

JOANNA KARAS<sup>\*</sup>  
LIDIA CIOŁEK<sup>\*\*</sup>

## Badania eksperymentalnych giomerów fotoutwardzalnych do stosowania w stomatologii odtwórczej

W artykule przedstawiono badania eksperymentalnych giomerów fotoutwardzalnych przeznaczonych do stosowania w stomatologii odtwórczej do wypełniania ubytków. Wszystkie otrzymane giomery oraz materiały porównawcze zostały poddane badaniom w zakresie wytrzymałości na zginanie i wytrzymałości na ściskanie. Spośród wytworzonych giomerów najwyższą wytrzymałością na ściskanie i zginanie charakteryzuje się giomer MG-6. Giomery wytworzone z udziałem wypełniacza sz-j G-1 spełniają wymagania stawiane materiałom stosowanym do odbudowy tkanek zębowych na innych powierzchniach niż zwarciove. Dla kompozytu MK-4 i giomeru MG-6 oznaczono ilości uwalnianych jonów F<sup>-</sup> do 7 dni.

Z punktu widzenia oddziaływania kariostatycznego bardziej interesującym materiałem niż kompozyt MK-4 jest giomer MG-6 z uwagi na wyższy poziom uwalnianych jonów fluorkowych.

### 1. Wprowadzenie

Choroby jamy ustnej, a w szczególności próchnica zębów, stanowią bardzo ważny problem zdrowotny naszej cywilizacji. Próchnica zębów jest procesem polegającym na demineralizacji i proteolitycznym rozkładzie twardych tkanek zęba. Zmiany próchnicowe prowadzą do bólu zębów, chorób miazgi, konieczności leczenia endodontycznego, nieestetycznego wyglądu uzębienia, konieczności kosztownych rekonstrukcji, czy w końcu utraty zębów. I dlatego konieczne jest podjęcie odpowiedniego leczenia dla zachowania zęba i zabezpieczenia przed powikłaniami. Polega ono głównie na usunięciu uszkodzonych tkanek zęba i umieszczeniu w miejscu ubytku materiału wypełniającego. Od wielu lat dąży się do otrzymania materiałów do odbudowy tkanek zębowych charakteryzujących się lepszą adhezją do twardych tkanek zęba, większą odpornością na obciążenia

---

<sup>\*</sup> Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie.

<sup>\*\*</sup> Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie.

dynamiczne i zużycie tribiologiczne. Ważną cechą takiego materiału jest stworzenie potencjału do dyfuzji jonów fluorkowych, odpowiedzialnych za odbudowę zdemineralizowanej tkanki zębowej (efekt kariostatyczny jonów F<sup>-</sup>).

Pomimo ciągłego udoskonalania materiałów do zastosowań w stomatologii odtwórczej nie udało się otrzymać produktu spełniającego wszystkie ww. wymagania. Wprowadzenie do praktyki materiałów kompozytowych było znacznym postępem w dziedzinie materiałów stomatologicznych. Pierwszym materiałem do wypełnień uwalniającym jony fluorkowe był cement krzemianowy. Opierając się na założeniu, że długotrwałe uwalnianie jonów fluorkowych z materiałów do wypełnień przyczynia się do zmniejszenia ryzyka rozwoju próchnicy wtórnej, co jest istotne z klinicznego punktu widzenia, wprowadzono cementy szkło-jonomerowe, będące współczesną alternatywą dla cementów krzemianowych. Cechuje je zdolność do chemicznego wiązania ze szkliwem i zębina oraz długotrwałe uwalnianie znacznych ilości jonów fluorkowych.

Materiały kompozytowe fotoutwardzalne, stosowane dość powszechnie w stomatologii z uwagi na łatwość aplikacji, charakteryzują się innym mechanizmem utwardzania niż cementy szkło-jonomerowe, a mianowicie polimeryzacją rodnikową inicjowaną światłem. Fazę organiczną stanowi w istocie mieszanina monomerów, o względnie dużym ciężarze cząsteczkowym, zawierających co najmniej dwa wiązania nienasycone węgiel-węgiel w cząsteczce. Najpowszechniej stosowanym monomerem jest dimetakrylan eteru diglicydowego bisfenolu A (Bis-GMA) zwany żywicą Bowena. Ten oligomer cechuje się dużą lepkością, stosuje się go więc w kombinacji z tzw. rozcieńczającymi monomerami, których dodanie jest niezbędne, aby uzyskać odpowiednią lepkość do wprowadzenia wypełniaczy i zwiększenia stopnia konwersji monomerów. Spośród nich najpowszechniej stosuje się dimetakrylan glikolu trietylenowego (TEGDMA), który wprawdzie zmniejsza lepkość fazy organicznej, ale powoduje wzrost skurczu polimeryzacyjnego i inhibicji tlenowej. Inhibicja tlenowa w czasie sieciowania daje taki niepożądany efekt jak powstawanie niespolimeryzowanej warstwy na powierzchni kompozytu.

Dla wzmocnienia mechanicznego kompozytów stosuje się wiele wypełniaczy, jak makro- i mikrowypełniacze, a także nanowypełniacze. Właściwości mechaniczne kompozytu zależą w dużej mierze od siły adhezji matrycy polimerowej do cząstek wypełniacza. Znaczne zwiększenie parametrów wytrzymałościowych uzyskuje się przez modyfikację powierzchni wypełniaczy silanem. Polega ono na naniesieniu na powierzchnię cząstek wypełniaczy substancji wprowadzającej dodatkowe wodorowe i kowalencyjne wiązania dla połączenia chemicznego wypełniaczy z matrycą organiczną [3-(metakryloksy)propylo]trimetoksylan jest stosowany najpowszechniej.

Fotopolimeryzacja kompozytów stomatologicznych jest reakcją łańcuchową, zainicjowaną podczas reakcji fotochemicznej powstaniem rodników, które dają początek polimeryzacji wypełnienia. Ten proces przebiega bardzo skutecznie z użyciem światła niebieskiego o długości fali 450–500 nm. Chinon kamforowy, stosowany powszechnie jako inicjator, wykazuje maksimum absorpcji światła przy długości fali światła 470 nm. Rodnik ketonowy może dać sam początek stanowi wzbudzonemu, jednak fotoinicjuje reakcję polimeryzacji stosunkowo powoli. Dlatego w celu jej przyspieszenia dodaje się aminy aromatyczne (aktywatory) i wówczas otrzymano dwa rodniki (jeden z ketonu, a drugi z aktywatora). I tak w obecności inicjatora CQ najczęściej stosuje się metakrylan 2-(dietyloamino)etylu (DEA EMA). Dobór optymalnej ilości inicjatora jest konieczny, dlatego że zastosowanie jego większych ilości powoduje żółte zabarwienie i ze względów estetycznych jest niezbędne ograniczenie jego ilości. Ponadto, wyższa zawartość inicjatora obniża stabilność materiałów podczas przechowywania, gdyż zwiększa się wrażliwość na światło otoczenia. Z kolei za niską zawartość skutkuje za małą głębokością utwardzenia i w zastosowaniu klinicznym głębsze warstwy mogą być nieutwardzone. Kompozytowe materiały zawierają ponadto niewielkie ilości dodatków nadających im określone cechy użytkowe jako stabilizatory zapobiegające samorzutnej polimeryzacji monomeru przy przechowywaniu materiału. Najczęściej stosowany jest ostatnio 2,6-di-tert-butyl-4-metylofenol (BHT) działający jednocześnie jako stabilizator. Materiały fotoutwardzalne mogą przedwcześnie polimeryzować przy świetle z otoczenia, stąd przy aplikacji handlowych produktów, jak i w trakcie badań, należy je przechowywać w odpowiednich warunkach.

Najnowszymi materiałami przeznaczonymi do wypełnień i odbudowy tkanek zębowych są giomery. Są to materiały hybrydowe pochodzące od szkło-jonomerów (*glass-ionomer*) i kompozytów, których matryca organiczna powstaje w wyniku polimeryzacji oligomerów i monomerów. Koncepcja ich wytwarzania została opracowana przez japońską firmę Shofu Dental Corporation [1–2]. Beautifil II jest najnowszym produktem tej firmy zawierającym powierzchniowo przereagowany wypełniacz szkło-jonomerowy (*surface prereacted glass-ionomer filler*). Innym produktem jest Reactmer zawierający wypełniacz, będący całkowicie przereagowanym szkło-jonomerem (*full prereacted glass-ionomer filler*). Według zapewnienia producenta giomery te uwalniają jony fluorkowe w stopniu wyższym niż inne materiały kompozytowe. Nieliczne publikacje przedstawiające wyniki badań uwalniania jonów fluorkowych potwierdzają ten stan [3]. Producent wymienionych giomerów wskazuje na doskonałe efekty estetyczne uzyskiwane dzięki ich stosowaniu, łatwą polerowalność wypełnień i wysoką wytrzymałość mechaniczną. W opinii producenta giomery łączą korzystne cechy cementów szkło-jonomerowych, jak uwalnianie jonów fluorkowych, z pozytywnymi cechami materiałów kompozytowych, jak wysoka wytrzymałość mechaniczna.

Celem niniejszej pracy były badania związane z otrzymaniem fotoutwardzalnych giomerów i porównanie ich właściwości z eksperymentalnymi materiałami kompozytowymi przeznaczonymi do odbudowy ubytków w stomatologii odtwórczej.

## 2. Charakterystyka materiałów

Fotoutwardzalne materiały kompozytowe zostały przygotowane jako materiały odniesienia. Zastosowano następujący skład kompozytów [% wag.]:

- faza organiczna – 30,00,
- wypełniacz ze szkła K-4M – 65,00,
- nanokrzemionka – 5,00.

Natomiast w opracowanych giomerach zastosowano następujące składy [% wag.]:

- faza organiczna – 30,00,
- wypełniacz ze szkła K-4M – 16,25–48,75,
- wypełniacz szkło-jonomerowy G-1 lub G-5 – 16,25–48,75,
- nanokrzemionka – 5,00.

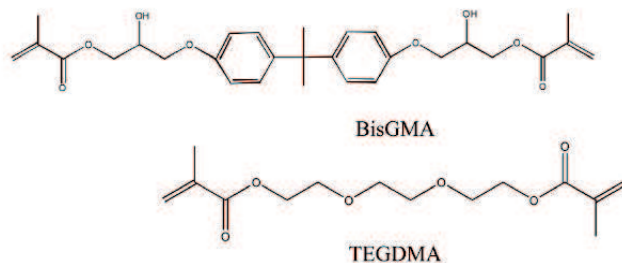
### 2.1. Faza organiczna

T a b e l a 1

*Skład chemiczny fazy organicznej zastosowanej w badaniach*

Składniki i ich nazwy chemiczne	Funkcja	Udział [% wag.]
Bis-GMA dimetakrylan eteru diglicydowego bisfenolu A	oligomer	59,124
TEGDMA dimetakrylan glikolu trietylenowego	monomer obniżający lepkość oligomeru	40,084
BHT 2,6-di-tert-butylo-p-metylofenol	stabilizator	0,100
CQ chinon kamforowy	fotoinicjator	0,200
DEAEMA metakrylan 2-(dietyloamino) etylu	aktywator	0,491

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.



Ź r ó d ł o: Ryc. 1–7 opracowanie własne.

Ryc. 1. Wzory chemiczne oligomeru i monomeru zastosowanych w badaniach

## 2.2. Wypełniacze nieorganiczne

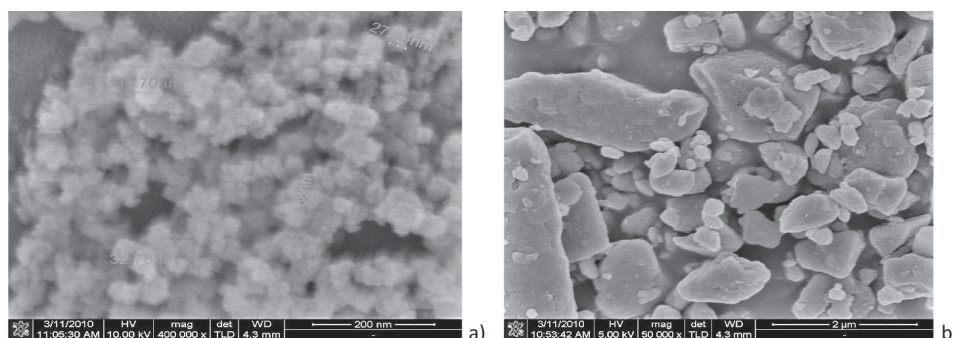
W badaniach jako wypełniacze zastosowano opracowany i wytworzony w Zakładzie Bioceramiki wypełniacz K-4M/2, otrzymany z wytopu szkła o symbolu K-4M o składzie chemicznym przedstawionym w tabeli 2, i amorficzną krzemionkę S 5130 o wielkości cząstek 0,007  $\mu\text{m}$ , będącą produktem handlowym firmy Sigma. Rycina 2 a przedstawia obraz SEM wypełniacza ze szkła przy powiększeniu 10 000 x, a rycina 2 b analogiczny obraz nanokrzemionki przy powiększeniu 400 000 x.

Tabela 2

Skład chemiczny szkła K-4M

Symbol szkła	Rodzaj tlenku i jego udział [% wag.]						
	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	SrO	Na <sub>2</sub> O	F
K-4M	22,11	5,22	18,76	25,39	17,17	2,28	9,07

Źródło: Jak w tab. 1.



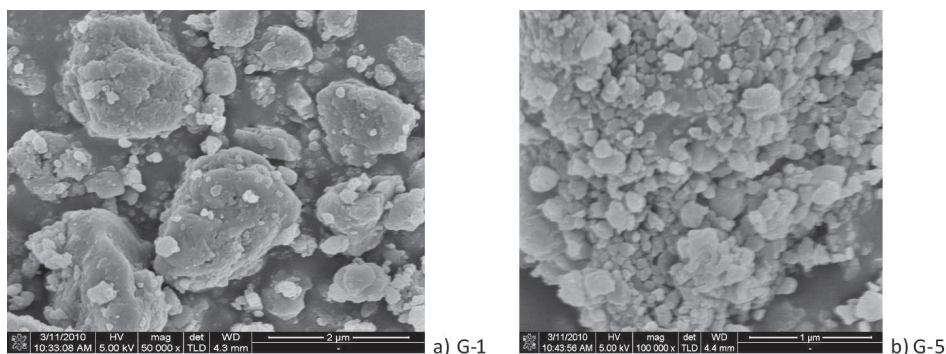
Ryc. 2. Morfologia cząstek: a) wypełniacz ze szkła K-4M, b) nanokrzemionka

Cząstki szkła K-4M mają kształty nieregularne i są ostrokrawędziste. Ich wielkość jest bardzo zróżnicowana, a maksymalny wymiar to kilka mikronów. Natomiast cząstki krzemionki mają kształt kulisty o wielkości w przedziale 27–40 nm, lecz wykazują tendencję do tworzenia aglomeratów.

## 2.3. Wypełniacze szkło-jonomerowe

Dla przygotowania tych wypełniaczy wykorzystano dwa materiały szkło-jonomerowe (sz-j) otrzymane na bazie proszku GJW i płynu GJ Chemadent. Z materiałów tych w stanie plastycznym formowano płaskie krążki, które przykryte folią polietylenową pozostawiono w komorze klimatycznej przy wilgotności względnej 90% na 24 h. Po upływie tego czasu rozdrabniano związane produkty w młynku, aż do uzyskania proszku o ziarnach poniżej 40  $\mu\text{m}$ . Proszki te oznaczono symbolami G-1 i G-5.

Rycina 3 a przedstawia obraz SEM wypełniacza szkło-jonomerowego G-1 przy powiększeniu 50 000 x, a 3 b wypełniacza G-5 przy powiększeniu 100 000 x.



Ryc.3. Morfologia cząstek wypełniaczy szkło-jonomerowych

Z przedstawionych obrazów wynika, że wypełniacz sz-j G-5 posiada zdecydowanie drobniejsze uziarnienie niż wypełniacz sz-j G-1.

## 2.4. Silanizacja wypełniaczy

By lepiej połączyć cząstki wypełniaczy z fazą organiczną, przeprowadzono proces naniesienia na ich powierzchnię środka sprzągającego w postaci silanu. W badaniach przede wszystkim zastosowano [3-(metakryloksy)propylo]trime-toksylsilan [MPTMS]. Często również w odniesieniu do tego produktu używa się symbolu A-174. W badaniach zastosowano także winylotrietoksylsilan [VTES]. Na podstawie doniesień literaturowych [4], wskazujących na znacząco polepszoną dyspersję w matrycy organicznej nanocząstek krzemionki modyfikowanej tym silanem, zdecydowano o przeprowadzeniu badań z użyciem tego silanu.

Proces silanizacji prowadzono w różnych mediach i przy zmiennym udziale wagowym różnych silanów w stosunku do ilości wypełniacza, stosując mieszanie mechaniczne zawiesiny, a następnie usuwano rozpuszczalniki. W wyniku tego otrzymano:

- wypełniacze K-4M/2/A/T i S/T po silanizacji szkła K-4M i nanokrzemionki w toluenie z 5,3 % wag. silanu MPTMS;
- wypełniacze K-4M/2/A/I i G-1/A/I po silanizacji szkła K-4M i materiału sz-j G-1 w alkoholu etylowym z 2,65% wag. silanu MPTMS;
- wypełniacze K-4M/2/A/II, S/A i G-1/A/II po silanizacji szkła K-4M i nano-krzemionki oraz materiału sz-j G-1 w alkoholu etylowym z 5,3% wag. silanu MPTMS;
- wypełniacz sz-j G-1/C po silanizacji materiału sz-j G-1 w cykloheksanie z 4% wag. silanu MPTMS i 2,0% wag. n-propyloaminy jako katalizatora;



- wypełniacz sz-j G-5/V/C po silanizacji materiału sz-j G-5 w cykloheksanie z 5,3% wag. silanu VTES;
- wypełniacze sz-j G-1/V/A i G-5/V/A po silanizacji materiału sz-j G-1 i G-5 w alkoholu etylowym z 5,3% wag. winylotrietoksylicjanu VTES.

## 2.5. Składy wytworzonych giomerów i kompozytów fotoutwardzalnych

W ramach wstępnych badań otrzymano giomery o wyższych parametrach jakościowych na bazie całkowicie przereagowanego szkło-jonomeru niż z udziałem powierzchniowo-przereagowanych szkło-jonomerów [5]. Stwierdzono ponadto, że wpływ składu zastosowanej matrycy organicznej na parametry mechaniczne giomerów jest istotny, ale nie tak znaczący, jak ilości i rodzaju wypełniaczy i zastosowanego procesu silanizacji. Dlatego też badania wykonane w ramach niniejszej pracy ukierunkowane były na dobór optymalnej ilości wypełniaczy nieorganicznych i szkło-jonomerowych, jak i sposobu modyfikacji ich powierzchni. W tabeli 3 zestawiono składy wytworzonych giomerów i kompozytów. Wszystkie materiały zostały wytworzone przy takim samym składzie i udziale wagowym fazy organicznej tak, aby móc ocenić wpływ ilościowego udziału poszczególnych wypełniaczy, jak i zastosowanego sposobu silanizacji na właściwości kompozytów i giomerów.

Tabela 3

Składy wytworzonych giomerów i kompozytów fotoutwardzalnych

Składnik [% wag.]	Kompozyty		Giomery								
	MK3	MK4	MG3	MG1	MG2	MG4	MG6	MG7	MG9	MG10	MG11
Faza organiczna											
Skład jak tab. 1	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Wypełniacze ze szkła											
K-4M/2/A/T	65,0	–	48,75	32,5	16,25	–	–	–	–	–	–
K-4M/2/A/I	–	65,0	–	–	–	32,5	–	–	–	–	–
K-4M/2/A/II	–	–	–	–	–	–	32,5	32,5	32,5	32,5	32,5
Wypełniacze szkło-jonomerowe											
G-1/C	–	–	16,25	32,5	48,75	–	–	–	–	–	–
G-1/A/I	–	–	–	–	–	32,5	–	–	–	–	–
G-1/A/II	–	–	–	–	–	–	32,5	–	–	–	–
G-1/V/A	–	–	–	–	–	–	–	32,5	–	–	–
G-5/V/A	–	–	–	–	–	–	–	–	32,5	–	–
G-5/V/A	–	–	–	–	–	–	–	–	–	32,5	–
G-5/V/C	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	32,5
Nanokrzemionka											
S/A	–	5,0	–	–	–	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
S/T	5,0	–	5,0	5,0	5,0	–	–	–	–	–	–

Źródło: Jak w tab. 1.

### 3. Metody badań

#### 3.1. Wytrzymałość na zginanie

Z wytworzonych giomerów i kompozytów o składach przedstawionych w tabeli 3 przygotowano próbki w kształcie belek o wymiarach 3 x 3 x 25 mm. Na metalowej płytce przykrytej folią poliestrową umieszczano formę, napełniano badanym materiałem i przykrywano drugim arkuszem folii oraz drugą metalową płytką. Całość umieszczono w zacisku, aby usunąć nadmiar materiału. Następnie górną metalową płytkę zastąpiono szkiełkiem nakrywkowym i naświetlano przy użyciu lampy Heliolux II firmy Vivadent. Okienko wyjściowe źródła światła umieszczano naprzeciw szklanej płytki. Naświetlanie rozpoczynano od środka próbki. Po czasie ekspozycji przesuwano okienko o pół średnicy w kierunku brzegu próbki, tak aby naświetlany obszar nakładał się częściowo z wcześniej naświetlaną częścią. Następnie w ten sam sposób naświetlano po odwróceniu formy próbkę z drugiej strony od środka. Po utwardzeniu próbki z obydwu stron, formę wraz z próbką wkładano do naczynia z wodą, umieszczonego w suszarce utrzymującej temperaturę  $37 \pm 1^\circ\text{C}$ . Po 15 minutach delikatnie szlifowano papierem ściernym o ziarnie 320, aby usunąć nadmiar kompozytu i wyjmowano próbkę z formy. Wyjęte próbki zanurzano w wodzie i kondycjonowano przez 24 h w temperaturze  $37 \pm 1^\circ\text{C}$ . Badania wykonano przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Lloyd Instruments LR 10K. Trójpunktowe zginanie wykonywano z prędkością posuwu trawersy 0,5 mm/min aż do złamania próbki. Notowano obciążenie działające na próbkę w punkcie złamania. Badania wykonano na trzech próbkach dla każdego giomeru MG-1÷7 i kompozytu MK 3÷4.

Wytrzymałość na zginanie,  $\sigma$  obliczano w megapaskalach, z równania:

$$\sigma = \frac{3 Fl}{2 bh^2}$$

w którym:

$F$  – maksymalne obciążenie działające na próbkę, w niutonach,

$l$  – odległość między podporami, w milimetrach, z dokładnością  $\pm 0,01$  mm,

$b$  – szerokość próbki zmierzonej bezpośrednio przed badaniem, w milimetrach,

$h$  – wysokość próbki zmierzonej bezpośrednio przed badaniem, w milimetrach.

#### 3.2. Wytrzymałość na ściskanie

Z wytworzonych giomerów i kompozytów przygotowano próbki w kształcie walców o  $\varnothing = 4$  mm i  $h = 6$  mm. Siłę niszczącą próbek wytworzonych gio-



merów i kompozytów określano z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej LR10K produkcji Lloyd Instruments, o maksymalnym obciążeniu 10 kN i szybkości posuwu głowicy 0,75 mm/min. Badania wykonano na sześciu próbkach dla każdego giomeru MG-1÷7 i MG-9÷11 i kompozytu MK-3÷4. Wytrzymałość na ściskanie,  $C$ , obliczano w megapaskalach, stosując wzór:

$$C = \frac{4P}{\pi d^2}$$

w którym:

$P$  – maksymalne przyłożone obciążenie w niutonach,

$d$  – zmierzona średnica próbki w milimetrach, będąca średnią z dwóch pomiarów, wykonanych w dwóch wzajemnie prostopadłych kierunkach, z dokładnością  $\pm 0,01$  mm.

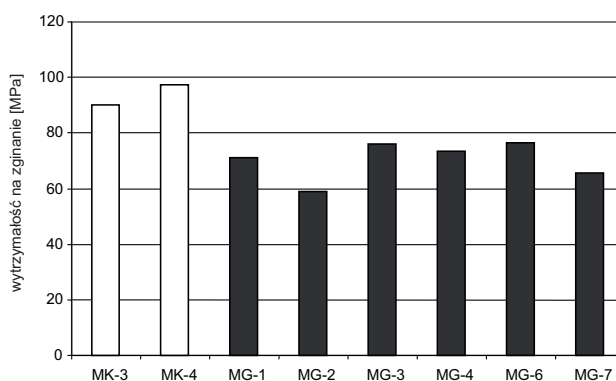
Wartość tego parametru określa odporność materiału na działanie sił pionowych, obrazujących działanie właśnie takich sił podczas czynności żucia.

### 3.3. Badania zawartości jonów fluorkowych w wyciągach wodnych

Badania wyciągów wodnych otrzymanych w wyniku inkubacji do 7 dni giomeru MG-6 i kompozytu MK-4 w wodzie dejonizowanej wykonano dla oznaczania ilości uwolnionych jonów fluorkowych. W badaniach zastosowano metodę potencjometryczną z elektrodą jonoselektywną fluorkową.

## 4. Wyniki badań

Średnie wartości wytrzymałości na zginanie wytworzonych giomerów, z różnym udziałem wagowym wypełniaczy ze szkła i nanokrzemionki oraz wypełniacza sz-j G-1, a także materiałów kompozytowych z udziałem wypełniaczy ze szkła oraz nanokrzemionki przedstawia rycina 4.



Ryc. 4. Porównanie wytrzymałości na zginanie otrzymanych giomerów i kompozytów

Ponieważ obecnie nie ma specjalnych uregulowań normowych dla giomerów, a te materiały stanowią, można tak to określić, nową podgrupę materiałów kompozytowych, dlatego ocenę wytrzymałości na zginanie otrzymanych giomerów przeprowadzono zgodnie z wymaganiami normy dla materiałów kompozytowych PN EN ISO 4049:2000 „Stomatologia – Polimerowe materiały do wypełnień i odbudowy oraz cementowania” [6].

Norma klasyfikuje materiały polimerowe do wypełnień i odbudowy jako:

typ 1 – polimerowe materiały do wypełnień i odbudowy zadeklarowane przez producenta jako odpowiednie do odbudowy w obrębie powierzchni zwarcio-  
wych;

typ 2 – polimerowe materiały do wypełnień i odbudowy na innych powierzch-  
niach.

W zależności od zastosowanego inicjowania procesu polimeryzacji wyróżnia się  
dwie następujące klasy polimerowych materiałów do wypełnień i odbudowy:

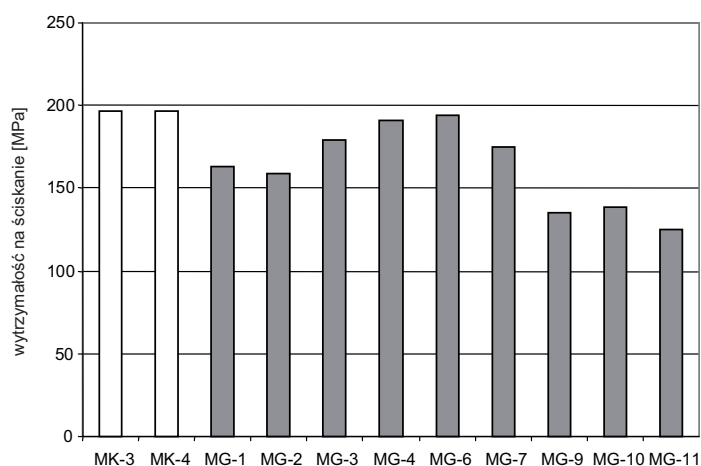
klasa 1 – produkty (w dwóch strzykawkach) chemoutwardzalne,

klasa 2 – produkty (w jednej strzykawce) fotoutwardzalne.

Za podstawę oceny wytrzymałości na zginanie próbnych giomerów przeznaczonych do stosowania na powierzchni zwarciowej należy przyjąć taki limit, jak dla materiałów kompozytowych typu 1 klasy 2, to znaczy na poziomie co najmniej 80 MPa, a dla próbnych giomerów przewidywanych do stosowania na innych powierzchniach taki limit, jak dla materiałów typu 2 klasy 2, to jest na poziomie co najmniej 50 MPa.

Z przedstawionych danych na rycinie 4 wynika, że otrzymane giomery wykazują niższą wytrzymałość na zginanie niż wytworzone materiały kompozytowe. Materiał kompozytowy MK-4, wytworzony z udziałem szkła K-4M/2/A/I i krzemionki S/A, charakteryzuje się najwyższą wytrzymałością na zginanie. Z kolei z grupy giomerów wyróżnić należy giomer MG-6, wykazujący najwyższą wytrzymałość na zginanie. Dla giomeru MG-6 oznaczono wytrzymałość na zginanie nieznacznie poniżej limitu wymaganego dla materiałów stosowanych do wypełnień ubytków i odbudowy twardych tkanek zębowych na powierzchni zwarciowej. Ale wszystkie giomery od MG-1 do MG-7 spełniają wymaganie w zakresie wytrzymałości na zginanie dla materiałów kompozytowych, przeznaczonych do wypełnień i odbudowy ubytków na powierzchniach innych niż żujących. Wnioski z tych badań są bardzo zbliżone do rezultatów przedstawionych w publikacji [7] dotyczących badań wytrzymałości na zginanie kilku materiałów, w tym giomeru Beautifil będącego produktem handlowym. Dla giomeru Beautifil uzyskano wynik nieznacznie poniżej 80 MPa, co wskazuje na to, że nie powinien być stosowany do wypełnień ubytków klasy I, II i IV, ale może z powodzeniem być stosowany do wypełnień klasy III i V.

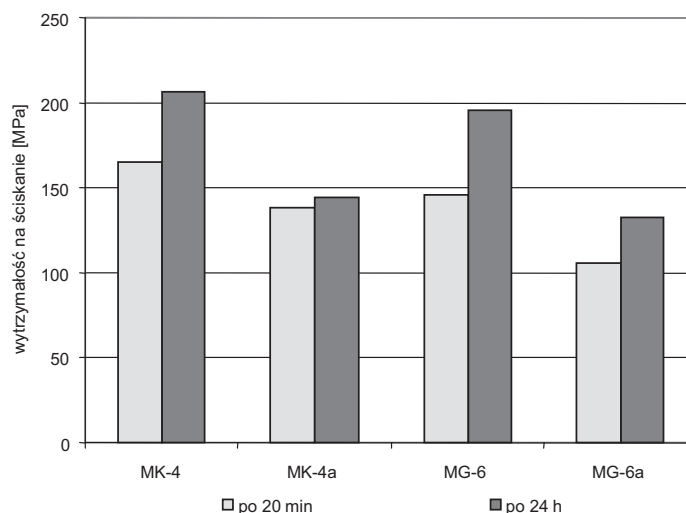
Stwierdzono ponadto, że wraz ze wzrostem ilości wypełniacza sz-j G-1 z 16,25% wag., co ma miejsce w przypadku giomeru MG-3, do 32,5% wag., co ma miejsce w przypadku giomeru MG-1, do 48,75% wag., co ma miejsce w przypadku giomeru MG-1, notuje się spadek wytrzymałości na zginanie.



Ryc. 5. Porównanie wytrzymałości na ściskanie otrzymanych giomerów i kompozytów

Średnie wartości wytrzymałości na ściskanie kompozytów oraz giomerów wytworzonych z udziałem wypełniacza G-1 (MG-1 ÷ MG-7) i G-5 (MG-9 ÷ MG-11) przedstawia rycina 5. Materiały te zostały wytworzone przy takim samym udziale fazy organicznej w ilości 30% wag. i różnym udziale wagowym poszczególnych wypełniaczy, tak aby móc określić wpływ składu ziarnowego wypełniacza sz-j, jak i zastosowanego silanu na wytrzymałość mechaniczną produktów. Z porównania rezultatów badań dla giomerów MG-6, MG-7, MG-9, MG-10 i MG-11 wynika, że przy tym samym udziale wagowym wypełniacza sz-j bardzo istotny jest skład ziarnowy tego wypełniacza. Zastosowanie wypełniacza G-5 o drobniejszym uziarnieniu niż G-1 spowodowało obniżenie wytrzymałości na ściskanie. Również zastosowanie winylotrietoksylosilanu [VTES] nie spowodowało lepszego połączenia wypełniacza z fazą organiczną i uzyskania wyższej wytrzymałości na ściskanie. Na podstawie osiągniętych rezultatów w zakresie wytrzymałości na zginanie i ściskanie wytworzonych giomerów stwierdzono, że optymalny jest skład giomeru MG-6. Dlatego też w dalszych badaniach dla oceny wpływu silanizacji na właściwości mechaniczne badanych biomateriałów wykorzystano ten właśnie giomer. Materiałem odniesienia w tych badaniach był kompozyt fotoutwardzalny bez wypełniacza sz-j, to jest MK-4. Wytworzono giomer MG-6a z takim samym udziałem wagowym wypełniacza, jak w giomerze MG-6 tylko bez modyfikacji powierzchni silanem oraz kompozyt MK-4 z takim samym udziałem wagowym wypełniacza, jak w kompozycie MK-4 tylko bez modyfikacji powierzchni silanem.

Jak istotny jest wpływ modyfikacji powierzchni wypełniaczy w giomerach i kompozytach na właściwości tych kompozycji obrazują dane przedstawione na rycinie 6.



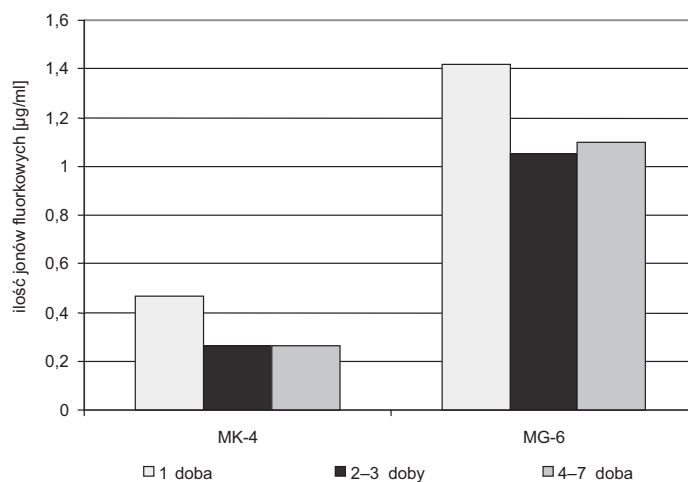
Ryc. 6. Porównanie wytrzymałości na ściskanie kompozytu MK-4 i giomeru MG-6 z kompozytem MK-4a i giomerem MG-6a zawierającymi wypełniacze bez obróbki powierzchniowej (silanizacji)

Po 20 min, jak i po 24 h inkubacji w komorze klimatycznej zanotowano dla giomeru MG-6a i kompozytu MK-4a z wypełniaczami bez silanizacji niższe wartości wytrzymałości na ściskanie, niż dla giomeru MG-6 i MK-4 z wypełniaczami poddanymi silanizacji.

Dla giomeru MG-6a po 24 h inkubacji w komorze klimatycznej oznaczono niższą wytrzymałość na ściskanie o 32,2% w stosunku do giomeru MG-6, a dla kompozytu MK-4a w stosunku do kompozytu MK-4 o 30%.

Wyniki badań dla określenia poziomu uwalnianych jonów fluorkowych z kompozytu MK-4 i MG-6 podczas inkubacji w wodzie dejonizowanej do 7 dni przedstawia rycina 7.

Z przedstawionych danych wynika, że z giomeru MG-6 uwalniają się prawie 3-krotnie wyższe ilości jonów fluorkowych. Po kolejnych dniach inkubacji notuje się obniżenie ilości uwalnianych jonów fluorkowych, ale ilość uwalnianych jonów z giomeru MG-6 jest ok. 4-krotnie większa niż ilość jonów uwalnianych z kompozytu MK-4, co jest bardzo istotne z punktu widzenia profilaktyki przeciwnowotworowej [8].



Ryc. 7. Ilości uwalnianych jonów fluorkowych z giomeru MG-6 i kompozytu MK-4 w zależności od czasu inkubacji

## 5. Podsumowanie

Przeprowadzone badania pozwoliły na poznanie możliwości otrzymywania giomerów. Z opracowanych giomerów najwyższymi parametrami wytrzymałościowymi charakteryzuje się giomer MG-6, ale nieznacznie niższymi niż dla kompozytu MK-4. Wszystkie giomery wytworzone z udziałem wypełniacza G-1 spełniają pod względem wytrzymałości na zginanie wymagania stawiane materiałom przeznaczonym do odbudowy tkanek zębowych na innych powierzchniach niż zwarciove.

Na podstawie oznaczonych ilości uwalnianych jonów fluorkowych można stwierdzić, że korzystniejszym materiałem z punktu widzenia oddziaływania kariostaticznego jest giomer MG-6 niż kompozyt MK-4.

## Literatura

- [1] Y a p A.U, M o k B.Y., *Surface finish of a new hybrid aesthetic restorative material*, „Operative Dentistry” 2002, Vol. 27, No. 2, s. 161-166.
- [2] Sunico M.C., Shinkai K., Katoh Y., *Two year clinical performance of occlusal and cervical giomer restorations*, „Operative Dentistry” 2005, No. 3, s. 282-289.
- [3] Itota T., Carrick T.E., Yoshiyama M., McCabe J.F., *Fluoride release and recharge in giomer, compomer and resin composite*, „Dental Materials” 2004, Vol. 29, No 9, s. 789-795.
- [4] Su H-L., Hsu J-M., Pan J-P., Chern C-S., *Silica nanoparticles modified with vinyltriethoxysilane and their copolymerization with BMI*, „Journal of Applied Polymer Science” 2007, Vol. 103, No. 6, s. 3600-3608.

- [5] K a r a ś J., Niepublikowane opracowania Zakładu Bioceramiki ICiMB, w posiadaniu autorek.
- [6] PN EN ISO 4049:2000 „Stomatologia – polimerowe materiały do wypełnień i odbudowy oraz cementowania”.
- [7] S u l a i m a n E., Y e o Y.M., C h o n g Y.T., *The flexural strength of five commercially available tooth-coloured restorative materials*, „Annal Dental University Malaya” 2007, Vol. 14, s. 39–45.
- [8] K a c z m a r e k U., *Uwalnianie fluorków z materiałów do wypełnień a próchnica wtórna*, „Dental and Medical Problems” 2005, Vol. 42, No. 2, s. 333–334.

JOANNA KARAS  
LIDIA CIOLEK

#### STUDY OF EXPERIMENTAL PHOTOCURED GIOMERS FOR USE IN RESTORATIVE DENTISTRY

In the article have been described the study of experimental photocured giomers for use in restorative dentistry for filling cavities. All obtained giomers and comparative composites were tested for flexural strength and compressive strength. Giomer MG-6 was characterized by the highest strength parameters among developed giomers. All giomers, obtained with part of g-i filler G-1, meet the requirements of materials for use in dental tissues reconstruction on other surfaces than occlusal. For the composite MK-4 and giomer MG-6 the amounts of releasing F<sup>-</sup> ions were determined in 7 days. Giomer MG-6 is more interesting material than the composite MK-4 from the standpoint of the cariostatistic impact because of higher level of fluoride ions releasing.