Mariusz Andrzejczuk[1], Małgorzata Lewandowska[2], Krzysztof J. Kurzydłowski[3]
Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE ŚWIATŁOUTWARDZALNYCH KOMPOZYTÓW ZBROJONYCH MIKRO- I NANOCZĄSTKAMI

Celem pracy było zbadanie wpływu mikro- i nanocząstek ceramicznych na właściwości mechaniczne kompozytów ceramiczno-polimerowych przeznaczonych na stałe wypełnienia stomatologiczne. Średnia wielkość cząstek mikrowypełniacza wynosiła kilka μm, natomiast nanowypełniacza około 40 nm. Określono wpływ ilości wprowadzonego wypełniacza ceramicznego na wytrzymałość na zginanie, moduł Younga, mikrotwardość HV0,2 (rys. 1). Stwierdzono, że wzrost zawartości mikrowypełniacza powoduje wzrost właściwości mechanicznych kompozytów. Zauważono również, że dodatek nanokrzemionki ma pozytywny wpływ na parametry mechaniczne kompozytu, ale tylko wtedy, gdy wprowadzone cząstki nanowypełniacza poddane były wcześniej obróbce powierzchniowej, mającej na celu lepsze połączenie ich z osnową polimerową (rys. 2). Przeprowadzone badania pozwoliły na ustalenie optymalnego udziału nanowypełniacza w kompozycie na poziomie 10÷15%. Dodatek 20% nanokrzemionki spowodował wyraźne pogorszenie właściwości mechanicznych. Było to wynikiem aglomeracji nanocząstek występującej przy większych udziałach nanowypełniacza, co zostało potwierdzone podczas obserwacji przełomów kompozytów przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (rys. 3).

Słowa kluczowe: **kompozyty ceramiczno-polimerowe, wypełnienia stomatologiczne, właściwości mechaniczne**

MECHANICAL PROPERTIES OF LIGHT-CURED COMPOSITES REINFORCED WITH MICRO- AND NANOPARTICLES

The aim of this work was to study the influence of ceramic micro and nanoparticles on the mechanical properties of the composites. A series of ceramic-polymer composites used for permanent fillings was fabricated. Ceramic glass of an average particle size of a few μm and nanosilica of the average particle size of 40 nm were used as the fillers. The influence of the amount of inorganic filler on the mechanical properties such as the flexural strength, Young modulus and microhardness HV0.2 was determined (Fig. 1). It was found that an increase of the volume fraction of the filler leads to a significant improvement of the mechanical properties of the composites. Figure 2 shows the influence of the nanofiller (nanosilica) and its surface treatment on the mechanical properties of the composites that contain both micro and nanofillers. The addition of nanosilica improves the mechanical properties of the composite, but only when the nanoparticles are surface treated. Otherwise, the mechanical properties are drasticaly worsened. The optimum concetration of nanoparticles was estimated at 10÷15%. At 20% of nanosilica, the mechanical properties of the composite are worse than those obtained at smaller amounts of n-SiO_2. This may be due to the fact that at greater n-SiO_2 amounts, the nanoparticles may aglomerate. This suggestion was confirmed by SEM observations of the fracture surface. Figure 3 shows examples of the fracture surfaces of the composite with 60% of glass particles (a, b) and the composite with 40% of glass particles plus 20% of nanosilica (c,d). Further research will be aimed at avoiding the aglomeration of nanoparticles.

Key words: **ceramic-polymer composites, dental fillings, mechanical properties**

WSTĘP

Materiały kompozytowe światłoutwardzalne oparte na osnowie żywicy mają coraz szersze zastosowanie na stałe wypełnienia stomatologiczne. Właściwości mechaniczne kompozytów stomatologicznych zależą w dużym stopniu od typu, wielkości cząstek oraz ilości wprowadzonego wypełniacza. Wiele właściwości mechanicznych, takich jak wytrzymałość na ściskanie, mikrotwardość, wytrzymałość na zginanie czy moduł sprężystości rośnie wraz ze wzrostem udziału wypełniacza w kompozycie [1]. Minimalny udział objętościowy wypełniacza nieorganicznego w kompozycie stosowanym na stałe wypełnienia stomatologiczne powinien wynosić około 60% [2]. Istotną rolę w zapewnieniu dobrych parametrów wytrzymałościowych kompozytu pełni także środek sprzęgający, który daje silne połączenie wypełniacza z żywicą.

Do niedawna wytwarzano kompozyty stomatologiczne zawierające jedynie klasyczny wypełniacz o wielkości cząstek rzędu kilku mikrometrów. Obecnie coraz szerzej stosowane są kompozyty hybrydowe zawierające zarówno mikrowypełniacz, jak również nanowypełniacz. Wypełniacze o wielkości cząstek kilkudziesięciu nanometrów polepszają odporność kompozytów na ścieranie oraz przyczyniają się do zmniejszenia naprężeń powstających podczas polimeryzacji. Wpływ

[1] mgr inż., [2] dr inż., [3] prof. dr hab.

dodatku nanowypełniacza na stopień redukcji naprężeń związanych z procesem polimeryzacji jest uzależniony od tego, czy wprowadzone cząstki będą poddane wcześniej procesowi obróbki powierzchniowej czy też nie [3, 4].

Celem przeprowadzonych badań było pokazanie wpływu udziału mikrowypełniacza na właściwości mechaniczne kompozytu oraz dobranie optymalnego udziału nanowypełniacza w kompozycie hybrydowym. Określono również wpływ obróbki powierzchniowej nanowypełniacza na właściwości wytrzymałościowe kompozytu.

MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

W ramach niniejszej pracy wykonano 13 różnych serii kompozytów na osnowie żywicy światłoutwardzalnej (60% Bis-GMA, 40% TEGDMA wag.). Ich zestawienie podano w tabeli 1. Udział fazy ceramicznej zmieniał się od zera do 60% obj. kompozytu. Jako wypełniacza ceramicznego użyto, wytworzonego w Insty- tucie Szkła i Ceramiki w Warszawie, szkła o składzie chemicznym SiO_2-P_2O_5-Al_2O_3-BaO-SrO-Na_2O oraz krzemionki koloidalnej pochodzącej z firmy Degussa. Średnia wielkość cząstek szkła wynosiła około 5 μm. Cząstki wypełniacza zostały poddane obróbce powierzchniowej w celu polepszenia adhezji pomiędzy osnową polimerową a wypełniaczem ceramicznym. Do obróbki tej użyto metakrylooksypropylotrimetoksysilanu. Wielkość cząstek nanowypełniacza wynosiła około 40 nm. Zastosowano nanokrzemionkę poddaną obróbce powierzchniowej (R709) oraz bez tej obróbki (OX-50).

TABELA 1. **Zestawienie wykonanych typów kompozytów**
TABLE 1. **Composition of model composites**

Materiał	Wypełniacz % obj.	Nanowypełniacz % obj.	Obróbka wypełniacz/ nanowypełniacz
Żywica	0	-	-
1	15	-	+
2	30	-	+
3	45	-	+
4	60	-	+
5	55	5	+/+
6	50	10	+/+
7	45	15	+/+
8	40	20	+/+
9	55	5	+/-
10	50	10	+/-
11	45	15	+/-
12	40	20	+/-

Wytworzenie kompozytu polegało na dodaniu odpowiednich ilości wypełniacza ceramicznego do matrycy polimerowej i ich ręcznym wymieszaniu. Czas mieszania wynosił około 20÷30 minut. Następnie kompozyt umieszczany był w formie wykonanej ze stali nierdzewnej, pokrytej środkiem antyadhezyjnym. Próbka utwardzana była za pomocą lampy halogenowej typu Demetron LC (Kerr). Próbki naświetlano przez 40 s.

W celu scharakteryzowania właściwości mechanicznych wytworzonych kompozytów wykonano próby trójpunktowego zginania oraz pomiary mikrotwardości. Próby trójpunktowego zginania przeprowadzono za pomocą urządzenia wytrzymałościowego Q/Test (MTS). Szybkość przesuwu belki wynosiła 0,75 mm min^{-1}. Do badania wytrzymałości na zginanie wykorzystano próbki prostopadłościenne (długość = 25 mm, wysokość = = 2,0 mm, szerokość = 2,0 mm; rozstaw belek wynosił 20 mm). Przed próbą zginania powierzchnia próbek była szlifowana na papierze ściernym o gradacji 1000. Wytrzymałość na zginanie badanych kompozytów (σ[MPa]) obliczano z równania

$$\sigma = \frac{3Fl}{2bh^2} \tag{1}$$

gdzie:
F - maksymalna siła występująca przy pęknięciu próbki,
l - rozstaw belek podpierających,
b - szerokość próbki,
h - wysokość próbki.

Na podstawie próby zginania wyzanczono także moduł Younga według wzoru

$$E = \frac{l^3 P}{4byh^3} \tag{2}$$

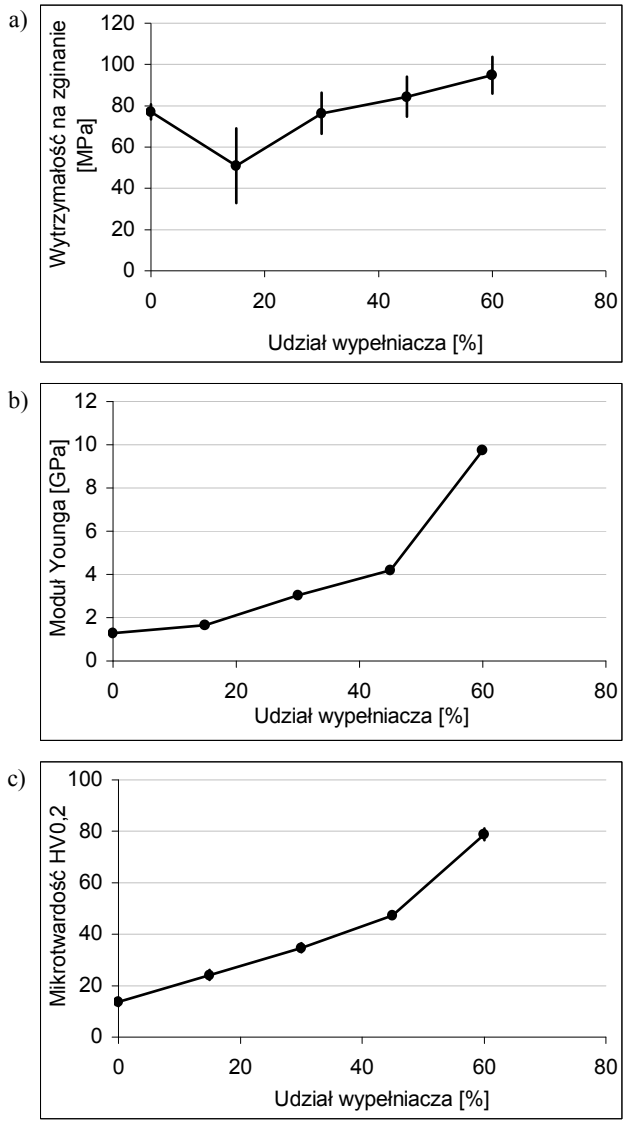
gdzie:
P - siła wyznaczona w dowolnym punkcie na prostoliniowym odcinku krzywej zginania,
y - odkształcenie odpowiadające tej sile.

Mikrotwardość Vickersa badano na mikrotwardościomierzu firmy Zwick przy obciążeniu 200 G. Analizę przełomów kompozytów przeprowadzono, używając do tego celu skaningowego mikroskopu elektronowego.

WYNIKI BADAŃ

Zależność właściwości mechanicznych od ilości wprowadzonego do kompozytu wypełniacza przedstawiono na rysunku 1. Wzrost udziału fazy nieorganicznej w kompozycie powoduje polepszenie wszystkich badanych właściwości wytrzymałościowych. Mikrotwardość HV0,2 kompozytu zawierającego 60% wypełniacza jest ponad 4-krotnie wyższa niż czystej żywicy. Podobny wzrost zaobserwowano w przypadku modułu Younga. Także wytrzymałość na zginanie wzrasta wraz ze wzro-

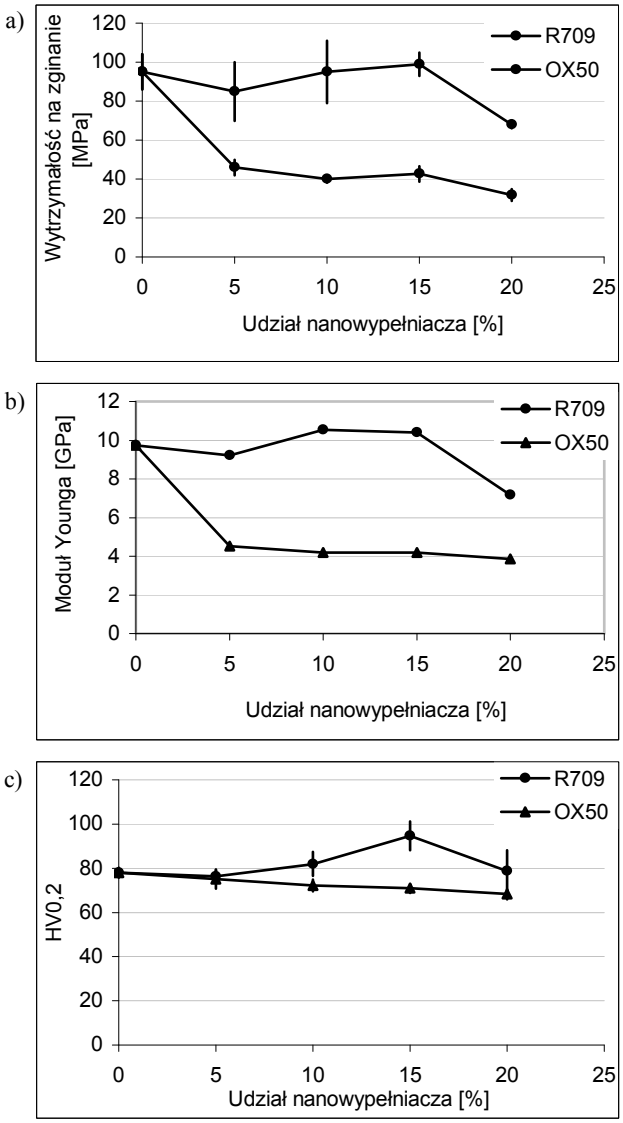
stem udziału cząstek wypełniacza i dla ich zawartości powyżej 50% osiąga wartości powyżej 80 MPa. Oznacza to, że otrzymane kompozyty spełniają wymagania normy ISO 4049 w tym zakresie [5]. Spadek wytrzymałości na zginanie dla kompozytu o niskim udziale mikrowypełniacza w porównaniu do samej żywicy obserwowany był również w pracy [6].



Rys. 1. Zależności właściwości mechanicznych kompozytu w funkcji udziału wypełniacza szklanego: a) wytrzymałość na zginanie, b) moduł Younga, c) mikrotwardość HV0,2

Fig. 1. Influence of the amount of glass filler on mechanical properties of the composites: a) flexural strength, b) Young's modulus, c) microhardness HV0.2

Zastosowanie jako fazy nieorganicznej proszków szkła z dodatkiem nanokrzemionki spowodowało wzrost wszystkich badanych paramterów wytrzymałościowych (rys. 2), jednak tylko w przypadku dodatku nanokrzemionki po obróbce powierzchniowej (R709). W przypadku dodania krzemionki (SiO_2) bez odpowiedniej modyfikacji powierzchni parametry wytrzymałościowe kompozytu znacząco pogorszyły się. Używana w niniejszej pracy żywica miała relatywnie wysoką lepkość, co powodowało, że cząstki bez obróbki powierzchniowej nie były dostatecznie zwilżane. Prowadziło to do powstawania niejednorodności w kompozycie i skutkowało obniżeniem jego parametrów wytrzymałościowych. Zaobserwowano, że właściwości mechaniczne wyraźnie pogarszają się, gdy udział



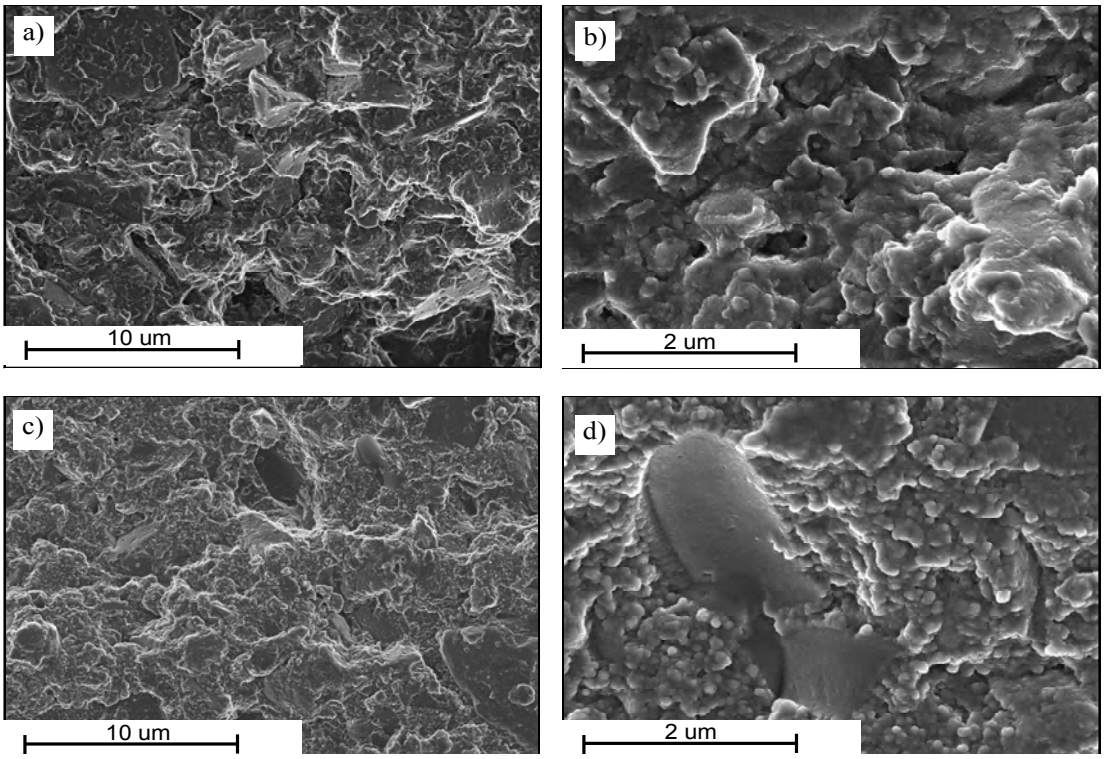
Rys. 2. Zależności właściwości mechanicznych kompozytu od udziału nanowypełniacza (R709 i OX50): a) wytrzymałość na zginanie, b) moduł Younga, c) mikrotwardość HV0,2

Fig. 2. Influence of the amount of nanofiller on mechanical properties of the composites: a) flexural strength, b) Young's modulus, c) microhardness HV0.2

nanowypełniacza przekracza 20%. Spadek ten następuje bez względu na stan powierzchni wprowadzonego nanoproszku i może być spowodowany powstawaniem aglomeratów. Najwyższe wartości wytrzymałości na zginanie, modułu Younga oraz mikrotwardości osiągnięto dla zawartości nanowypełniacza (R709) w kom-

pozycie na poziomie 10÷15% obj. Na postawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że optymalny udział nanowypełniacza wynosi 15%.

Na rysunku 3a, b przedstawiono przełomy kompozytu zawierającego 60% mikrowypełniacza szklanego, natomiast na rysunku 3c, d kompozytu z dodatkiem 20% nanowypełniacza. Na przełomie kompozytu z dodatkiem R709 widać jasne obszary, gdzie tworzą się aglomeraty nanoproszku. Potwierdza to przypuszczenie, że spadek właściwości mechanicznych kompozytu dla zawartości nanowypełniacza 20% jest spowodowany aglomeracją cząstek nanokrzemionki. Celem dalszych prac będzie wyeliminowanie tego zjawiska dla wyższych zawartości nanocząstek.



Rys. 3. a), b) Mikrografie przełomów kompozytu z fazą ceramiczną w postaci szkła - 60% obj.; c), d) Zdjęcia przełomów kompozytu z fazą ceramiczną w postaci szkła - 40% obj. oraz nanokrzemionki R709 - 20% obj., SEM

Fig. 3. SEM micrographs of fracture surfaces: a), b) the composites containing 60% of the glass filler; c), d) the composites containing 40% of the glass filler and 20% of nanosilica R709

PODSUMOWANIE

Badane w ramach niniejszej pracy właściwości mechaniczne (wytrzymałość na zginanie, moduł Younga, HV0,2) kompozytów na stałe wypełnienia stomatologiczne są funkcją ich składu fazowego. Wzrost udziału twardej fazy nieorganicznej skutkuje polepszeniem parametrów wytrzymałościowych kompozytów. Wprowadzenie do takiego kompozytu dodatkowo nanowypełniacza powoduje, że otrzymujemy kompozyt hybrydowy o jeszcze lepszych właściwościach. Wprowadzony nanoproszek musi mieć odpowiednio przygotowaną powierzchnię oraz jego udział w kompozycie powinien wynosić 10÷15% obj. Gorsze właściwości mechaniczne kompozytu zawierającego nanowypełniacz bez obróbki powierzchniowej wynikają z braku połączenia chemicznego wypełniacza oraz żywicy i w związku z tym nieodpowiedniego przenoszenia naprężeń do matrycy polimerowej.

Praca sfinanansowana ze środków KBN jako zadanie badawcze zamawiane (21/PBZ-KBN-082/T08/2002).

LITERATURA

[1] Iwao Ikejima, Rie Nomoto, John F. McCabe, Shear punch strength and flexural strength of model composites with varying filler volume fraction, particle size and silanation, Dental Materials 2003, 19, 206-211.

[2] Wilson N.H.F., Dunne S.M., Gainsford I.D., Current materials and techniques for direct restorations in posterior teeth. Part 2: resin composite systems, International Dentistry Journal 1997, 47, 185-93.

[3] Condon J.R., Ferracane J.L., Reduced polymerization stress through non-bonded nanofiller particles, Biomaterials 2002, 23.

[4] Musanje L., Ferracane J.L., Effects of resin formulation and nanofiller surface treatment on the properties of experimental hybrid resin composite, Biomaterials 2004, 25.

[5] PN-EN ISO 4049:2003 Polimerowe materiały do wypełnień, odbudowy i cementowania.

[6] Arcis R.W., Lopez-Macipe A., Toledano M., Osorio E., Rodriguez-Clemente R., Murtra J., Fanovich M.A., Pascual C.D., Mechanical properties of visible light-cured resins re-

inforced with hydroxyapatite for dental restoration, Dental Materials 2002, 18, 49-57.

Recenzent
Stanisław Błażewicz