



**Mikołaj Szafran\*, Gabriel Rokicki, Monika Biernat, Agnieszka Cwalińska**

Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, Poland

e-mail: \*szafran@ch.pw.edu.pl

Otrzymano (Received) 31.01.2007

## WPŁYW DODATKU ROZGAŁĘZIONYCH ŻYWIC URETANOWO-METAKRYLOWYCH NA WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW CERAMIKA-POLIMER DO ZASTOSOWAŃ STOMATOLOGICZNYCH

Kompozyty ceramiczno-polimerowe są szeroko stosowane w dziedzinie stomatologii, a prace nad optymalizacją ich właściwości nadal trwają. Z danych literaturowych wynika, że poprawę parametrów tych materiałów można osiągnąć, dobierając odpowiednią ilość i skład proszku ceramicznego, a także poprzez dobór odpowiedniej kompozycji monomerów. W artykule zaprezentowano wstępne wyniki badań dotyczących wykorzystania nowej, wielofunkcyjnej żywicy uretanowo-metakrylowej UM1 jako składnika fotoutwardzalnych materiałów kompozytowych. W celu zbadania stopnia konwersji (spektroskopia FTIR), skurczu polimeryzacyjnego i mikrotwardości Vickersa wykonano serie próbek bez wypełniacza oraz z dodatkiem silanizowanej mikro- i nanokrzemionki. Założono stały procent objętościowy wypełniacza, zmieniając czas naświetlania oraz udział dodatku żywicy UM1 w masie polimerowej opartej na konwencjonalnej żywicy na bazie Bis-GMA. Otrzymane wyniki potwierdziły przypuszczenia o zmniejszonej wrażliwości żywicy uretanowo-metakrylowej UM1 na inhibicję tlenową oraz o niższym, od żywic obecnie stosowanych, skurczu polimeryzacyjnym.

**Słowa kluczowe:** kompozyty ceramiczno-polimerowe, żywica uretanowo-metakrylowa, inhibicja tlenowa, skurcz polimeryzacyjny, mikrotwardość

## EFFECT OF BRANCHED URETHANE-METHACRYLIC RESINS ON MECHANICAL PROPERTIES OF CERAMIC-POLYMER COMPOSITES FOR DENTISTRY

Ceramic-polymer composites are widely used as dentistry materials and they have undergone significant development since their advent. However they still have shortcomings limiting their application and need to be improved. This study is a preliminary investigation on the use of a new synthesized urethane-methacrylic resin UM1 as a component of a photocurable composite with low polymerization shrinkage and reduced oxygen inhibition. The results were compared with the properties of a commonly used Bis-GMA-based resin. Experimental samples were prepared from the unfilled resins and by mixing the silane-treated filler with the resins. Volumetric shrinkage and degree of conversion of the unfilled resins were examined by density measurements and FTIR spectroscopy. Filler containing samples were used for the microstructure analysis and microhardness tests. The unfilled UM1 resin showed 3.5 times higher photopolymerization rate than the resin based on Bis-GMA. UM1 consists of the monomers containing four methacrylic groups in a molecule and exhibits a very low polymerization shrinkage of 2.5% which is about 4 times lower than the shrinkage of a conventional Bis-GMA/TEGDMA system. The microhardness results of light-cured composites, containing 60% vol. of micro- and nanofiller, increased within the amount of UM1 in the system. Preliminary results showed that urethane-methacrylic resin (UM1) is a promising material and can be used as an alternative to Bis-GMA, mainly due to a relatively low polymerization shrinkage and low oxygen inhibition.

**Keywords:** ceramic-polymer composites, urethane-methacrylic resin, oxygen inhibition, polymerization shrinkage, microhardness

## WPROWADZENIE

Od momentu wprowadzenia na rynek pierwszych kompozytów ceramiczno-polimerowych do zastosowań stomatologicznych trwają prace nad ich udoskonaleniem. Zwraca się uwagę na osiągnięcie parametrów wytrzymałościowych, dorównujących właściwościom amalgamatów, oraz zapewnienie biogodności materia-

łu z naturalnymi tkankami zęba. Ponadto należy sprostać wciąż rosnącym oczekiwaniom pacjentów odnośnie do estetyki wypełnienia ubytków.

Materiały kompozytowe stosowane w stomatologii łączą w sobie zalety ceramiki i tworzyw polimerowych. Składają się z trzech faz: organicznej osnowy (matry-

cy), nieorganicznego wypełniacza i fazy wiążącej (pre-adhezyjnej). Na parametry kompozytów mają więc wpływ właściwości cząstek proszku ceramicznego, a także budowa chemiczna użytych monomerów [1-6].

Przeważająca ilość kompozytów do zastosowań stomatologicznych bazuje na monomerze metakrylowym Bis-GMA. Poza wieloma zaletami, takimi jak mała lotność, stosunkowo mały skurcz polimeryzacyjny, mały współczynnik dyfuzji i dobra adhezja do twardych tkanek zęba, Bis-GMA posiada również wady: bardzo dużą lepkość, małą konwersję grup winylowych w czasie polimeryzacji oraz podwyższoną chłonność wody. Wady te wynikają z budowy chemicznej tego monomeru, a dokładnie są efektem obecności grup hydroksylowych. Dlatego też najczęściej Bis-GMA stosuje się w połączeniu z monomerami o mniejszej lepkości, tzw. reaktywnymi rozcieńczalnikami (monomerami rozcieńczającymi). Obecnie w tym celu korzysta się z dimetakrylanu glikolu trietylenowego - TEGDMA. Jego dodatek z jednej strony zmniejsza lepkość układu, co prowadzi do zwiększenia konwersji grup winylowych, a z drugiej powoduje wzrost skurczu polimeryzacyjnego, przyczyniając się do wzrostu naprężeń w kompozycie dentystycznym. Naprężenia te sprzyjają powstawaniu mikroszczelin na granicy wypełnienia/zęb, co w rezultacie skutkuje występowaniem wtórnej próchnicy. W literaturze pojawiają się doniesienia o nowych monomerach, odznaczających się porównywalnymi z Bis-GMA parametrami, a często mniejszym o ok. 10% skurczem polimeryzacyjnym [7-10].

Ograniczenia w stosowaniu kompozytów bazujących na żywicy dentystycznej zawierającej Bis-GMA i TEGDMA wiążą się jednak nie tylko z występującym podczas fotopolimeryzacji skurczem, lecz również ze zjawiskiem inhibicji tlenowej. Tlen reaguje gwałtownie z rodnikami umiejscowionymi na atomie węgla (rodniki propagujące, rodniki powstałe z rozpadu inicjatora), z utworzeniem rodników nadtlenkowych, co w rezultacie powoduje znaczne spowolnienie, a nawet całkowite zahamowanie polimeryzacji. Konsekwencją omawianego zjawiska jest obecność lepkiej, niespolimeryzowanej warstwy na powierzchni utwardzanej żywicy. Inhibicja tlenowa warstwy kompozycji dentystycznej stykającej się z zębem jest przyczyną złej adhezji i mniejszej wytrzymałości mechanicznej.

Ze względu na wyżej wymienione problemy coraz częściej opracowuje się nowe materiały charakteryzujące się zmniejszoną wrażliwością na obecność tlenu. Materiałami tymi mogą być związki zawierające ugrupowania uretanowe. Tworzenie się międzycząsteczkowych wiązań wodorowych pomiędzy ugrupowaniami uretanowymi powoduje, że monomery te zachowują się jak związki wielofunkcyjne.

Celem pracy były badania nad wpływem dodatku nowej żywicy uretanowo-metakrylowej UM1 oraz czasu naświetlania na mikrotwardość mieszaniny kompozytowej i konwersję wiązań podwójnych. W zakres

pracy wchodziło też porównanie otrzymanych wartości z parametrami żywicy złożonej z monomerów metakrylowych - Bis-GMA i TEGDMA.

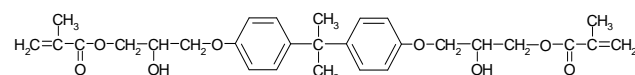
## MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

### Materiały

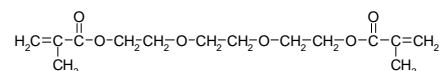
W badaniach użyto proszków ceramicznych składających się z krzemionki. Mikroproszek ceramiczny (99,5% wag. SiO<sub>2</sub>) stosowany w kompozytach został przygotowany w Zakładzie Technologii Nieorganicznej i Ceramiki Wydziału Chemicznego PW. Jego średnia wielkość ziarna wynosiła 5÷10 μm, natomiast gęstość zmierzona metodą piknometryczną (piknometr helowy AccuPyc 1330 firmy Micromeritics USA) wynosiła 2,38 g/cm<sup>3</sup>. Nanowypełniaczem była silanizowana nanokrzemionka R709, DEGUSSA, o średniej wielkości ziarna 40 nm i gęstości równej 2,20 g/cm<sup>3</sup>.

Fazę organiczną stanowiły monomery metakrylowe:

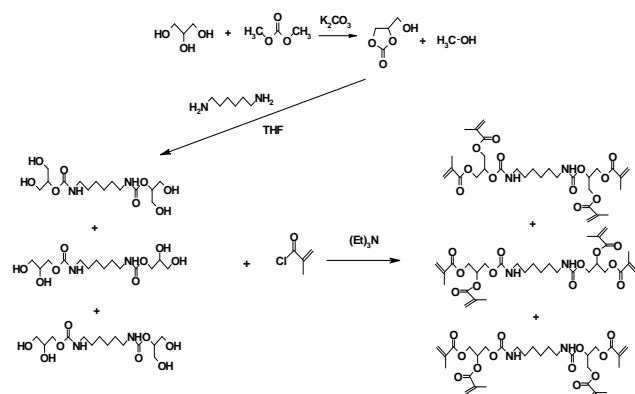
- Bis-GMA - 2,2-bis[p-(2'-hydroksy-3'-metakryloksypropoksy)fenylo]propan, ALDRICH, o wzorze:



- TEGDMA - dimetakrylan glikolu trietylenowego, ALDRICH, o wzorze:



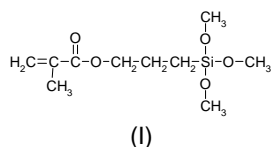
oraz otrzymana w Katedrze Chemii i Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego PW nowa żywica uretanowo-metakrylowa UM1, będąca ciekłą mieszaniną trzech izomerów. Żywica otrzymywana była metodą bezizocyjanianową, polegającą na tworzeniu wiązań uretanowych w reakcji pięciocząłkowych węglanów cyklicznych z aminami alifatycznymi. Do syntezy użyto tanich materiałów wyjściowych, takich jak: glicerol, węglan dimetylu, 1,6-diaminoheksan (rys. 1).



Rys. 1. Schemat syntezy wielofunkcyjnych monomerów uretanowo-metakrylowych

Fig. 1. Synthesis of multifunctional urethane-methacrylic monomers

Aby zwiększyć siłę wiązania fazy organicznej z nieorganiczną, proszek ceramiczny poddawano silanizacji za pomocą  $\gamma$ -metakryloksypropylotrimetoksylsilanu (I) w ilości 1,5% wag. w stosunku do masy proszku ceramicznego, w środowisku toluenu [11]:



Jako fotoinicjator stosowano kamforochinon firmy ALDRICH.

## Metodyka badań

Przygotowano kompozycję żywic Bis-GMA/TEGDMA (59,6:40,4% wag.) oraz żywicy UM1 z 5% wag. dodatku kamforochinonu w stosunku do masy polimeru. Do badań wykorzystano dwa rodzaje kształtek. W pierwszej serii żywicę (bez wypełniacza) nakładano do form, po czym utwardzano ją światłem lampy inicjującej polimeryzację - lampa stomatologiczna MEGALUX o natężeniu światła  $750\pm 900 \text{ mW/cm}^2$  i mocy 75 W. W drugiej serii wykorzystano kształtki z wypełniaczem, który stanowił 60% obj. kompozytu, w tym udział nanokrzemionki wynosił 10% obj. Proszki wprowadzono do kompozycji żywic, w których stosunek wagowy mieszaniny Bis-GMA/TEGDMA do żywicy UM1 wynosił odpowiednio: 100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80, 0:100. Masy mieszano z użyciem łopatki dentystycznej i wykładano do form wykonanych z teflonu, a następnie utwardzano światłem UV. Otrzymano kształtki o średnicy 10 mm i wysokości ok. 2 mm.

Otrzymane kształtki poddano badaniom mikrotwardości metodą statyczną Vickersa. Obciążenie, przy którym wykonywano odciski, wynosiło 200 G, a czas przykładanego obciążenia 10 s. W celu oceny powierzchni przełamów próbek badano mikrostrukturę utwardzonych kształtek przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego typu LEO 1530 z katodą z emisją polową i z kolumną GEMINI. Kształtki kompozytowe zostały uprzednio przełamane i pokryte cienką warstwą węgla przez napylenie w próżni.

Skurcz polimeryzacyjny zastosowanych w badaniach żywic polimerowych oznaczono metodą piknometryczną z różnicy gęstości żywicy przed i po polimeryzacji.

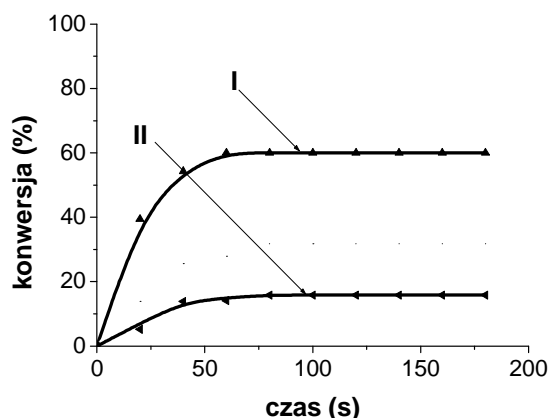
Przeprowadzono również badania kinetyki fotopolimeryzacji otrzymanej żywicy UM1 oraz typowej kompozycji dentystycznej - Bis-GMA/TEGDMA, bez wypełniacza, przy użyciu spektroskopii FTIR.

## WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

Uzyskane podczas badań wyniki potwierdziły nasze oczekiwania względem dobrych właściwości nowej,

syntezowanej żywicy uretanowo-metakrylowej UM1. Skurcz polimeryzacyjny żywicy UM1 wynosił jedynie 2,5%, czyli aż ponad 4 razy mniej w porównaniu do skurczu kompozycji żywic Bis-GMA/TEGDMA, dla której wynosił 10,3%. Jednocześnie kompozyty z udziałem żywicy UM1 wykazują duże wartości mikrotwardości - porównywalne, a nawet lepsze od kompozytów bazujących na typowej żywicy dentystycznej (Bis-GMA/TEGDMA).

Badania spektroskopowe FTIR dowiodły wysokiej konwersji grup metakrylowych nowej żywicy w procesie fotopolimeryzacji w obecności tlenu atmosferycznego. Na rysunku 2 przedstawiono konwersję wiązań podwójnych w czasie dla obu żywic. Konwersja po 100 s naświetlania dla żywicy UM1 jest ok. 3,5 razy większa niż dla tradycyjnej kompozycji dentystycznej. Większy stopień przereagowania wiąże się między innymi z szybszym przebiegiem polimeryzacji, co wskazywałoby na mały wpływ inhibicji tlenowej, która znacznie ten proces spowalnia. Można zatem uznać, że otrzymana żywica uretanowo-metakrylowa UM1 charakteryzuje się większą odpornością na działanie tlenu atmosferycznego aniżeli typowe monomery dimetakrylowe.

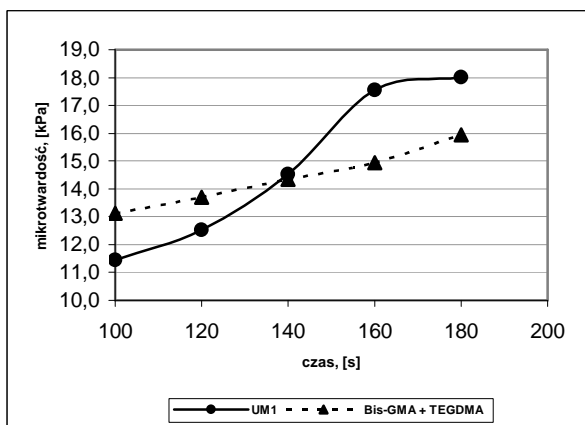


Rys. 2. Konwersja wiązań podwójnych w czasie naświetlania UV: I - żywica uretanowo-metakrylowa UM1, II - kompozycja monomerów Bis-GMA/TEGDMA

Fig. 2. Conversion of double bonds vs. time of exposure: I - urethane-methacrylic resin UM1, II - composition of Bis-GMA/TEGDMA monomers

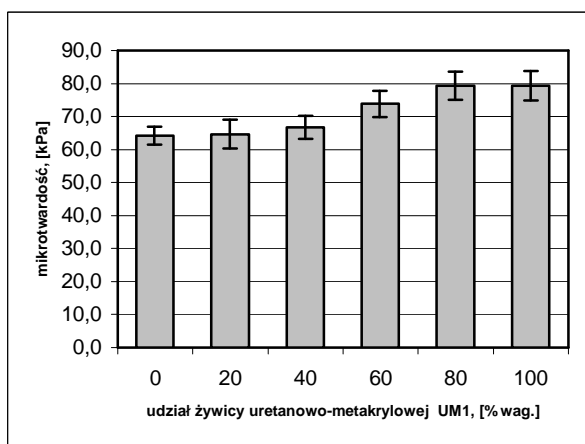
Zbadano również wpływ czasu naświetlania próbek (bez udziału wypełniacza) na mikrotwardość Vickersa stosowanych żywic. W obu przypadkach wydłużenie czasu fotopolimeryzacji prowadziło do wzrostu mikrotwardości. Jak wynika z rysunku 3, wzrost mikrotwardości wraz z czasem naświetlania obserwowany dla kompozycji Bis-GMA/TEGDMA był nieznaczny i łagodniejszy niż w przypadku żywicy UM1. Dla kompozycji Bis-GMA/TEGDMA, dla krótszych czasów utwardzania, mikrotwardość osiąga większe wartości niż dla żywicy UM1, co może być spowodowane większą sztywnością układu ze względu na obecność aromatycznego segmentu dianowego w strukturze Bis-GMA.

Dla czasów powyżej 140 s mikrotwardość żywicy UM1 jest większa niż kompozycji Bis-GMA/TEGDMA, co można tłumaczyć zarówno większą konwersją wiązań podwójnych w żywicy, jak również dużą gęstością usieciowania żywicy zawierającej cztery grupy metakrylowe oraz ugrupowania uretanowe zdolne do tworzenia wiązań wodorowych.



Rys. 3. Wpływ czasu naświetlania na mikrotwardość mieszaniny i monomerów Bis-GMA/TEGDMA oraz nowej żywicy uretanowo-metakrylowej UM1

Fig. 3. Effect of exposure time on microhardness of Bis-GMA/TEGDMA monomers composition and new urethane-methacrylic resin UM1



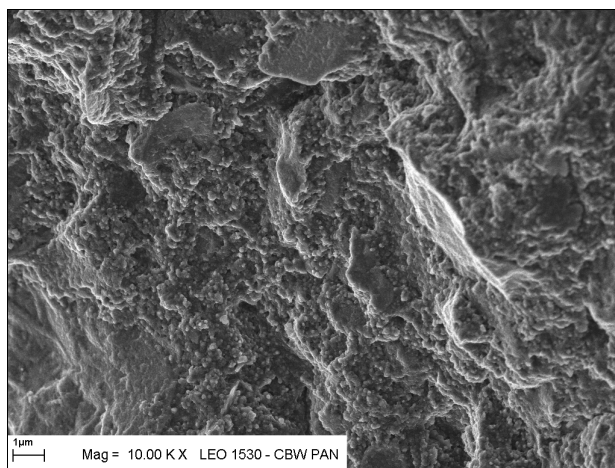
Rys. 4. Wpływ dodatku żywicy uretanowo-metakrylowej UM1 na mikrotwardość kształtek kompozytowych wykonanych z proszku SiO<sub>2</sub> i nanoprozszku R709

Fig. 4. Effect of urethane-methacrylic resin UM1 on microhardness of composite samples made of SiO<sub>2</sub> filler and R709 nanofiller

Do badań nad wpływem dodatku żywicy UM1 na mikrotwardość Vickersa stosowano kształtki zawierające 60% obj. proszku, co według wcześniejszych doniesień zapewniało równomierne rozprószanie wypełniacza w osnowie polimerowej, a tym samym jednorodność mas kompozytowych [12]. Kształtki naświetlano przez 140 s. Jak widać z wyników przedstawionych na rysunku 4, mikrotwardość kompozytów rośnie wraz ze zwiększaniem się udziału żywicy UM1. Dla kształtek kompozytowych zawierających mieszaninę Bis-GMA/

TEGDMA wynosi ona 64,3 kPa, natomiast dla kształtek z udziałem 100% wag. żywicy UM1 wzrasta do 79,4 kPa, czyli o ponad 20%. Związane jest to ze zdolnością tworzenia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych i większą konwersją podwójnych wiązań wynikającą ze zmniejszonej wrażliwości monomeru UM1 na obecność tlenu.

Na rysunku 5 przedstawiono zdjęcie mikrostruktury kształtki kompozytowej wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Na zdjęciu widać, że masa kompozytowa została dobrze ujednorodniona. Prawie niezauważalne są pęcherze powietrza, zaś widoczne są większe ziarna mikroproszku SiO<sub>2</sub> i mniejsze cząstki nanokrzemionki R709 otoczone polimerem.



Rys. 5. Powierzchnia przełomu kształtki kompozytowej wykonanej z proszku SiO<sub>2</sub> zsilanizowanego z 1,5% wag. silanu i nanoprozszku R709 (60% obj.), SEM, pow. 10 000x

Fig. 5. Surface of the composite sample fracture containing SiO<sub>2</sub> filler treated with 1.5% wt. of silane and R709 nanofiller (60% vol.), SEM, magn. 10 000x

## PODSUMOWANIE

Zaprezentowano wstępne wyniki badań nad właściwościami nowej żywicy uretanowo-metakrylowej UM1 i wpływem jej dodatku (do powszechnie używanej mieszaniny monomerów Bis-GMA/TEGDMA) na mikrotwardość kompozytów ceramika-polimer przeznaczonych do zastosowań stomatologicznych. Potwierdzono założenia o zmniejszonej inhibicji tlenowej i wzroście twardości kompozytu, wynikającym z dodatku żywicy UM1. Ponadto jej skurcz polimeryzacyjny jest znacząco mniejszy - jedynie 2,5% w porównaniu do 10,3% dla żywicy Bis-GMA/TEGDMA, co w rezultacie powinno prowadzić do zmniejszenia naprężeń zarówno w strukturze kompozytu, jak również między kompozytem a zębina.

Żywica UM1 wydaje się być obiecującą alternatywą dla Bis-GMA bądź jako jego zamiennik lub jako dodatkowy składnik obecnie stosowanych żywic dentystycznych. Otrzymane wyniki wskazują na celowość dalszych, bardziej szczegółowych badań w tym zakresie.

*Praca częściowo finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (Nr grantu R 0802701) oraz częściowo przez Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej (praca Nr 504G/1020/0587 i 504G/1020/592).*

## LITERATURA

- [1] Sideridou I., Tserki V., Papanastasiou G., Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins, *Biomaterials* 2002, 1819-1829.
- [2] Musanje L., Ferracane J.L., Effects of resin formulation and nanofiller surface treatment on the properties of experimental hybrid resin composite, *Biomaterials* 2004, 4065-4071.
- [3] Pereira S.G., Osorio R., Toledano M., Nunes T.G., Evaluation of two Bis-GMA analogues as potential monomer diluents to improve the mechanical properties of light-cured composite resins, *Dental Materials* 2005, 823-830.
- [4] Malacarne J., Carvalho R.M., de Goes M.F., Svizero N., Pashley D.H., Tay F.R., Yiu C.K., Carrilho M.R. de Oliveira, Water sorption/solubility of dental adhesive resins, *Dental Materials* 2006, 973-980.
- [5] Zandinejad A.A., Atai M., Pahlevan A., The effect of ceramic and porous fillers on the mechanical properties of experimental dental composites, *Dental Materials* 2006, 382-387.
- [6] Ruddell D.E., Maloney M.M., Thompson J.Y., Effect of novel filler particles on the mechanical and wear properties of dental composites, *Dental Materials* 2002, 72-80.
- [7] Sibold N., Madec P.-J., Masson S., Pham T.-N., Synthesis and characterization of (co)polymers containing a phosphate function for use in dental composites, *Polymer* 2002, 7257-7267.
- [8] Atai M., Nekoomanesh M., Hashemi S.A., Amani S., Physical and mechanical properties of an experimental dental composite based on a new monomer, *Dental Materials* 2004, 663-668.
- [9] Lovell L.G., Bowman C.N., Synthesis and characterization of N-isopropyl, N-methacryloxyethyl methacrylamide as a possible dental resin, *Biomaterials* 2001, 535-540.
- [10] Chung C.-M., Kim J.-G., Kim M.-S., Kim K.-M., Kim K.-N., Development of a new photocurable composite resin with reduced curing shrinkage, *Dental Materials* 2002, 174-178.
- [11] Szafran M., Rokicki G., Bobryk E., Szczęśna B., Wpływ modyfikacji powierzchni proszku ceramicznego na właściwości kompozytów ceramiczno-polimerowych o zastosowaniu stomatologicznym, *Kompozyty (Composites)* 2006, 6, 3, 78-82.
- [12] Szafran M., Bobryk E., Szczęśna B., Wpływ dodatku nanowypełniacza na właściwości mechaniczne i trybologiczne kompozytów ceramiczno-polimerowych do zastosowań stomatologicznych, *Kompozyty (Composites)* 2006, 6, 3, 84-87.