI NANOKOMPOZYTÓW AKRYLOWYCH

EWA SOBOLEWSKA*, STANISŁAWA SPYCHAJ**, PRZEMYSŁAW
ZIELIŃSKI**, BOGUMIŁA FRĄCZAK*, HALINA EY-CHMIELEWSKA*

*ZAKŁAD PROTETYKI STOMATOLOGICZNEJ,
POMORSKA AKADEMIA MEDYCZNA W SZCZECINIE

**INSTYTUT POLIMERÓW,
POLITECHNIKA SZCZECIŃSKA W SZCZECINIE

Streszczenie

Współczesna protetyka stomatologiczna dysponuje szeroką gamą materiałów, które mogą być wykorzystane w rehabilitacji układu stomatognatycznego. Częste uszkodzenia płyt protez mogą jednak świadczyć o zbyt małej wytrzymałości mechanicznej tworzywa akrylowego, z którego są wykonane. W pracy omówiono próbę modyfikacji tego tworzywa krzemianem warstwowym (bentonitem), w celu poprawy wytrzymałości protezy.

Słowa kluczowe: nanokompozyty akrylowe - wytrzymałość, modyfikowane bentonity
[Inżynieria Biomateriałów, 37, (2004), 21-27]

Wprowadzenie

Tworzywo akrylowe stosowane na płyty protez zębowych produkowane jest w wielu odmianach i poddawane jest ciągłym modyfikacjom w celu polepszenia jego właściwości fizyko-mechanicznych [1, 2]. Jednym z istotnych kierunków prac z zakresu protetyki stomatologicznej są badania nad podniesieniem jakości protez wykonywanych z poli(metakrylanu metylu). Protezy akrylowe są stosowane zarówno w leczeniu całkowitego bezzębia, jak i częściowych braków uzębienia. Mimo postępu nadal bardzo często w praktyce klinicznej spotykamy się z uszkodzeniami mechanicznymi płyt akrylowych protez zębowych. Każda poprawa ich trwałości ma znaczenie dla licznej grupy osób, zwłaszcza w wieku starszym [3].

Biorąc pod uwagę powyższe czynniki podjęto badania mające na celu uzyskanie zmodyfikowanego tworzywa akrylowego o lepszych właściwościach wytrzymałościowych. Poprawę właściwości próbowano osiągnąć poprzez wprowadzenie do polimeru napełniacza (bentonitu), czyli wytworzenie kompozytu. Dodatek napełniacza powinien umożliwić wykonanie cieńszej i lżejszej protezy, bardziej komfortowej dla użytkownika. Aby uzyskać ten efekt, napełniacz powinien być maksymalnie rozproszony w matrycy polimerowej.

Kompozyty to materiały uzyskiwane przez połączenie co najmniej dwóch materiałów o różnym charakterze i postaci, posiadających właściwości będące wypadkową właściwości komponentów i ich udziałów objętościowych [4].

Termin "nanokompozyt" opisuje dwufazowy materiał, w którym jedna z faz jest rozproszona w drugiej na poziomie nanometrycznym (10^{-9} m) [5]. Zazwyczaj wymiary struktur

INFLUENCE OF MODIFIED BENTONITE ADDITION ON ACRYLIC NANOCOMPOSITE PROPERTIES

21

EWA SOBOLEWSKA*, STANISŁAWA SPYCHAJ**, PRZEMYSŁAW
ZIELIŃSKI**, BOGUMIŁA FRĄCZAK*, HALINA EY-CHMIELEWSKA*

*SECTION OF DENTISTRY PROSTHETICS,
POMERANIAN MEDICAL ACADEMY, SZCZECIN

**INSTITUTE OF POLYMERS,
TECHNICAL UNIVERSITY OF SZCZECIN, SZCZECIN

Abstract

Modern dental prosthetics is provided with a wide range of materials that may be used for the purpose of stomathognathic system rehabilitation. Frequent damages of prosthesis base structures may however, indicate that acrylic material used to construct the prosthesis bases proves insufficient mechanical strength and resistance characteristics. The article discusses the results of experiments on modification of the acrylic material with laminar silicate (bentonite), aiming at prosthesis structure strength improvement.

Key words: acrylic nanocomposites - resistance, modified bentonites

[Engineering of Biomaterials, 37, (2004), 21-27]

Introduction

Acrylic synthetic material, having been used to make the dental prosthesis bases, is produced in a wide range of variations and subject to continuous modifications to improve its physical-mechanical characteristic [1, 2]. One of the essential research work directions in dental prosthetics field are the researches on improving the quality of dental prosthesis made of poly (methyl-metacrylate). Acrylic dental prosthesis are implemented in treatment of both total toothlessness or partial deficiency of teeth. However, despite technological progress still there are frequent mechanical damages of acrylic dental prosthesis bases encountered in clinical practice. Thus, any and all improvements of acrylic dental prosthesis base durability is significantly important for a large group of patients, in particular elder people [3].

Having the above factors in mind, the research works aiming at providing a modified acrylic material of improved resistance properties have been undertaken. One of the improvement methods is addition of a filler (bentonite) to polymer, i.e. production of a composite. Addition of the filler should enable to produce thinner and lightweight dental prosthesis, thus more comfortable for its user. To achieve the latter effect, a filler should be dispersed in polymer matrix to maximum extent.

Composites are the materials acquired through combination of at least two component materials of different characteristics and form. A composite proves to have the characteristics being the resultant of characteristics of its components and their proportion by volume [4].

The term "nanocomposite" denotes a two-phase material where one phase is dispersed in the other one at nanometric level (10^{-9} m) [5]. In most cases the size of

obecnych w nanokompozytach zawierają się w przedziale od 1 do 100 nm (rzadziej do kilkuset nm) [6].

Matrycą w nanokompozytach polimerowych mogą być zarówno polimery termoplastyczne jak i termoutwardzalne. Drugim, obok polimeru, składnikiem kompozytów są najczęściej substancje nieorganiczne, przede wszystkim różnego rodzaju krzemiany warstwowe, krzemionka, ale również fulereny, metale i inne związki nieorganiczne [6].

Nanokompozyty polimerowe powstają przez modyfikację tradycyjnych tworzyw. Wprowadzenie do matrycy polimerowej relatywnie małej ilości (kilka części wagowych) składnika rozdrobionego do rzędu nanometrów (anizotropowe nanocząstki z wysokim współczynnikiem kształtu) w zasadniczy sposób wpływa na osiągnięcie zadanych właściwości [7]. Napełnienie nanokompozytów polimerowych wynosi zazwyczaj 1 do 5 cz. wagowych (maksymalnie 10 cz. wag.).

Po wprowadzeniu nanonapełniacza obserwuje się znaczną poprawę wytrzymałości na rozciąganie i wzrost modułu Younga, wzrasta też odporność na ściskanie [8].

Krzemiany warstwowe, do których należy montmorylonit to najważniejsza grupa nanonapełniaczy. Termin "krzemiany warstwowe" odnosi się do naturalnych minerałów ilastych oraz do syntetycznych krzemianów warstwowych takich jak magadyt, laponit i fluorohektoryt. Montmorylonity stanowią główny składnik skał zwanych bentonitami. Zarówno naturalne jak i syntetyczne krzemiany warstwowe są stosowane jako nanonapełniacze w nanokompozytach [8].

Charakterystyczną cechą montmorylonitu jest jego zdolność do sorpcji niektórych kationów i zatrzymywania ich po wymianie, co umożliwia modyfikację tego minerału.

Podstawowe metody otrzymywania nanokompozytów poli(metakrylan metylu) - bentonit można podzielić na dwie grupy. Pierwsza grupa metod polega na polimeryzacji w masie [9] i polimeryzacji w rozpuszczalniku [10], druga obejmuje metody interkalacji w rozpuszczalniku [11] oraz interkalacji w stopie [10].

Reakcję polimeryzacji metakrylanu metylu prowadzi się w obecności zdyspergowanego zmodyfikowanego bentonitu; monomer wnikając między ułożone w pakiet płytki minerału powoduje pęcznienie pakietu aż do separacji płytek. Wzrastające podczas polimeryzacji łańcuchy polimeru zostają zablokowane między warstwami krzemianu, tym samym unieruchamiając montmorylonit i utrwalając separację warstw. W efekcie powstaje kompozyt z napełniaczem o dużym stopniu rozproszenia [10].

Inni autorzy podejmowali próby wzmacniania tworzywa protez poprzez zastosowanie siatek metalowych, tkanin szklanych, nylonowych węglowych i aramidowych Kevlar [12-19].

Przedstawiony artykuł zawiera wstępne wyniki próby modyfikacji tworzywa akrylowego nanocząstkami zmodyfikowanego hydrofobowo bentonitu.

Cel pracy

Określenie wpływu dodatku bentonitu i rodzaju czynnika modyfikującego ten napełniacz na właściwości kompozytu akrylowego.

Materiały i metody

Materiał protetyczny Vertex Rapid Simplifield (Dentimex B.V. Holandia), jest tworzywem na bazie poli(metakrylanu metylu) stosowanym do wykonywania protez zębowych techniką puszkowania. Charakterystykę utwardzonego materiału Vertex R.S. przedstawia TABELA 1.

Vertex Rapid Simplifield został napełniony zmodyfiko-

structures in nanocomposites fall within the range from 1 up to 100 nm (the cases up to several hundred nm occur rather seldom) [6].

The matrix in polymer nanocomposites can be based on both the thermoplastic and thermally cured polymers. Another composite component, besides the polymer, in most cases are non-organic substances, mainly various types of laminar silicate or silica but also fullerenes, metals and other non-organic compounds [6].

Polymer nanocomposites are formed through modification of conventional synthetic materials. Introduction of relatively small amount (several parts by weight) of a component crushed down to nanometer magnitude particle size (anisotropic nanoparticles of high shaping factor) to the matrix significantly influences the required features to be achieved [7]. The polymer nanocomposites get filled up usually from 1 up to 5 parts by weight (max. up to 10 parts by weight).

On having introduced a nanofiller, the composite shows considerable improvement in tensile strength and increase in Young's modulus as well as increase in compressive strength [8].

Laminar silicates, e.g. montmoryllonite, constitute the most important group of nanofillers. The term "laminar silicates" stands for natural clay minerals and synthetic laminar silicates, e.g. magadyt, laponit and fluorohektoryt. Montmoryllonites are the main components of rocks known as bentonites. Both the natural and synthetic laminar silicates are used as nanofillers in nanocomposites [8].

The characteristic feature of montmoryllonite is its sorption capability for certain cations and retaining them after the exchange, thus enabling modification of the mineral concerned.

The methods of producing poly (methyl-metacrylate) nanocomposites - bentonite, can be divided into two groups. The first group of methods is based on polymerization in mass [9] or polymerization in solvent [10], while the other group includes methods of interkalations in solvent [11] and interkalations in alloys [10].

The reaction of methyl-metacrylate polymerization is carried out at presence of dispersed modified bentonite; the monomer penetrating the mineral between mineral plates, composing a pack, causes the pack swelling so as the plates get separated. The polymer chains, expanding during polymerization process, get blocked between the silicate layers, causing the montmoryllonite to get stuck and making the layer separation still. In the result we obtain a composite with a filler, of high dispersion degree [10].

The other authors reported their attempts to strengthen the prosthesis material through using material nets, glass fabric, nylon fabric, carbon fabric or aramide fabric, Kevlar [12-19].

This article presents the first results of acrylic material modification with nanoparticles of hydrophobically modified bentonite.

Research work objective

Determination of effect of bentonite addition and bentonite modifier type on acrylic composite properties.

Materials and methods

The prosthetic material Vertex Rapid Simplifield (Dentimex B.V., Holland) is a synthetic material based on poly (methyl-metacrylate), used to make dental prosthesis using the canning technique. The characteristics of cured Vertex R.S. material has been presented in TABLE 1.

wanymi bentonitami (Organobentonitem Q i Bentonitem AL), których charakterystykę przedstawiono w TABELI 2.

Modyfikowane organofilowo bentonity do materiału protetycznego wprowadzono kilkoma metodami:

- poprzez mechaniczne zmieszanie Organobentonitu Q z polimerem Vertex,
- poprzez rozproszenie Organobentonitu Q w monomerze Vertex na drodze sonifikacji i następną mieszanie z polimerem Vertex.

Kolejną metodą to polimeryzacja metakrylanu metylu w obecności zmodyfikowanego bentonitu. Następnie produkt polimeryzacji mechanicznie mieszano z polimerem Vertex lub rozpuszczano w monomerze Vertex i dodawano do polimeru Vertex.

Próbki do badań zostały przygotowane poprzez dodanie do odważonej części ciekłej (monomer) określonej ilości części stałej (polimer).

Po szybkim ręcznym wymieszaniu składników mieszanina była nakładana do silikonowej dwuczęściowej formy. Formy były następnie przykrywane folią poliestrową pokrytą środkiem podziałowym i zamykane. Złożona forma była pozostawiona na 1h w temperaturze pokojowej by monomer mógł lepiej zwilżyć i spęcznieć polimer. Następnie formę umieszczano w łaźni wodnej w temperaturze 95-98°C i proces polimeryzacji prowadzono przez 2h. Po tym czasie formę wyjmowano z łaźni i pozostawiano do ostygnięcia.

Do analizy właściwości mechanicznych posłużyły dwie metody badań: wytrzymałość na zginanie oraz udarność, najbardziej istotne ze względu na obszar zastosowań badanego materiału. Badanie właściwości mechanicznych wykonane zostało na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej Instron 4026-006 połączonej z komputerem (Instron, USA, 1997) według norm PN-EN ISO 527-3 (rozciąganie) i PN-EN ISO 178 (zginanie). Udarność wykonano na młocie Charpy'ego bez karbu według normy PN-81/C-89029.

Wyniki badań i ich omówienie

Podane wyniki zawierają porównanie właściwości mechanicznych kompozytów w zależności od metody wprowadzenia Organobentonitu Q do układu.

Porównano również wpływ rodzaju bentonitu na właściwości mechaniczne wytworzonego kompozytu, do którego napelniacz dodany został przez sonifikację w monomerze (VOM).

Dla próbek, w których bentonit dodawany był do polimeru (VOP) określono również wpływ udziału napelniacza na właściwości mechaniczne kompozytów.

Wyniki badań mechanicznych podzielone zostały na

Rodzaj bentonitu Bentonit type	Modifier	Charakterystyka Characteristics
Organobentonit Q	pochodna oktadecyloaminy* derivative of oktadecyloaminy*	Proszek koloru kremowego, bez zapachu. Zawartość wody w 80°C – maks. 2%. Pozostałość na sicie o oczku 0,056 mm – maks. 1%. Pęcznienie w mieszaninie ksylen-etanol 98:2 - min. 18 cm ³ . Cream color powder, no odour. Water contents at 80°C – max. 2%. Residue on mesh 0.056 mm – max. 1%. Swelling in the mix: ksylen-etanol 98:2 - min. 18 cm ³ .*
Bentonit AL	Hyamina 1622 (chlorek diizobutylofenoksyetylodimetylobenzyloaminy)**	Złe zwilżalność wodą - nie pęcznieje, pływa na powierzchni wody; pęcznienie w acetonie: 8,5 cm ³ /1 g próbki Poor water wetting – no swelling, floats on water surface; swelling in acetone: 8,5 cm ³ /1 g of sample

* dane producenta ZGM „Złotoc”, Złotoc
** dystrybutor - POCh
* Data by the producer, ZGM „Złotoc”, Złotoc
** Distributor - POCh

TABELA 2. Charakterystyka zmodyfikowanych hydrofobowo bentonitów.
TABLE 2. Characteristics of hydrophobically modified bentonites.

Parametr Parameter		Wartość Value
Udarność (bez karbu) Impact resistance (without notch)	[kJ/m ²]	11,3
Wytrzymałość na zginanie Bending strength	[MPa]	85
Moduł sprężystości Young modulus	[MPa]	2367
Zawartość monomeru w gotowej protezie Monomer contents in finished prosthesis	[%]	1,5
*Dane producenta / Producer's data		

TABELA 1. Charakterystyka utwardzonego materiału protetycznego Vertex Rapid Simplified (dane producenta)
TABLE 1. Characteristics of cured prosthetic material Vertex Rapid Simplified (producer's data)

Vertex Rapid Simplified was filled with modified bentonites (Organobentonite Q or Bentonite AL), the characteristics of which have been presented in TABLE 2.

The organophilically modified bentonites were added into the prosthetic material using different methods:

- mechanical mixing of Organobentonite Q with polymer Vertex,
- dispersion of Organobentonite Q in monomer Vertex through sonification, followed by mixing the dispersion with polymer Vertex.

Another method was the methylmetacrylate polymerization at presence of modified bentonite. The polymerization product was mixed mechanically with polymer Vertex or dissolved in monomer Vertex and added to polymer Vertex.

The testing samples were prepared in the following way: certain amount of solid compound (polymer) was added to certain weighed liquid compound (monomer).

On having the components stirred manually but fast, the mix was put into a two-part silicone mould. The mould was covered with polyester foil, maintaining the separation edge and closed. Then the closed mould was left still at room temperature for 1 hour period to enable the monomer to provide the polymer wetting and swelling better. Next, the mould was placed in water bath at temperature 95-98°C and polymerization process proceeded for 2 hours. After that time period the mould was taken out from the bath and left to get cooled down.

To provide the analysis of mechanical properties there were two methods applied: bending strength and impact resistance, the most important features if concerning the application area of the material tested. Mechanical proper-

dwie serie, seria druga wykonana została dla 1% wag. zawartości napelniacza. Na wykresach zaznaczone zostały odchylenia standardowe.

W pierwszej serii badań określony został wpływ metody wprowadzania bentonitu do materiału protetycznego:

- dodatek do monomeru Vertrex (VOM-1%),
- dodatek do polimeru Vertrex (VOP-0 -5%).

Z danych zamieszczonych na RYS.1 wynika, że wytrzymałość na zginanie materiału protetycznego Vertrex z dodatkiem napelniacza wyraźnie spada. Nawet niewielki dodatek bentonitu (VOP-0,2%) powoduje obniżenie wytrzymałości na zginanie o ok. 18%. Wartość 77,7 MPa dla czystego materiału (VOP-0%) jest niższa od minimalnej podawanej przez producenta Vertexu (85 MPa).

W przypadku modułu Younga (RYS.2) obserwuje się pewien wzrost jego wartości w porównaniu do czystego materiału (VOP-0%; 2220 MPa), dla kompozytów VOP-0,2% (2602 MPa) i VOP-5% (2580 MPa) oraz porównywalną wielkość z nienapelnionym polimerem dla kompozytu VOP-0,5% (2217 MPa). Ze wzrostem udziału napelniacza następuje spadek wartości strzałki ugięcia (spadek elastyczności kompozytu). Brak także wyraźnego wpływu sonifikacji na poprawę wartości modułu Younga. Minimalny moduł Younga podany przez producenta dla materiału Vertrex wynosi 2367 MPa, a więc jest wyższy niż oznaczony przez nas dla niemodyfikowanej próbki tworzywa akrylowego.

Na RYS. 3 zestawiono wyniki pomiarów udarności kompozytów Vertrex - bentonit. Widoczny jest znaczny spadek wytrzymałości udarnościowej badanych kompozytów, ponad dwukrotny przy 0,5% udziale napelniacza. Kompozyt otrzymany przez rozproszenie bentonitu w monomerze Vertrex (VOM-1%) cechuje lepsza charakterystyka udarnościowa niż odpowiadający mu kompozyt VOP-1% (napelniacz wymieszany mechanicznie z polimerem).

W drugiej serii badań bentonit (Organobentonit Q) został rozproszony w poli(metakrylanie metylu) w trakcie polimeryzacji. Następnie określono wpływ sposobu wprowadzenia bentonitu interkalowanego PMMA do materiału protetycznego:

- przez rozpuszczenie w monomerze Vertrex (VPM),
- przez zmieszanie z polimerem Vertrex (VPP) (zdjęcie).

Wykonano i przebadano również kompozyt (VALM), w którym hydrofobowy Bentonit AL rozproszono przez sonifi-

ties of the material were tested by means of a versatile resistance testing machine Instron 4026-006 linked to the computer (Instron, USA, 1997), in accordance to Polish standards PN-EN ISO 527-3 (tensile) and PN-EN ISO 178 (bending). The material impact resistance was tested on Charpy's impact machine without the notch, in accordance to Polish standard PN-81/C-89029.

Test results and discussion

To present the test results, the comparison of composite mechanical properties was done in relation to the method of introducing the Organobentonite Q to the system.

Another comparison concerned the influence of bentonite type on mechanical properties of the composite where the filler was added in the process of sonification in monomer (VOM).

For the samples where bentonite was added to the polymer (VOP), the influence of filler portion on composite mechanical properties was also determined.

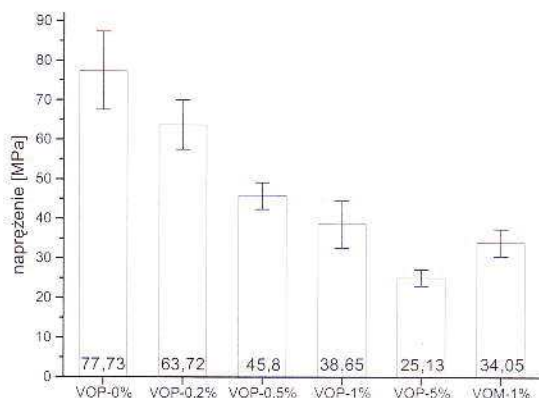
The results of mechanical examination were achieved in two series of tests, where the second series was carried out for filler contents equal to 1% by weight. The curves on the charts presented below have the standard deviation values marked thereon.

The first series of tests was used to determine the influence of method if introducing bentonite to prosthetic material:

- adding the bentonite to monomer Vertrex (VOM-1%),
- adding the bentonite to polymer Vertrex (VOP-0 -5%).

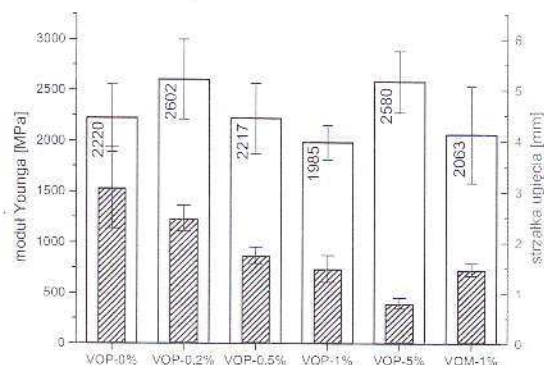
The chart in FIG.1 confirms an apparent decrease in bending strength of prosthetic material Vertrex with addition of the filler. Even a small fraction of bentonite (VOP-0,2%) causes the decrease in bending strength by about 18%. The value 77.7 MPa for the pure material (VOP-0%) is lower than the minimum value indicated by the producer of Vertrex (85 MPa).

The values of Young's modulus (FIG. 2) show value increase when compared to pure material (VOP-0%; 2220 MPa), for the composites VOP-0.2% (2602 MPa) and VOP-5% (2580 MPa), and comparable value to non-filled polymer value for the composite VOP-0.5% (2217 MPa). Along with the increase in filler fraction the value of deflection gradient decreases (drop of composite flexibility). Moreover, no apparent influence of sonification on Young's modulus



RYS. 1. Wpływ udziału napelniacza na wytrzymałość na zginanie kompozytów pierwszej serii.

FIG. 1. Influence of filler fraction on composite bending strength for the first series composites.



RYS. 2. Moduł Younga oraz strzałka ugięcia podczas zginania kompozytów pierwszej serii.

FIG. 2. Young's modulus and deflection gradient during bending the first series composites.

kację w monomerze. Wszystkie kompozyty drugiej serii zawierały 1% wag. napelniacza.

Na RYS. 4 widać przywarłe do powierzchni cząstek poli(metakrylanu metylu) mniejsze cząstki polimeru Vertex; przyciąganie na zasadzie sił elektrostatycznych jest trwałe dzięki rozwiniętej powierzchni kontaktu cząstek.

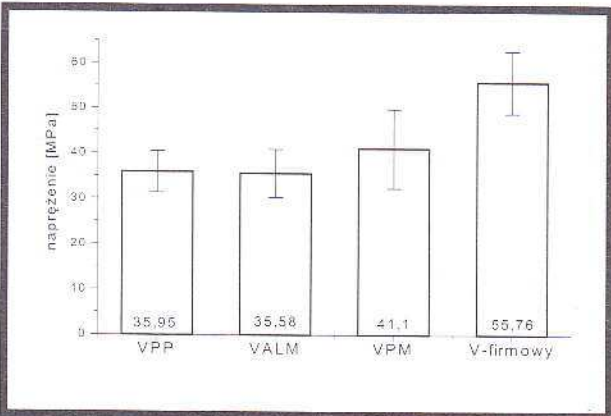
Z danych zamieszczonych na RYS. 5 wynika, że - podobnie jak w pierwszej serii - właściwości mechaniczne materiału protetycznego z dodatkiem napelniacza uległy pogorszeniu. Z przebadanych kompozytów największą wytrzymałość na zginanie ma kompozyt VPM (41,1 MPa).

Z RYS. 6 wynika, że moduł Younga wzrasta dla wszystkich modyfikowanych materiałów protetycznych. Największy wzrost w porównaniu do nienapełnionego tworzywa (V-firmowy, 1768 MPa) obserwuje się w przypadku kompozytów VPP (2289 MPa, wzrost o 30%) i VPM (2243 MPa wzrost o 27%). (Różnice w oznaczonych wartościach wytrzymałości dla próbek materiału nienapełnionego otrzymanych w pierwszej i drugiej serii wynikają z różnego sposobu ich przygotowania oraz trudności z odpowietrzeniem kompozycji). Spadają wartości strzałek ugięcia modyfikowanych materiałów; największą elastyczność spośród napełnionych kształtek posiada kompozyt VPM.

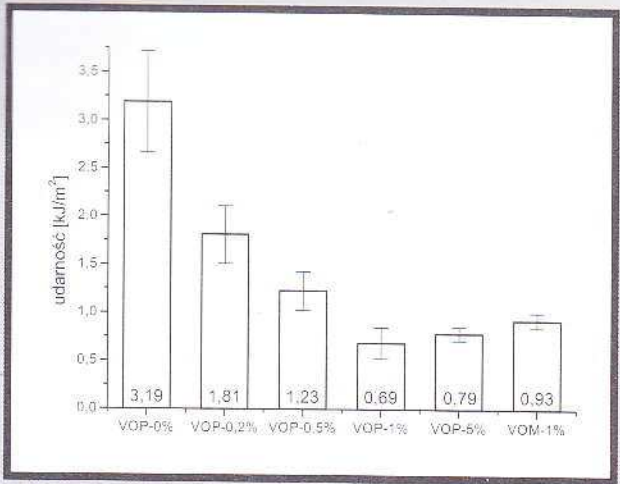
Wartość udarności materiału nienapełnionego (V-0) wynosi 2,1 kJ/m²; kompozyt VPM ma udarność najbardziej do niej zbliżoną (1,66 k J/m²) (RYS. 7).

Porównując próbki kompozytów z dwoma różnymi modyfikowanymi hydrofobowo bentonitami, wprowadzonymi poprzez sonifikację (Organobentonit Q - VOM-1% i Bentonit AL - VALM) nie stwierdzono istotnej różnicy w wytrzymałości na zginanie.

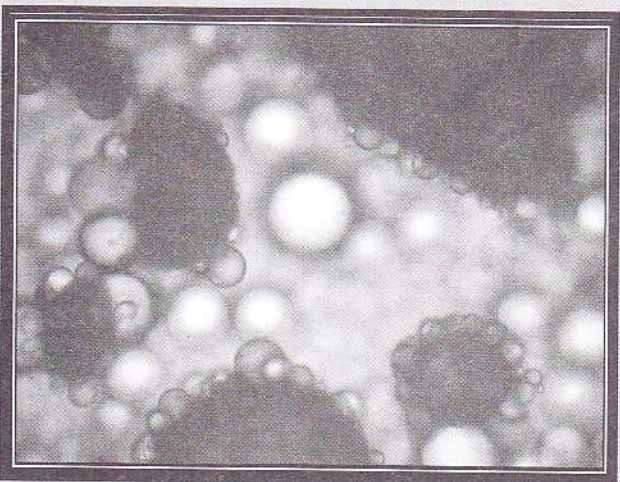
Przedstawione powyżej metody praktycznie wyczerpują metody modyfikacji materiału protetycznego bentonitem bez ingerencji w strukturę polimeru Vertex. W przypadku próbek, w których bentonit dodawany był do polimeru (seria VOP) na pogorszenie właściwości kompozytów miał prawdopodobnie wpływ krótki czas kontaktu napelniacza z monomerem (konkurencyjny jest tu proces spęczniania polimeru przez monomer). Niższe wartości właściwości wytrzymałościowych dla nienapełnionych materiałów i różnice w tych wartościach w porównaniu z danymi producenta mogły być związane z trudnościami w uzyskaniu znormalizowanych kształtek do badań, przy jednoczesnym zachowaniu warunków zbliżonych do wykonywania protez akrylowych.



RYS. 5. Wpływ sposobu wprowadzania i rodzaju czynnika modyfikującego na wytrzymałość na zginanie kompozytów drugiej serii.
 FIG. 5. Influence of modifier introduction method and modifier type on bending strength of the second series composites.



RYS. 3. Wytrzymałość udarowa kompozytów pierwszej serii [kJ/m²].
 FIG. 3. Impact resistance of the first series composites, [kJ/m²].

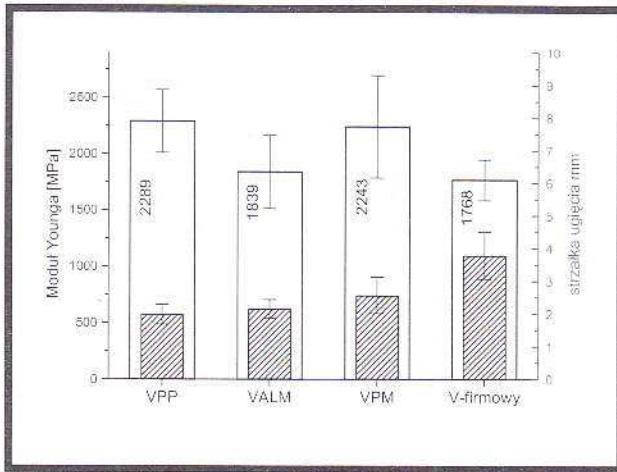


RYS. 4. Zdjęcie mikroskopowe mieszaniny Vertexu i poli(metakrylanu metylu) zawierającego bentonit.
 FIG. 4. Microscope photo of the mix of Vertex and poly(methyl-metacrylate) containing bentonite.

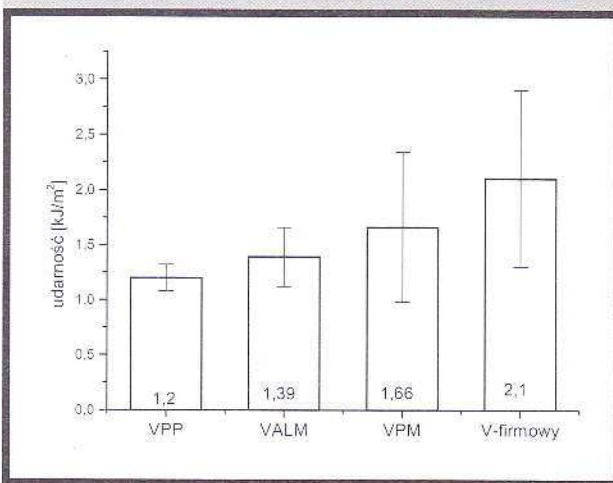
value improvement can be noticed. The minimum value of Young's modulus for Vertex material, according to producer data, is 2367 MPa. The latter value is higher than the value determined in the course of our tests on non-modified acrylic material sample.

FIGURE 3 presents the impact resistance measurement results for the composites of Vertex with bentonite filler. The chart shows a significant decrease in impact resistance value of the composites tested; the filler contents of 0.5% causes the impact resistance value to decrease over two times down. The composite obtained through bentonite dispersion in monomer Vertex (VOM-1%) shows better impact characteristics than the corresponding composite VOP-1% (the filler mechanically mixed with polymer).

The other series of tests concerned the composites where bentonite (Organobentonite Q) was dispersed in poly (methyl-metacrylate) during polymerization. The tests allowed to determine the influence of method of introducing interkalowanego bentonite PMMA to prosthetic material. The methods included:



RYS. 6. Moduł Younga oraz strzałka ugięcia podczas zginania kompozytów drugiej serii.
FIG. 6. Young's modulus and deflection gradient during bending the second series composites.



RYS. 7. Wpływ sposobu wprowadzania i rodzaju czynnika modyfikującego na wytrzymałość udarnościową kompozytów drugiej serii [kJ/m²].
FIG. 7. Influence of modifier introduction method and modifier type on second series composite impact resistance [kJ/m²].

Wnioski

1. Wstępne próby uzyskania materiału protetycznego o podwyższonych właściwościach mechanicznych nie zakończyły się powodzeniem.
2. Przedstawione wyniki badań podczas zginania oraz badań udarnościowych pozwalają na stwierdzenie, że dodatek napełniacza w jakiegokolwiek z przedstawionych postaci pogarsza właściwości mechaniczne tworzywa akrylowego.
3. Na polepszenie wytrzymałości powinno w znaczący sposób wpłynąć zastosowanie bentonitu o większej zawartości montmorylonitu, do modyfikacji którego użyto związek zawierający wiązanie podwójne, co umożliwi chemiczne wiązanie napełniacza z matrycą polimerową.

PRZYCZYNNY

- bentonite dissolution in monomer Vertex (VPM),
- bentonite mixing with polymer Vertex (VPP) (see the photo below).

Additionally, there was another composite prepared and tested, i.e. composite (VALM) where hydrophobic Bentonite AL was dispersed in monomer through sonification process. There was 1% of filler, by weight, in each second series composite.

The photo in FIG. 4 reveals the particles of Vertex polymer (smaller ones) attached to the surface of poly (methyl-metacrylate) particles; the attachment, based on electrostatic forces, remains durable due to the particle contacting spanned surface.

The data indicated in FIG. 5 confirm that - similarly as in case of first series composites - the properties of prosthetic material with filler contents got worsened.

From among the composites tested, the composite VPM (41,1 MPa) proved to have the best bending strength value.

On base of FIG. 6 it can be stated that Young's modulus increases for each modified prosthetic material. The highest increase, in comparison to material without any filler added (V-0, 1768 MPa), can be noticed in case of composites VPP (2289 MPa, increase by 30%) and VPM (2243 MPa, increase by 27%). (The differences in resistance values determined for non-filled material samples obtained for the first and second series of composites result from difference in methods used for composite preparation and difficulties in composite deaeration). The deflection gradients of modified materials show decrease in values; from among the filler containing materials the VPM-composite shows the highest flexibility.

The impact resistance value of non-filled material (V-0) is 2,1 kJ/m²; the impact resistance value of VPM-composite (1,66 kJ/m²) appears to be the closest value to that of V?0 material (FIG. 7).

On having compared the samples of composites filled with two different bentonites modified hydrophobically, added through sonification (Organobentonite Q- VOM-1% and Bentonite AL-VALM), no significant difference in bending strength values has been observed.

The experimental methods presented herein are in fact the only methods enabling the prosthetic material to be modified with bentonite without interfering in Vertex polymer structure. In samples where bentonite was added to polymer (VOP series), the composite properties proved to get worse probably due to short time of filler's contact with monomer (in that case the process of polymer swelling with monomer appears to prevail). The lower values of resistance parameter values in case of filler-free materials and differences in those values, comparing to producer data, could result from difficulties in producing standard shape samples at simultaneous upholding the conditions possibly the closest to the conditions of acrylic prosthesis construction.

Conclusions

1. The attempts to achieve the prosthetic material of improved mechanical properties proved to have been unsuccessful.
2. The test results concerning bending strength and impact resistance allow to conclude that filler addition, regardless the filler type or methods, makes the acrylic material mechanical properties to worsen.
3. An improvement in resistance and strength parameters should be expected in case the bentonite of higher contents of montmorylonite is added, where bentonite would be modified with a double bond compound, thus enabling chemical binding of filler with polymer matrix.

- [1] Kalińska: Tworzywa sztuczne w medycynie, WNT, Warszawa 1970.
- [2] Ludwiczak T.: Polimeryzacja protez ruchomych akrylowych metodą wtryskowo-cisnieniową SR-Ivocap Prot.Stom., 1976, XXVI, 3, 177-181.
- [3] Lipski T., Chladek W.: Próba wzmocnienia tworzywa akrylowego poprzez zbrojenie włóknem kevlarowym, Prot. Stom., 1997, XLVII, 1, 38-42.
- [4] J. Ślężona: "Podstawy technologii kompozytów", Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1998.
- [5] T. J. Pinnavia, G. W. Beal: "Polimer Clay - Nanocomposites", John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England 2000, 3-263.
- [6] M. Kacperski: "Nanokompozyty polimerowe. Cz.I. Charakterystyka ogólna napelnacza oraz nanokompozyty na podstawie polimerów utwardzalnych", Polimery, 2002, 47, 801-808.
- [7] L. Piecyk: "Nanokompozyty polimerowe tworzywa o nowych właściwościach", Vademedum tworzyw sztucznych i gumy, 2002, 14-21.
- [8] X. Kornmann: "Synthesis and Characterisation of Thermoset-Clay Nanocomposites", Division of Polymer Engineering, Lulea University of Technology Sweden
- [9] M. Okamoto, S. Morita, H. Taguchi, Y. H. Kim, T. Kotaka, H. Tateyama: "Synthesis and structure of smectic clay/poly(methyl methacrylate) and clay/polystyrene nanocomposites via in situ intercalative polymerization", Polymer, 2000, 41, 3887-3890.
- [10] A. Tabtiang, S. Lumlong, R.A. Venables: "The influence of preparation method upon the structure and relaxation characteristics of poly(methyl methacrylate)/clay composites", Eur. Polym. J., 2000, 36, 2559-2568.



NIEPOWODZEŃ W LECZENIU IMPLANTOLOGICZNYM

BOGUMIŁA FRĄCZAK, MARCIN TUTAK, EDWARD KIJAK,
PIOTR FRĄCZAK

ZAKŁAD PROTETYKI STOMATOLOGICZNEJ PAM

Słowa kluczowe: planowanie leczenia protetycznego implanty zębowe
[Inżynieria Biomateriałów, 37, (2004), 27-29]

Implantoprotetyka stała się już uznaną metodą postępowania leczniczego, zwłaszcza u pacjentów, u których warunki anatomiczno-fizjologiczne w jamie ustnej są trudne a tradycyjne metody leczenia nie dają dobrych rezultatów. W sytuacjach tych, leczenie protetyczne oparte na implantach wydaje się być leczeniem z wyboru. Należy jednak zdawać sobie sprawę z ryzyka związanego z leczeniem, które wynika ze złej oceny warunków klinicznych i nieprawidłowego zaplanowania uzupełnień protetycznych. W planowaniu leczenia, poza wnikliwą oceną istniejących warunków oraz stanu ogólnego pacjenta należy uwzględnić jego oczekiwania oraz możliwości ich spełnienia [9,14,15,16,17]. Tak więc sukces w leczeniu implantologicznym zależy od:

- właściwego doboru pacjenta,
- prawidłowego planowania,
- dobrej osteointegracji,
- prawidłowego obciążenia,
- użycia materiałów o wysokiej odporności mechanicznej (statycznej i zmęczeniowej)
- dobrej higieny i stałego kontaktu pacjenta z lekarzem,

- [11] Z. Gao, W. Xie, J. M. Hwu, L. Wells, W.P. Pan: "The characterization of organic modified montmorillonite and its filled PMMA nanocomposite", J. Thermal Anal. Calorimetry, 2001, 64, 467-475
- [12] Dobies K., Kowalczyk W., Brydak J., Rojska J.: System "Microbase" w protetyce stomatologicznej, Magazyn Stomat., 2000, 7-8, 16-19.
- [13] Gajdus P., Hędzulek W., Janiak S.: Próby wykorzystania włókien aramidowych Kevlar w zbrojeniu polimerów akrylowych części II. Badanie wytrzymałości akrylowych płyt podniebiennych zbrojonych tkaniną Kevlar, Prot. Stom., 2003, LIII, 302-306.
- [14] Hupfauf L.: Protetyka stomatologiczna. Protezy całkowite. Urban&Partner, Wrocław, 1994.
- [15] Lipski T., Pyka E., Szanowski H., Niedźwiedz M., Karasiński A.: Wstępna porównawcza ocena niektórych parametrów wytrzymałościowych próbek akrylowych puszkowanych metodą konwencjonalną oraz wtryskowo-ciśnieniową przy zastosowaniu urządzenia własnej konstrukcji. Prot. Stom., 1991, XLI, 2, 84-89.
- [16] Majewski S.: Podstawy protetyki. Wydawnictwo SZS-W, Kraków 2000.
- [17] Spiechowicz E.: Protetyka stomatologiczna. PZWL, Warszawa 1998.
- [18] Stafford G.D., Hugget R., MacGregor A.R., Graham J.: The use of nylon as a denture-base material. J. Dent., 1986, 14, 18-22.
- [19] Własinska L., Majewski S., Jarosz K., Preising B., Malik A.: Fizykochemiczne badania zagranicznych materiałów do wykonywania protez stomatologicznych jako podstawa do opracowania własnej kompozycji dentystycznego tworzywa akrylowego. Prot. Stom., 1989, XXXIX, 3, 127-133.

THE CAUSES OF UNSUCCESSFUL IMPLANTOLOGIC TREATMENT RESULTS

BOGUMIŁA FRĄCZAK, MARCIN TUTAK, EDWARD KIJAK,
PIOTR FRĄCZAK

SECTION OF DENTISTRY PROSTHETICS AT POMERANIAN MEDICAL
ACADEMY, SZCZECIN

Key words: planning of prosthetic treatment, dental implants
[Engineering of Biomaterials, 37, (2004), 27-29]

Implantoprosthetic has already become an approved dental treatment method, particularly in patients whose oral cavity has displayed difficult anatomic-physiological conditions, where conventional treatment methods do not provide satisfactory results. In such cases the implant based prosthetic treatment seems the appropriate treatment choice. However, we should be aware of risks connected with the treatment undertaken in a result of inappropriate evaluation of clinical conditions and incorrect planning of prosthetic restoration elements. While planning the prosthetic treatment, besides the thorough evaluation of existing conditions and general patient's state, the patient's expectations and possibilities to meet those expectations should be considered [9,14,15,16,17]. Therefore, the implantologic treatment success depends on:

- relevant patient selection,
- correct planning,

