

zakresie od 50N do 250N dało zniszczenie po 16 cyklach. Zaobserwowano zniszczenie w części siecznej przebiegające aż do strefy przyszyjkowej lewej w płaszczyźnie na kierunku głównym ścinania oraz liczne spękania ceramiki po stronie prawej przyszyjkowej.

## Wnioski

Badania potwierdziły przewidywania zagrożenia zniszczeniem korony stomatologicznej w strefach siecznej i przyszyjkowej narażonej na naprężenia ścinające oraz spękania ceramiki w strefie przyszyjkowej narażonej na naprężenia rozciągające.

In the compression test the crown was damaged with the force of 350N, and the low-changing fatigue within the range from 50N to 250N resulted in the damage after 16 cycles. The damage of the secant section was observed as far as the cervix part in the surface in the direction towards the main cutting, together with numerous cracks of the ceramic on the right cervix side.

## Conclusions

The examination has confirmed the forecast hazards of damaging a dental crown in the secant and cervix zones exposed to cutting stresses as well as cracking of ceramics in the cervix zone exposed to tensile stresses.

## Piśmiennictwo

[1] Kierklo A.: The concept of resistance analysis in tooth tissues and fillings in selected clinical cases with numerical methods. A postdoctoral thesis. Medical Academy in Białystok, Institute of Conservative Stomatology, 2002.

## References

[2] Dobosz A., Panek H., Dobosz K.: The application of methods of finite elements for the analysis of stresses in hard tooth tissues. Dental and Medical Problems, no. 42, 4, 2005 [http://www.stom.am.wroc.pl/dmp/].

## CHARAKTERYSTYKA POWIERZCHNI KOMPOZYTÓW CERAMICZNO-POLIMEROWYCH W ŚRODOWISKACH WODNYCH O RÓŻNYCH pH

JOANNA SIEJKA – KULCZYK, MAŁGORZATA LEWANDOWSKA,  
KRZYSZTOF JAN KURZYDŁOWSKI  
(JSIEJKA@INMAT.PW.EDU.PL)

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

[Inżynieria Biomateriałów, 58-60, (2006), 194-197]

## Wprowadzenie

Jednymi z najpopularniejszych materiałów, stosowanych obecnie na stałe wypełnienia stomatologiczne są kompozyty ceramiczno – polimerowe. Zastępują one amalgamat, ze względu na toksyczność rtęci. Ważnym aspektem eksploatacyjnym wypełnień stomatologicznych jest ich trwałość w środowisku jamy ustnej.

Jako osnowę kompozytów stosowanych na wypełnienia stomatologiczne powszechnie stosuje się mieszaninę żywicy bis – GMA i TEGDMA. Prowadzone są badania wpływu środowiska na właściwości materiałów wypełnieniowych. Określono wpływ kwasów organicznych na twardość mieszaniny monomerów bis – GMA i TEGDMA. Zastosowano środowiska 100 % kwasu octowego oraz 100 % kwasu propionowego. Stwierdzono, że wymienione środowiska zmiękczyły badane polimery [1]. Hosoda i inni [2] prowadzili prace nad wpływem środowiska alkalicznego na kompozyty dentystryczne. Próbkę zanurzano na 1 tydzień w 0,1M NaOH o temperaturze 60°C. Autorzy stwierdzili, że środowisko alkaliczne i pierwiastki alkaliczne w wypełniaczu (np. Ba), przyspieszają degradację kompozytów w wyniku rozpuszczania żywicy [2]. Badania strukturalne wykazały tworzenie pęknięć pomiędzy żywicą a wypełniaczem [3]. Żywica rozpuszczała się a cząstki wypełniaczy wypadały.

## SURFACE CHARACTERIZATION OF THE DENTAL CERAMIC – POLYMER COMPOSITES AFTER AN EXPOSURE TO WATER ENVIRONMENTS WITH VARIOUS pH

JOANNA SIEJKA – KULCZYK, MAŁGORZATA LEWANDOWSKA,  
KRZYSZTOF JAN KURZYDŁOWSKI  
(JSIEJKA@INMAT.PW.EDU.PL)

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

[Engineering of Biomaterials, 58-60, (2006), 194-197]

## Introduction

The most popular materials currently used for dental fillings are ceramic – polymer composites, which increasingly replace amalgam due to the possible toxicity of mercury and the unpleasant dark color. Resin composites are promising materials, but have some disadvantages. These are: lower than for amalgams mechanical parameters and significant polymerization shrinkage. Very important for dental fillings is their durability in oral cavity environment.

As a matrix of these composites the mixture of acrylic resins: bis – GMA and TEGDMA was used. The influence of environments with various pH on resin composites has been a subject of several investigations [1,2]. Asmussen investigated the effect of organic acids on the mixture of bis – GMA and TEGDMA resins. It was claimed that these acids led to a significant softening at the tested polymers [1]. Hosoda et al. investigated the durability of dental composites under alkaline conditions [2]. The specimens were immersed in 0,1 NaOH solution with the temperature of 60°C for one week. It was found that both alkaline environment and alkaline earth elements in filler particles (e. g. Ba) accelerate degradation of the composite due to resin exfoliation. Structural changes in the surface of the resin composite were also spotted.

Zaobserwowano także spęszczanie fazy organicznej. Celem badań była charakterystyka powierzchni kompozytów ceramika – polimer stosowanych jako stałe wypełnienia stomatologiczne na skutek ekspozycji w środowiskach wodnych o różnych pH.

## Metodyka badań

Do badań wykorzystano materiały wytworzone na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej we współpracy z Wydziałem Chemicznym Politechniki Warszawskiej, Instytutem Szkła i Ceramiki w Warszawie oraz Wydziałem Mechanicznym Politechniki Białostockiej. Osnowę kompozytów stanowiła żywica bis – GMA (% wag.: bis–GMA – 58, 81, TEGDMA – 40,49, fotoinicjator – 0,16, aktywnator – 0,49, inhibitor – 0,05). Na fazę ceramiczną składały się mikro – wypełniacz ( $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$  BaO–SrO–ZnO– $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-F}$ ) o średniej wielkości cząstek  $\sim 5 \mu\text{m}$  oraz nanokrzemionka o średniej wielkości cząstek 40 nm. Udział objętościowy wypełniacza stanowił 60%. Wytworzono mikrokompozyt o zawartości 60 % mikro wypełniacza oraz nanokompozyt (50% mikrowypełniacza + 10% nanowypełniacza). Fazę ceramiczną poddano obróbce powierzchniowej, zwanej silanizacją. Miała ona na celu poprawę połączenia wypełniacza z osnową. Próbkę kompozytów szlifowano na papierach o różnej gradacji (180–1200) i polerowano na paście diamentowej, w celu uzyskania możliwie gładkiej powierzchni.

Próbki przetrzymywano w roztworach wodnych 0,1M NaOH (pH=13), 0,1M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (pH=3) oraz wodzie destylowanej (pH=7) przez 15 h, 80 h, 160 h. Następnie przeprowadzono obserwacje badanych materiałów za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego i porównywano je ze stanem wyjściowym. Do ilościowej charakteryzacji zmian powierzchni wykorzystano pomiar chropowatości metodą bezpośredniego kontaktu na profilografometrze firmy Mahr. Z pomiarów chropowatości wyznaczono wartości parametru  $R_a$ , definiowanego jako średnie arytmetyczne odchylenie profilu od linii średniej. Linia średnia jest teoretyczną linią, przy której suma kwadratów odległości wzniesień i zagłębień jest najmniejsza.

Wyznaczono parametr nazwany wzrost chropowatości, stosując zależność:  $W=(R_{a_k}-R_{a_p})\cdot 100/R_{a_p}$ , gdzie:  $R_{a_k}$  – chropowatość w stanie wyjściowym,  $R_{a_p}$  – chropowatość po ekspozycji w roztworach wodnych przez 180 h.

## Wyniki badań

Ekspozycja w środowisku wodnym o różnym pH powoduje zmiany powierzchni kompozytów. Najsilniejszy wpływ na badane kompozyty wywiera kwaśne środowisko. Już po czasie 15 h widać wyraźny ubytek ceramicznego mikro – wypełniacza. Może on następować w wyniku rozpuszczania cząstek wypełniacza lub osnowy polimerowej wokół cząstek i wypadanie cząstek. W celu określenia mechanizmu degradacji kompozytów w środowisku kwaśnym przeprowadzono następujący eksperyment. Tyglicz szota suszono do stałej masy. Do tyglicz odważono po ok. 1 g szkła. Dodano 20 ml 0,1M kwasu octowego i pozostawiono na 16h. Po tym czasie roztwór osadzono, szkło przemyto wodą destylowaną. Tyglicz z osadem suszono do stałej masy. Obliczono, że wagowy ubytek masy wynosi 5,409 %. Stwierdzono zatem, że degradacja następuje w wyniku rozpuszczania cząstek wypełniacza. Zastosowany wypełniacz jest alkaliczny, zatem w środowisku kwaśnym rozpuszcza się. Oznacza to, że przy projektowaniu kompozytów na wypełnienia stomatologiczne należy zwrócić szczególną uwagę na dobór szkła, które powinno charakteryzować się

Crack formation between resin matrix and filler particles, partial dissolution and exfoliation of filler particles and swelling of polymer matrix were observed [3].

The goal of this work was surface changes evaluation of dental ceramic – polymer composites in water environments with various pH.

## Materials and methods

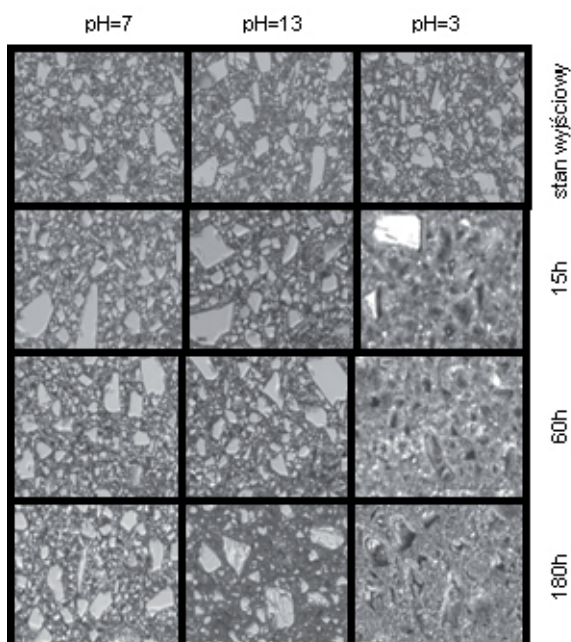
Dental composites were fabricated at the Faculty of Materials Science and Engineering of Warsaw University of Technology (WUT) in cooperation with Faculty of Chemistry (WUT) and the Glass and Ceramics Institute in Warsaw. The mixture of acrylic resins: bis – GMA and TEGDMA was used as the matrix of these composites (percentage by weight: bis–GMA–58, 81, TEGDMA – 40,49, photo-initiator – 0,16, activator – 0,49, inhibitor – 0,05). Ceramic phases were: micro – filler ( $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$  BaO–SrO–ZnO– $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-F}$ ) with an average particle size of  $5 \mu\text{m}$  and nanosilica with an average particle size of 40 nm. Volume fraction of filler was 60%. Two types of composites were fabricated: micro composite containing 60% of microfiller and nanocomposite containing both 50% microfiller and 10% of nanofiller. The fillers were silanized in order to improve their bonding with the polymer matrix.

The composites' specimens were grinded (with abrasive papers 80–1200) and polished (diamond paste) in order to obtain the smoothest possible surface. Such prepared resin composites were exposed to water solutions: 0,1M NaOH (pH=13), 0,1M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (pH=3) and distilled water (pH=7). The exposure times were: 15 h, 60 h and 180 h. The microstructures of materials before and after each time of the exposure were examined using scanning electron microscope. In order to quantify the surface changes, the roughness was measured in direct contact method using profilographometer (Mahr). From the roughness profiles, the parameter  $R_a$  was determined. This parameter is defined as an average deviation of the profile from a mean line or it is the average distance from the profile to a mean line. A mean line is a theoretical line, for which the sum of distance square elevations and hollows is the lowest.

## Result and discussion

Exposure to the water environments with different pH causes surface changes of resin composites (FIG.1). It was found that the acidic environment influences investigated materials the strongest. The loss of ceramic filler particles from the surface can be observed. This can be a result of dissolution of the filler or polymer matrix around the particles. In order to determine the degradation mechanism the following experiment was carried out. Shots crucibles were dried to constant mass. About 1 g of glass powder was put into the each crucibles. Twenty milliliters of 0,1M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  was added. Such prepared samples were left to stand for 16 h. After this time the solution was filtered and the filler was washed by distilled water. Next shots crucibles with sediment were dried to constant mass. It was computed that the loss of weight is 5,409 %. That is why degradation of the composites results from the dissolution of the ceramic particles. Used filler is too alkaline. It means that designing composites for dental permanent fillings ought to give attention to filler selection. The glass with inert pH would be the most adequate. It is an essential problem, because acidic reaction occurs quite often in oral cavity.

Exposure to NaOH solution leads to a dissolution of the resin. Ceramic particles protrude above the resin surface (15 h, 16 h) (FIG.1). It seems that after exposure time of



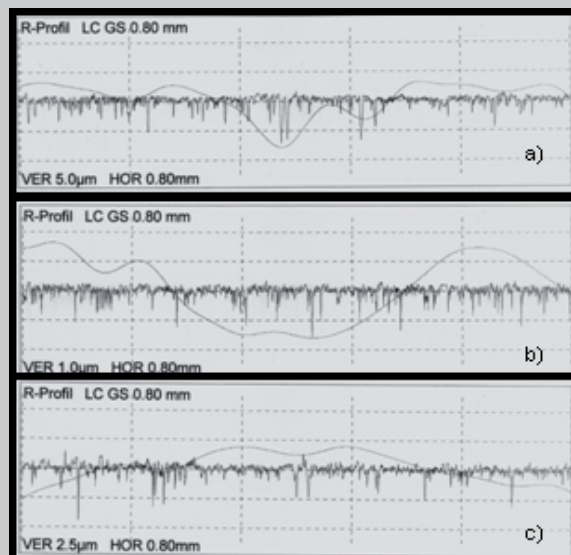
**RYS.1.** Zmiany mikrostruktury mikrokompozytu po ekspozycji w roztworach wodnych o różnym pH.  
**FIG.1.** Surface changes of the microcomposite after exposure to water solution with different pH.

odczynnem zbliżonym do obojętnego. Jest to dość istotny problem, ponieważ kwaśne środowisko ( $\text{pH} = 3$ ) dość często występuje w jamie ustnej.

Ekspozycja w roztworze NaOH powoduje natomiast ubytek żywicy. Cząstki fazy ceramicznej wystają nad powierzchnię (15h, 60h). Wydaje się, że po 180 h ekspozycji w roztworze zasadowym obserwujemy zmniejszenie udziału mikrowypełniacza na badanej powierzchni. Z literatury wiadomo, że w środowisku alkalicznym żywice akrylowe rozpuszczają się [2], co w początkowym stadium sprawia, że mikrowypełniacz wystaje ponad powierzchnię. Po dłuższym czasie ekspozycji następuje ubytek grubszej warstwy żywicy, na skutek czego wypadają cząstki szkieł ceramicznych. Na powierzchni wypełniacza widoczne są pęknięcia. Jednak środowisko o tak wysokim pH jest środowiskiem modelowym.  $\text{pH}=13$  nie występuje w jamie ustnej.

Woda destylowana nie zmienia w sposób widoczny powierzchni badanych materiałów. Mikrostruktura wydaje się niezmienną.

Zmiany powierzchni charakteryzowano w sposób ilościowy mierząc chropowatość. RYS.2 przedstawia przykładowe profile chropowatości powierzchni badanego mikrokompozytu po 180 h ekspozycji w roztworach wodnych. Najwyższe odchylenia występują dla materiału przetrzymywanego w środowisku kwaśnym. Maksymalna wartość bezwzględna piku dochodzi do około  $3 \mu\text{m}$ . Szerokości pików wynoszą od kilku do  $20 \mu\text{m}$ . Wielkości te odpowiadają rozmiarom cząstek wypełniacza ceramicznego. W przypadku środowisk zasadowego oraz wodnego maksymalne wysokości pików są zdecydowanie mniejsze i wynoszą odpowiednio:  $1,67 \mu\text{m}$  oraz  $0,66 \mu\text{m}$ .

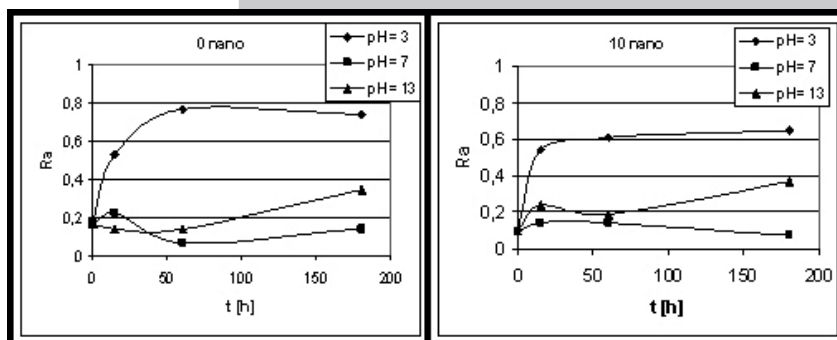


**RYS.2.** Profile chropowatości powierzchni badanych mikrokompozytów po 180 h ekspozycji w roztworach wodnych o: a)  $\text{pH}=3$ , b)  $\text{pH}=7$ , c)  $\text{pH}=13$   
**FIG.2.** Surface roughness profiles of investigated materials after exposure to water solutions: a)  $\text{pH}=3$ , b)  $\text{pH}=7$ , c)  $\text{pH}=13$  (exposure time 180 h).

180 h the reduction of filler content can be observed. It is known [2] that acrylic resins dissolve in a base environment. In the pictures (FIG.1), the partial dissolution of resin can be seen. As a consequence, some filler particles may fall out. Moreover, numerous cracks on the filler particles can be seen. However, the solution with such high pH is only a model environment.  $\text{pH}=13$  does not occur in oral cavity. After exposure in distilled water, the microstructure of the composites remained unchanged.

In order to obtain quantitative description of surface changes roughness was measured. Examples of roughness profiles of micro-composite after 180 exposure time in water solutions are shown on FIG.2. The highest deviation for material exposed to acidic environment can be seen. Maximal absolute value of peaks reaches  $3 \mu\text{m}$ . Width of peaks ranges from several to  $20 \mu\text{m}$ . These values correspond to ceramic filler particles size. In case of alkaline and inert environments maximal heights of the peaks are resolutely lower and amount adequately to  $1,67 \mu\text{m}$  and  $0,66 \mu\text{m}$ . Width of peaks is also lower.

Based on roughness profiles parameter  $R_a$  was determined.



**RYS.3.** Wpływ czasu ekspozycji w roztworach wodnych na parametr  $R_a$   
**FIG.3.** An influence of exposure time to water solutions on  $R_a$  parameter.



Mniejsze są również szerokości pików.

W oparciu o profile chropowatości wyznaczono parametr  $R_a$ . RYS.3 przedstawia wpływ czasu ekspozycji na wartość parametru  $R_a$  dla poszczególnych środowisk.

Zaobserwowano, że chociaż próbki były polerowane w ten sam sposób, nanokompozyt charakteryzuje się dwukrotnie mniejszą chropowatością niż mikrokompozyt. Wartość parametru  $R_a$  zmierzona bezpośrednio po polerowaniu wynosi dla mikrokompozytu  $0,2 \mu\text{m}$ , natomiast dla nanokompozytu  $0,1 \mu\text{m}$ . Oznacza to, że dodatek nanowypełniacza poprawia polerowalność materiałów kompozytowych. Największe zmiany chropowatości zachodzą w roztworze kwaśnym ze względu na zaobserwowane wypadanie cząstek wypełniacza. Woda nie wpływa na zmiany rozwinięcia powierzchni (RYS.2,3). Powierzchnie nanokompozytu charakteryzują się niższą chropowatością.

## Wnioski

1. Dodatek nanokrzemionki poprawia polerowalność materiałów kompozytowych
2. Najsilniejszy wpływ na badane materiały ma wodny roztwór kwasu octowego. W bardzo krótkim czasie powoduje rozpuszczanie fazy ceramicznej
3. Pod wpływem środowiska alkalicznego następuje rozpuszczanie żywicy
4. Wytworzone kompozyty charakteryzują się stabilnością w środowisku neutralnym
5. Należy zaznaczyć, że opisane zmiany powierzchni kompozytów ceramiczno – polimerowych pod wpływem ekspozycji w środowisku kwaśnym i zasadowym będą wpływać na znaczne obniżenie ich trwałości, w szczególności w warunkach tarcia. Uzyskane wyniki stanowią więc podstawę do optymalizacji składu chemicznego i mikrostruktury kompozytów na stałe wypełnienia stomatologiczne.

## Podziękowania

*Praca sfinansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2006 – 2009 jako projekt badawczy rozwojowy R08 027 01.*

FIG.3 shows an influence of the exposure time on value of this parameter for each environment.

Although the samples were polished in the same way, the nano composite is characterized by twice lower roughness than microcomposite. The value of  $R_a$  parameter just after polishing is  $0,2 \mu\text{m}$  for microcomposite and  $0,1 \mu\text{m}$  for nanocomposite. It means that nanofiller addition improves polishing ability of the composites.

The largest roughness changes occur in acidic solution for the sake of the loss of the filler particles. Distilled water does not change surface development. Surfaces of nanocomposites are characterized by lower roughness.

## Conclusions

From the results presented above, following conclusions can be drawn:

1. Addition of nano – silica improves polishing ability.
2. Water solution of the acetic acid has the strongest influence on investigated materials. Environment with low pH causes ceramic phase dissolution in a very short period of time.
3. Alkaline environment results in a resin dissolution.
4. The surface of tested materials does not change significantly in neutral environment. (pH = 7).
5. It should be noted that the surface changes of dental ceramic – polymer composites result in a decrease of their durability, especially in wear conditions. So the obtained results are helpful for the optimization of chemical composition and microstructure of ceramic – polymer composites for dental permanent fillings.

## Acknowledgement

*This work was financially supported by Polish Ministry of Science and Higher Education (Grant No R08 027 01)*

## Piśmiennictwo

- [1] Asmussen E.; Scandinavian Journal of Dental Research (1984) 92, 257–61  
 [2] Hosoda H, Yamada T, Horie K.; Japanese Journal of Conservative Dentistry (1987) 30, 863–82.

## References

- [3] Hosoda H, Yamada T, Inokoshi S; Japanese Journal of Conservative Dentistry (1987) 30, 1251–65.