

- [1] Athanasiou K.A., Niederauer G.C. Agrawal C.M., Sterilization, toxicity, biocompatibility and clinical applications of polylactic/polyglycolic acid copolymers, *Biomaterials* 1996;17:93-102
- [2] Parsons J.R., Rosario A., Weiss A.B., Alexander H. Repair of Achilles tendon with an absorbable polymer - carbon fiber composite. *Foot Ankle*, 1984;5:49-53
- [3] DeFranco M.J., Derwin K., Iannotti J.P., New therapies in tendon reconstruction, *Journal of the American Academy of Orthopaedic Surgeons*, Vol.12, No.5, 2004
- [4] Liem MD, Zegel HG, Balduini FC, Turner ML, Becker JM, Caballero-Saez A Repair of Achilles tendon ruptures with a polyactic acid implant: assessment with MR imaging. *AJR Am J Roentgenol.* 1991 Apr;156(4):769-73.
- [5] Goldstein-JD; Tria-AJ; Zawadsky-JP; Kato-YP; Christiansen-D; Silver-FH Development of a reconstituted collagen tendon prosthesis. A preliminary implantation study, *J-Bone-Joint-Surg-Am.* 1989 Sep; 71(8): 1183-91.
- [6] Amadio P.C., Tendon and ligament, In *Wound Healing. Biochemical and Clinical Aspects*, I.K.Cohen, R.F.Diegemann, W.J.Lindbad, ed. W.B. Saunders Co., Philadelphia, PA.
- [7] Cao Y.J., Vacanti X., Ma K.T., Upton Z., Chowanski B., Schloo R. L., Generation of neo- tendon using synthetic polymers seeded with tenocytes. *Transplant.Proc.*26:3390-3391,1994
- [8] Louie L.K., Schultz - Torres L., Sullivan I.V., Spector M., Behavior of fibroblasts cultured in porous collagen - GAG copolymer matrices . In *Trans.Soc. for Biomat.*, New Orlean, L.A.
- [9] Parsons J.R, Weiss AB, Schenk RS, Alexander H, Pavlisko F. Long-term follow-up of achilles tendon repair with an absorbable polymer carbon fiber composite. *Foot Ankle.* 1989 Feb;9(4):179-84.
- [10] Assal M., Jung M., Setern R., Rippstein P., Delmi M., Hoffmeyer P., Limited open repair of Achilles tendon ruptures, *Journal of Bone and Joint Surgery*, 2002, vol.84-A no.2, 161.
- [11] Leppilati J., Orava S., Total Achilles tendon rupture. A review. *Sport Med.*, 1998, 21:791-9.
- [12] Carter T.R., Fowler P.J. Blokker C., Functional postoperative treatment of Achilles tendon repair. *Am J Sports med.* 1992;20:459-62.

- [13] Jenkins D.H.R., McKibbin B., Foster J.W., Ralis Z.A., *J.Bone Surgery*, 59-B,53,1997.
- [14] Forster I.W., Ralis Z.A., McKibbin B., Jenkins D.H.R., *Clinical Orthop.*, 131,299-3407, 1978.
- [15] Vallana F., Pasquino E., Rinaldi S., Galloni M., Gatti A.M., Modica F., Benech A., Carbofilm; Present and future applications in biological Devives, *Ceramics International*, 19,169, 1993
- [16] Gorecki A., Kus W., Pykalo R., Pampuch R., Blazewicz S., Chlopek J., Powroznik A., *Engineering of biomaterials, Polish journal*, 1, 12, 1997.
- [17] Blazewicz M., Blazewicz S., Wajler C., *Ceramics International*, 20,99,1994.
- [18] Allard P., Cappozzo A., Lundberg A., Vaughan C.L., *Three - dimensional Analysis of Human Locomotion*, Wiley et Sons New York 1997.
- [19] Vaughan C.L., Davis B.L., O'Connor J.C., *Dynamics of Human Gait*, Kiboho Publishers Cape Town South Africa, (1999).
- [20] Palmes D., Spiegel H.U., Schneider T.O, Langer M., Stratmann U., Budny T., and Probst A., Achilles tendon healing: Long-term biomechanical effects of postoperative mobilization and immobilization in a new mouse model, *Journal of Orthopaedic Research*, Volume 20, Issue 5, September 2002, Pages 939-946 .
- [21] Russe O. A. Gerhardt J.J.: *International SFTR method of measuring and recording motion*. Bern, Stuttgart, Vien, H.Hubert Publishers, 1975.
- [22] Winter D. *The biomechanics and motor control of human gait: normal elderly and pathological*. University of Waterloo Press, Ontario, Canada 1991.
- [23] Chwała W., Staszaków E., Walaszek R.: Analysis of bioelectrical activity of triceps surae after reconstruction of ruptured Achilles tendon. *Engineering of Biomaterials, Polish Journal*, 2000,18-23.
- [24] Chwała W., Staszaków E., Walaszek R.: Analysis of kinematic parameters of locomotion and physiotherapeutic effect in subject after rupture and reconstruction of Achilles Tendon, *Engineering of Biomaterials, Polish Journal*, 2001, 21.

WPŁYW WYPEŁNIACZY NA WYBRANE FIZYCZNE WŁAŚCIWOŚCI STOMATOLOGICZNYCH MATERIAŁÓW KOMPOZYTOWYCH

JOANNA KARAŚ, LIDIA CIOŁEK

INSTYTUT SZKŁA I CERAMIKI,
UL. POSTĘPU 9, 02-676 WARSZAWA
E-MAIL: BIOCERAMIKA@NEOSTRADA.PL

słowa kluczowe: stomatologia odtwórcza, materiały kompozytowe, matryca polimerowa, wypełniacze, szkło, krzemionka koloidalna, wytrzymałość na zginanie, współczynnik nieprzezroczystości
[*Inżynieria Biomateriałów*, 54-55,(2006),42-45]

Wprowadzenie

Stomatologiczne materiały kompozytowe stanowią ważną grupę materiałów do odbudowy ubytków w stomatologii. Ich formuła opiera się na fakcie, że dodanie wypełniaczy do żywicy znacząco poprawia pewne właściwości kompozytów. Te materiały składają się z ciągłej fazy polimerowej z rozproszonymi w niej wypełniaczami.

THE EFFECT OF FILLERS ON PHYSICAL PROPERTIES OF DENTAL COMPOSITE MATERIALS

JOANNA KARAŚ, LIDIA CIOŁEK

INSTITUTE GLASS AND CERAMICS,
POSTĘPU ST. 9, 02-676 WARSAW
E-MAIL: BIOCERAMIKA@NEOSTRADA.PL

key words: restorative dentistry, composite materials, resin matrix, fillers, glass, colloidal silica, flexural strength, opacity coefficient
[*Engineering of Biomaterials*, 54-55,(2006),42-45]

Introduction

Dental composite materials are an important group of materials applied in restorative dentistry. Their formulation is based on the fact that the addition of inert fillers to resins can significantly improve certain properties. The materials consist of continuous resin matrix with dispersed fillers. The resin matrix usually comprises a blend of monomers of high molecular weight with at least two non saturated carbon-carbon bonds in the molecule and small quantities of initiator, activator, inhibitor, stabilizer and pigments.

Matryca polimerowa zwykle składa się z mieszaniny monomerów o względnie dużym ciężarze cząsteczkowym zawierających co najmniej dwa wiązania nienasycone węgiel-węgiel w cząsteczce i małych ilości inicjatora, aktywatora, inhibitora, stabilizatora oraz barwników.

Nieorganiczne wypełniacze modyfikowane środkami sprzęgającymi dodawane są do matrycy dla zmniejszenia skurczu polimerizacyjnego kompozytu i nadania produktowi pożądanych właściwości użytkowych.

Celem obecnych badań była ocena wpływu mikro- i nanometrowych cząstek jako wypełniaczy na wybrane właściwości fizyczne opracowanych kompozytów przeznaczonych na stałe wypełnienia stomatologiczne.

Zakres pracy obejmował badania wytrzymałości na zginanie i porównanie współczynnika nieprzezroczystości $C_{0,70}$ badanych kompozytów z wartościami otrzymanymi dla cementów szkło-jonomerowych.

Materiały

Wytworzone kompozyty składały się z mieszaniny światłoutwardzalnych monomerów bis-GMA, TEG DMA z BHT, CQ, DEA EMA. Jako mikrowypełniacz zastosowano otrzymane w ISiC szkło o wysokim kontraście radiologicznym i średnim ziarnie $3 \mu\text{m}$ natomiast jako nanowypełniacza użyto krzemionki koloidalnej o wielkości ziarn 7 nm . Wypełniacze poddano silanizacji stosując 3-metakryloksypropyltrimetoksylan (MPTMS) jako czynnik sprzęgający oraz n-propylaminę jako katalizator.

Metody badań

Wytrzymałość na zginanie

Z wytworzonych kompozytów przygotowano w formie ze stali nierdzewnej belki o wymiarach $(3 \times 3 \times 25) \text{ mm}$. Na metalowej płytce przykrytej folią poliestrową umieszczano formę, napełniano kompozytem 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 rozpoczęto 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 część po drugiej stronie środka. Procedurę naświetlania powtarzano po odwróceniu formy. Po utwardzeniu 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 24h w temperaturze $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$. Trójpunktowe zginanie wykonano przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Lloyd Instruments LR 10K z prędkością posuwu trawersy $0,5 \text{ mm/min}$.

Wytrzymałość na zginanie, σ , obliczono w megapaskalach, z równania:

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

w którym:

F jest maksymalnym obciążeniem działającym na próbkę, w niutonach;

l jest odległością między podporami, w milimetrach,

b jest szerokością próbki zmierzoną bezpośrednio przed badaniem, w milimetrach;

Lp.	Udział Weight fraction [wt%]		
	Matryca Matrix	Szkło Glass	Krzemionka Silica
1	54,3	45,7	-
2	41,1	58,9	-
3	33,5	66,5	-
4	49,3	45,7	5,0
5	36,1	58,9	5,0
6	28,5	66,5	5,0
7	44,8	45,7	9,5
8	31,6	58,9	9,5
9	24,0	66,5	9,5
10	53,8	45,5	15,0
11	28,86	58,9	12,2

TABELA 1. Składy badanych kompozytów.
TABLE 1. Compositions of the composites.

Non organic fillers modified with coupling agent were added to the matrix in order to decrease contraction of polymerisation and to reach desirable properties of the product.

The aim of the present study was to assess the influence of micrometric and nanometric particles used as fillers on selected physical properties of composites for dental restoratives.

The scope of study included flexural strength tests and comparison of opacity coefficient $C_{0,70}$ of tested composites and the values obtained for glass ionomer cements.

Materials

The experimental composites were composed of visible light curing monomer mixture: bis-GMA, TEG DMA with BHT, CQ, DEA EMA. Glass obtained in ISiC - of high radio opacity and mean particle size of $3 \mu\text{m}$ was used as micrometric filler, and colloidal silica of particle size of 7 nm was used and as nanometric filler. The fillers were modified by silanisation with the use of 3-metacryloxypropyltrimetoxysilane (MPTMS) as a coupling agent and n-propylamine as a catalyst.

Test methods

Flexural strength

Test samples of composite materials $(25 \times 2 \times 2 \text{ mm})$ were prepared in stainless steel mould. The composite material was placed in a mould positioned on a metal plate covered by a polyester film. The second piece of polyester film was placed on to the material in the mould and covered with the second metal plate. The mass in the mould was pressured in order to remove the excess of the material. One of the metal plates was replaced with a glass slide and the sample was cured with the blue light lamp Heliolux II (Vivadent). The exit window of the light source was placed against the glass plate. The irradiation started in the centre of the sample. After the recommended exposure time the exit window of the lamp was moved to the section adjacent to the centre in the way in which light overlapped the previous section by half the diameter of the exit window. Next the section on the other side of the centre was irradiated in the same way. The irradiation procedure was repeated on the other side of the sample. The sample was placed into the cabinet where the temperature of $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ was maintained. After 15 minutes the samples were removed from the mould and gently abraded with the 320 grit abrasive paper. Then they were stored in distilled water at $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ for 24 hours. The three point loading test was carried out with the use of testing machine Lloyd Instruments LR 10K with a constant

h jest wysokością próbki zmierzoną bezpośrednio przed badaniem, w milimetrach

Nieprzezroczystość $C_{0,70}$

Oznaczenie nieprzezroczystości $C_{0,70}$ dla wytworzonych kompozytów wykonano przy pomocy spektrofotometru LabScan XE o geometrii 45°/0 z zastosowaniem szczeliny pomiarowej 0,25" w oświetleniu D_{65} i w warunkach obserwacji 10°. Próbki w formie krążków o średnicy 15mm i wysokości 1mm przygotowywano w formie z PTFE umieszczonej na metalowej płytce przykrytej folią poliesterową. Przygotowaną formę napełniano kompozytem i przykrywano drugim arkuszem folii oraz drugą metalową płytką. Całość umieszczano w zacisku, aby usunąć nadmiar materiału. Następnie górną metalową płytkę zastąpiono szkiełkiem nakrywkowym i naświetlano przy użyciu lampy Heliolux II firmy Vivadent. Naświetlanie rozpoczynało się od środka próbki umieszczając okienko wyjściowe źródła światła naprzeciw szklanej płytce. Po czasie ekspozycji przesuwano okienko wzdłuż obwodu próbki o pół średnicy dopóki cała próbka nie została naświetlona. Drugą stronę próbki naświetlano w taki sam sposób jak pierwszą. Niezwłocznie po zakończeniu ekspozycji formę wraz z próbką przenoszono do suszarki utrzymującej temperaturę (37±1)°C. Po upływie 15 minut próbki wyjmowano z formy, wkładano do wody destylowanej i kondycjonowano w (37±1)°C przez 7 dni.

Nieprzezroczystość $C_{0,70}$ obliczono z równania:

$$C_{0,70} = \frac{R_B}{R_{0,70}}$$

w którym:

R_B - współczynnik odbicia na czarnym tle

$R_{0,70}$ - współczynnik odbicia na białym tle o współczynniku odbicia 70%

Wyniki badań

Wytrzymałości na zginanie otrzymanych kompozytów przy udziale od 45,7%wag. do 66,5%wag. szkła o symbolu K4M oraz przy udziale od 0,0% do 15% wag. krzemionki koloidalnej przedstawia RYS. 1.

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że wprowadzenie mikrowypełniacza jak i nanowypełniacza wywiera istotny wpływ na właściwości mechaniczne kompozytów. Wraz ze wzrostem udziału wagowego mikrowypełniacza można otrzymać kompozyty o wyższej wytrzymałości na zginanie. Wprowadzenie 5,0 % wag. krzemionki koloidalnej wydaje się być optymalne, ponieważ wszystkie kompozyty z takim jej udziałem niezależnie od ilości szkła posiadają najwyższą wytrzymałość na zginanie. Większa niż 5,0 % wag. ilość krzemionki koloidalnej powoduje obniżenie wytrzymałości na zginanie kompozytów prawdopodobnie z powodu powstawania aglomeratów.

Najwyższą wytrzymałość na zginanie (104,5 MPa) zanotowano dla kompozytu z udziałem 66,5% szkła i 5,0 % wag. krzemionki koloidalnej, co znacznie przekracza ustanowione odpowiednią normą wymaganie (80 MPa) dla kompozytów odpowiednich do odbudowy ubytków na powierzchni zwarciowej. To oznacza, że otrzymane kompozyty mogą być stosowane w warunkach ekstremalnych.

Oznaczone wartości nieprzezroczystości $C_{0,70}$ opracowanych kompozytów przedstawia TABELA 2.

Z przedstawionych danych wynika, że wartość współczynnika nieprzezroczystości $C_{0,70}$ zależy od udziału wypełniaczy. Uzyskane wartości dla kompozytów o maksymalnej zawartości wypełniaczy są porównywalne z wartościami w zakresie od 0,704 do 0,766 dla cementów szkło-jono-

crosshead speed of 0,5 mm/min.

The flexural strength σ was calculated in megapascals, from the following equation:

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

where:

F is the maximum load applied to the sample, in newtons;

l is the distance between the supports, in millimetres;

b is the width of the sample measured prior to testing, in millimetres;

h is the height of the sample measured prior to testing, in millimetres.

Opacity $C_{0,70}$

The opacity test was carried out for fabricated composite materials using the photometric instrument LabScan XE with geometry 45°/0 and measuring gap 0,25" with lighting D_{65} and observation conditions 10°. The samples in the shape of roundels of diameter of 15 mm and height of 1 mm were fabricated in the PTFE mould positioned on the metal plate covered by a polyester film. The composite material was placed into the mould and covered with the second piece of polyester film and with the second metal plate. Sample was pressured in order to remove the excess of the material. One of the metal plates was replaced with a glass slide and cured using the blue light lamp Heliolux II (Vivadent). The irradiation started at the centre of the sample. The exit window of the source light was placed against the glass plate. After the recommended exposure time the exit window of lamp was moved to the next section overlapping the previous section by half the diameter of the exit window. The second side of the specimen was irradiated in the same way as the first side.

Immediately after irradiation the mould with specimen was placed into the cabinet where the temperature of (37±1)°C was maintained. After 15 minutes the sample was removed from the mould and stored in distilled water at (37±1)°C for 7 days.

The opacity $C_{0,70}$ was calculated, from the equation:

$$C_{0,70} = \frac{R_B}{R_{0,70}}$$

where:

R_B - the reflectance of the black background

$R_{0,70}$ - the reflectance of the white background with the reflectance 70%

Results

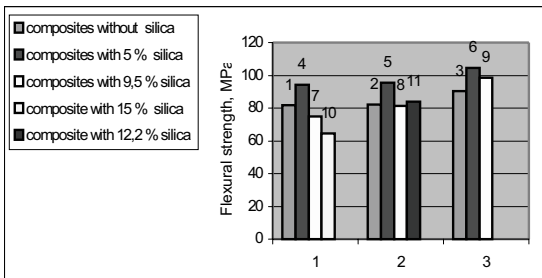
The flexural strength of the obtained composites containing from 45,7wt% to 66,5wt% glass with symbol K4M and from 0,0wt% to 15,0wt% colloidal silica is shown on FIG.1.

On the base of our studies it is possible to ascertain that the addition of microfiller and nanofiller improves mechanical properties of composites. With the increase of microfiller weight fraction composites with higher flexural strength can be obtained. Addition of 5,0wt% of colloidal silica seems to be optimal because all the composites samples containing it, independently from the amount of glass applied, had the highest flexural strength. But the proportion of more than 5,0wt% colloidal silica reduced the flexural strength of composites probably due to the formation of agglomerates.

The extreme flexural strength (104,5 MPa) was noted for composite with fraction of 66,5wt% glass and 5,0wt% colloidal silica, that considerably exceed the established

Ilość szkła, [%wag] Weight fraction of glass, [wt%]	Ilość krzemionki, [%wag] Weight fraction of silica, [wt%]	Nieprzezroczystość $C_{0,70}$ Opacity $C_{0,70}$
-	-	0,01
45,7	-	0,520
45,7	9,5	0,640
45,5	15,0	0,682
58,9	-	0,636
58,9	9,5	0,723
58,9	12,2	0,725
66,5	-	0,671
66,5	5,0	0,743

TABELA 2. Współczynniki nieprzezroczystości $C_{0,70}$ opracowanych kompozytów.
TABLE 2. The opacity coefficient $C_{0,70}$ of obtained composites.



RYS. 1. Wytrzymałość na zginanie kompozytów przy różnej ilości wypełniaczy.
FIG. 1. The flexural strength of composites containing different amounts of fillers.

merowych GJW Chemadent. Z tego też punktu widzenia można wyciągnąć wniosek, że optymalny udział makro- i mikrowypełniaczy nie powinien przekroczyć 71,5% wag.

Najniższy współczynnik nieprzezroczystości $C_{0,70}$ zanotowano dla próbki zawierającej 45,7% wag. szkła, podczas gdy najwyższa wartość została oznaczona dla próbek zawierających 66,5% wag szkła i 5,0 % wag. krzemionki koloidalnej.

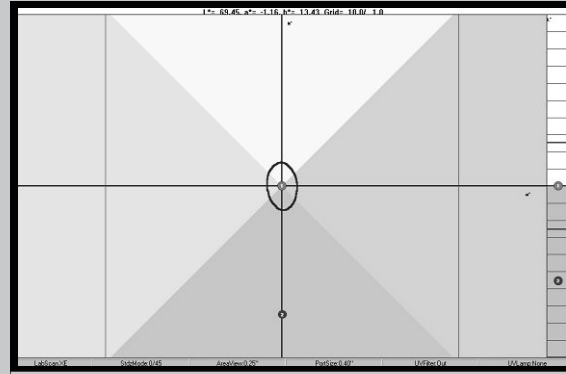
Próbka o najwyższym współczynniku nieprzezroczystości $C_{0,70}$ wykazała ciemniejszą barwę w porównaniu z próbką o najniższym współczynniku $C_{0,70}$ co należałoby brać pod uwagę przy opracowywaniu kolornika materiałów kompozytowych wg skali Vita.

Wnioski

1. Przez optymalizację wagowego udziału mikro- i nanowypełniaczy uzyskano kompozyty posiadające wysoką wytrzymałość na zginanie. Dlatego mogą być stosowane jako stomatologiczne materiały odpowiednie do odbudowy ubytków zębów położonych na powierzchni zwarciowej.
2. Wzrost udziału wagowego wypełniaczy w kompozytach wpływa na podwyższanie ich współczynnika nieprzezroczystości $C_{0,70}$.
3. Kompozyt o optymalnych właściwościach takich jak wytrzymałość na zginanie jak i nieprzezroczystość powinien zawierać maksymalnie 66,5 % wag. mikrowypełniacza i 5,0 % wag. nanowypełniacza.
4. Współczynnik nieprzezroczystości $C_{0,70}$ koreluje z barwą kompozytu w układzie $L^*a^*b^*$.

Podziękowania

Badania finansowane przez Ministerstwo Nauki i Informatyzacji w ramach 21/PBZ KBN 082/T08 2002



RYS. 2. Położenie kompozytów o najniższym i najwyższym współczynniku $C_{0,70}$ w układzie $L^*a^*b^*$ (próbka 1- $C_{0,70}$ =0,520; próbka 2- $C_{0,70}$ =0,743).
FIG. 2. The position of composites with lowest and highest values of opacity coefficient $C_{0,70}$ in the $L^*a^*b^*$ system (Sample 1- $C_{0,70}$ =0,520; Sample 2- $C_{0,70}$ =0,743).

norm requirement (80 MPa) for composites suitable for the restoration of occlusal surfaces. It means that the obtained composite could be used in extreme conditions.

The determined values of opacity $C_{0,70}$ of obtained composites are show in the TABLE 2.

The results show that the value of opacity coefficient $C_{0,70}$ depends on the fraction of fillers. The obtained values of composites with the maximal amount of fillers are comparable with the values ranging from 0,704 to 0,766 obtained for the glass-ionomer cements GJW Chemadent.

At that point it is possible to conclude that the optimal amount of micro- and nanofiller can not be higher than 71,5%wt.

The lowest value of opacity coefficient $C_{0,70}$ was noted for samples that contained 45,7%wt. glass, whereas the highest value was noted for the samples containing 66,5%wt. glass and 5,0%wt. colloidal silica.

The sample with the highest value of the opacity coefficient $C_{0,70}$ demonstrated a darker colour in comparison with the sample which has the lowest opacity coefficient $C_{0,70}$. Elaboration of the colour scale of composite materials in accordance with the Vita scale should be taken in consideration.

Conclusions

1. By optimization of the weight fraction of micro- and nanofiller, composite materials of high flexural strength were obtained. Therefore, they can be applied as restorative dental materials suitable for restorations of cavities in the teeth involving occlusal surface.
2. The weight fraction of fillers in composite materials influences on the material's opacity coefficient $C_{0,70}$.
3. The composite material with optimal properties such as flexural strength and opacity should consist of maximum 66,5wt% of microfiller and 5,0wt% of nanofiller.
4. The opacity coefficient $C_{0,70}$ correlates with colour of the composite in $L^*a^*b^*$ system.

Acknowledgements

This research was supported by Ministry of Scientific Research and Information Technology (21/PBZ KBN 082/T08 2002).