



**Mikołaj Szafran<sup>1\*</sup>, Agnieszka Cwalińska<sup>2</sup>, Marek Jałbrzykowski<sup>3</sup>**

<sup>1,2</sup> Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, Poland

<sup>3</sup> Politechnika Białostocka, Wydział Mechaniczny, ul. Wiejska 45C, 15-351 Białystok, Poland

\* Corresponding author. E-mail: [szafran@ch.pw.edu.pl](mailto:szafran@ch.pw.edu.pl)

Otrzymano (Received) 04.02.2008

## WPLÝW DODATKU NOWYCH ROZGAŁĘZIONYCH ŹYWIC URETANOWO-METAKRYLOWYCH NA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE I TRIBOLOGICZNE KOMPOZYTÓW CERAMICZNO-POLIMEROWYCH DO ZASTOSOWAŃ STOMATOLOGICZNYCH

W ramach kontynuacji prac nad optymalizacją właściwości kompozytów ceramiczno-polimerowych, stosowanych jako stomatologiczne wypełnienia stałe, przeprowadzone dotychczas badania (stopień konwersji - spektroskopia FTIR, skurcz polimeryzacyjny, mikrotwardość Vickersa) poszerzono o testy wytrzymałościowe oraz tribologiczne. W artykule przedstawiono wyniki badań dotyczących zastosowania nowej, wielofunkcyjnej żywicy uretanowo-metakrylowej UM1 jako składnika fotoutwardzalnych materiałów kompozytowych. Wykonano serie próbek z dodatkiem silanizowanej mikro- i nanokrzemionki. Wzoruując się na poprzednich badaniach, założono stały procent objętościowy wypełniacza, zmieniając udział dodatku żywicy UM1 w masie polimerowej opartej na konwencjonalnej żywicy na bazie Bis-GMA. Otrzymane wyniki potwierdziły, iż dodatek żywicy uretanowo-metakrylowej UM1 poprawia parametry wytrzymałościowe oraz korzystnie wpływa na charakterystyki tribologiczne kompozytów dentystycznych.

**Słowa kluczowe:** kompozyty ceramiczno-polimerowe, żywica uretanowo-metakrylowa, wytrzymałość na zginanie, współczynnik tarcia

## EFFECT OF NEW BRANCHED URETHANE-METHACRYLIC RESINS ON MECHANICAL AND WEAR PROPERTIES OF CERAMIC-POLYMER COMPOSITES USED IN DENTISTRY

As a follow-up of studies, carried out until now, on developing properties of ceramic-polymer composites used as dentistry materials, research (degree of conversion - by FTIR spectroscopy, polymerization shrinkage, Vickers' microhardness) was extended with strength and tribological tests. This paper presents results on the use of a new synthesized urethane-methacrylic resin UM1, which exhibits a very low polymerization shrinkage of 2.5%, as a component of a photocurable composites. Experimental samples were prepared by mixing silane-treated fillers (60% vol.) with resins. The results of flexural strength proved that an additive of UM1 to resins' composition significantly increases values of this parameter. For example, composite containing 40% wt. of UM1 in organic phase, shows almost 50% higher flexural strength than the one based only on conventional resins. So far, urethane-methacrylic resin UM1 seems to be a promising material and an alternative to methacrylic monomers.

**Keywords:** ceramic-polymer composites, urethane-methacrylic resin, flexural strength, coefficient of friction

### WPROWADZENIE

Wymagania stawiane kompozytom ceramiczno-polimerowym do zastosowań stomatologicznych dotyczą walorów estetycznych, zapewnienia biogodności materiału z naturalnymi tkankami zęba oraz zachowania wysokich parametrów wytrzymałościowych. Właściwości każdego kompozytu są ściśle związane z jego strukturą, parametrami zastosowanych komponentów oraz typem połączenia między nimi. Zatem odpowiednio dobierając rodzaj organicznej osnowy (matrycy), nieorga-

nicznego wypełniacza i fazy wiążącej (preadhezyjnej), możemy wpływać na właściwości użytkowe, w tym m.in. na tribologiczne i wytrzymałościowe, kompozytów dentystycznych.

Obecnie, jako komponenty osnowy polimerowej, najszerzej stosowane są monomery metakrylowe: Bis-GMA w połączeniu z TEGDMA [1]. Ze względu na ograniczenia w ich stosowaniu, takie jak występujący podczas fotopolimeryzacji skurcz czy zjawisko inhibicji

tlenowej, nadal poszukuje się nowych, konkurencyjnych monomerów [2, 3]. Alternatywą mogą być związki zawierające ugrupowania uretanowe. Tworzące się podczas polimeryzacji międzycząsteczkowe wiązania wodorowe (pomiędzy ugrupowaniami uretanowymi) powodują, że monomery te zachowują się jak związki wielofunkcyjne [4-6].

Celem zrealizowanych badań była ocena wpływu dodatku nowej żywicy uretanowo-metakrylowej UM1 (charakteryzującej się ponad 4-krotnie mniejszym skurczem polimeryzacyjnym niż żywica Bis-GMA/TEGDMA) na wytrzymałość na zginanie oraz współczynnik tarcia kształtek kompozytowych.

## MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

### Materiały

W badaniach użyto materiałów wyjściowych, które opisano w pracy [1]. Oceniano tam skurcz polimeryzacyjny, konwersję wiązań podwójnych oraz mikrotwardość.

Fazę nieorganiczną stanowiły proszki ceramiczne oparte na krzemionce oraz szkle barowym K3M5 (tab. 1).

TABELA 1. Charakterystyka użytych proszków krzemionkowych

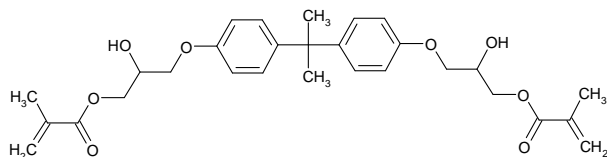
TABLE 1. Characteristic of used silica powders

Symbol	Skład chemiczny	Średnia wielkość ziarna	Gęstość g/cm <sup>3</sup>	Źródło pochodzenia
SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	ok. 5 μm	2,38	ZTNiC Wydziału Chemicznego PW
K3M5	SiO <sub>2</sub> - 50% BaO - 33% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 9% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 8%	ok. 5 μm	2,79	Instytut Szkła, Ceramiki, Mat. Ogn. i Budowlanych Warszawa
R709	SiO <sub>2</sub> silanizowane	40 nm	2,20	DEGUSSA AG

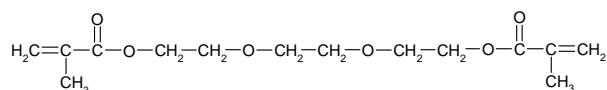
Fazę organiczną stanowiły:

#### 1) monomery metakrylowe

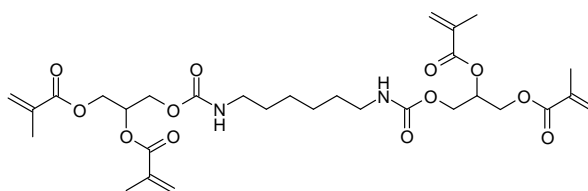
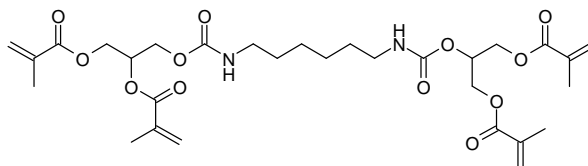
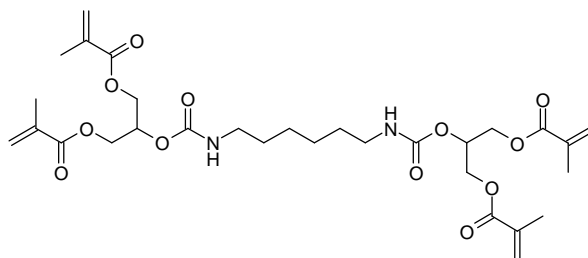
- Bis-GMA - dimetakrylan eteru diglicydowego bisfenolu A [Aldrich] o wzorze:



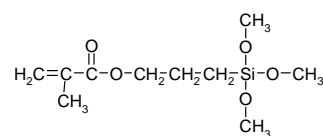
- TEGDMA - dimetakrylan glikolu trietylenowego [Aldrich] o wzorze:



- 2) nowy wielofunkcyjny monomer uretanowo-metakrylowy [4-6] (M = 624,69 g/mol) w postaci trzech izomerów o wzorze:



Aby zwiększyć siłę wiązania fazy organicznej z nieorganiczną, proszek ceramiczny poddawano silinizacji za pomocą  $\gamma$ -metakryloksypropylotrimetoksylanu (I) w ilości 1,5% wag. w stosunku do masy proszku ceramicznego, w środowisku toluenu [7]



(I)

Jako fotoinicjator stosowano kamforochinon firmy ALDRICH.

### Metodyka badań

Do badań przygotowano kompozycję żywicy Bis-GMA/TEGDMA (59,6:40,4% wag.) oraz żywicy UM1 z 5% wag. dodatku kamforochinonu w stosunku do masy polimeru. Do badań wykorzystano kształtki z wypełniaczem, stanowiącym 60% obj. kompozytu, przy czym udział mikrowypełniacza wynosił 50% obj., a nanokrzymionki 10% obj. Kształtki, w których mikrowypełniaczem była krzemionka otrzymywana w Zakładzie Technologii Nieorganicznej i Ceramiki Wydziału Chemicznego PW, oznaczono jako A, natomiast kształtki, w których mikrowypełniaczem było szkło barowe otrzymywane w Instytucie Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych, oznaczono jako B. Proszki wprowadzono do kompozycji żywic, w których stosunek wagowy mieszaniny Bis-GMA/TEGDMA do

żywicy UM1 wynosił odpowiednio: 100:0 (A11 i B11), 80:20 (A21 i B22), 60:40 (A31 i B31), 40:60 (A41 i B41), 20:80 (A52 i B52), 0:100 (A61 i B62). Masy mieszano z użyciem łopatki dentystycznej i wykładano do form wykonanych z teflonu, a następnie utwardzono światłem UV - lampa stomatologiczna MEGALUX o natężeniu światła  $750\div 900 \text{ mW/cm}^2$  i mocy 75 W. Otrzymano kształtki o średnicy  $\Phi = 10 \text{ mm}$  i wysokości  $h = 2 \text{ mm}$  (do badań tribologicznych) oraz kształtki o przekroju prostokątnym  $25 \times 2 \text{ mm}$  oraz wysokość  $h = 2 \text{ mm}$  (do badań wytrzymałości na zginanie).

Otrzymane kształtki poddano badaniom wytrzymałości na zginanie  $\sigma_{zg}$  metodą zginania trójpunktowego na urządzeniu MTS QTest/10 [8]. W celu oceny właściwości tribologicznych próbek przeprowadzono badania ścieralności z udziałem tradycyjnego testera tribologicznego typu trzpień/tarcza. W oparciu o badania pilotażowe [9], na podstawie których ustalono parametry wymuszeń zewnętrznych, oraz po uwzględnieniu wymiarów próbek wybrano następujące parametry badań: uśredniony nacisk jednostkowy  $p = 4 \text{ MPa}$ , czas tarcia  $t = 1 \text{ h}$ , prędkość ślizgania  $v = 0,4 \text{ m/s}$ . Próbki do badań stanowiły zaprojektowane materiały kompozytowe w postaci walców o średnicy  $\Phi = 10 \text{ mm}$  i wysokości  $h = 2 \text{ mm}$ , a jako przeciwpróbkę zastosowano trzpień ze stali NC6 po obróbce cieplnej. Wyniki badań wytrzymałości na zginanie przedstawione w pracy są średnią z 5 pomiarów, natomiast parametry tribologiczne są średnią z 3 pomiarów.

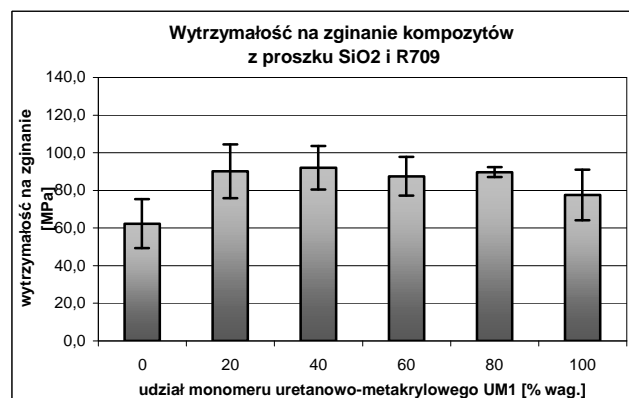
## WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

Otrzymane wyniki potwierdziły wpływ nowej, syntezowanej żywicy uretanowo-metakrylowej UM1 na parametry wytrzymałościowe i tribologiczne kompozytów. Jak wiadomo, parametry te będą zależeć zarówno od zawartości dodatku nowego monomeru UM1, jak również od rodzaju użytego mikrowypełniacza.

Dla badanych kształtek kompozytowych zarówno z dodatkiem mikroproszku  $\text{SiO}_2$ , jak i mikroproszku ze szkła barowego oznaczonego K3M5, najlepsze wyniki wytrzymałości na zginanie otrzymano dla kompozycji zawierających od 20 do 100% wag. monomeru UM1. Przy dodatku zarówno mikroproszku  $\text{SiO}_2$ , jak i szkła barowego najwyższą wytrzymałość wykazuje kompozyt o zawartości 40% wag. tego monomeru - 92,0 MPa z dodatkiem  $\text{SiO}_2$  i 123 MPa z dodatkiem szkła barowego (rys. rys. 1 i 2). Różnice w wartościach wytrzymałości, w porównaniu z kompozytem, w którym osnowę stanowią wyłącznie monomery metakrylowe, możemy tłumaczyć dużą gęstością usieciowania układu (dzięki wielofunkcyjności monomeru UM1, który zawiera cztery grupy metakrylowe, i tworzeniu się wiązań wodorowych przez ugrupowania uretanowe).

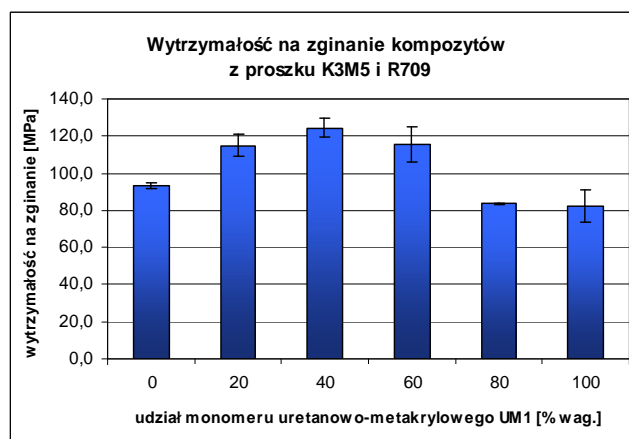
Nie bez znaczenia jest także mały skurcz polimeryzacyjny żywicy UM1, który będzie powodował znacz-

nie mniejsze naprężenia w strukturze kompozytu niż w przypadku mieszaniny Bis-GMA/TEGDMA.



Rys. 1. Wpływ dodatku żywicy uretanowo-metakrylowej UM1 na wytrzymałość na zginanie kształtek kompozytowych wykonanych z proszku  $\text{SiO}_2$  i nanoproszku R709

Fig. 1. Effect of urethane-methacrylic resin UM1 on flexural strength of composite samples made of  $\text{SiO}_2$  filler and R709 nanofiller



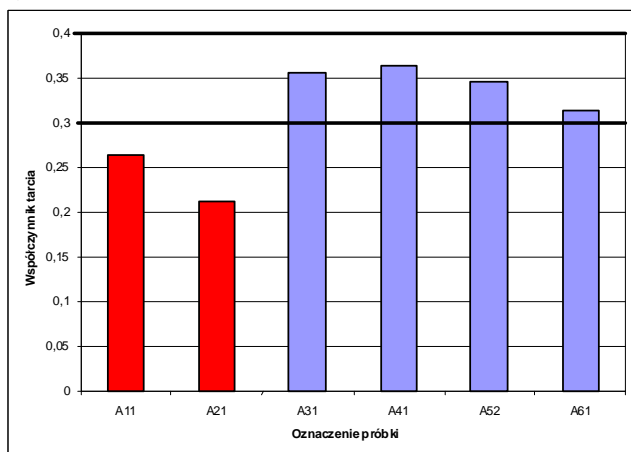
Rys. 2. Wpływ dodatku żywicy uretanowo-metakrylowej UM1 na wytrzymałość na zginanie kształtek kompozytowych wykonanych z proszku K3M5 oraz nanoproszku R709

Fig. 2. Effect of urethane-methacrylic resin UM1 on flexural strength of composite samples made of K3M5 filler and R709 nanofiller

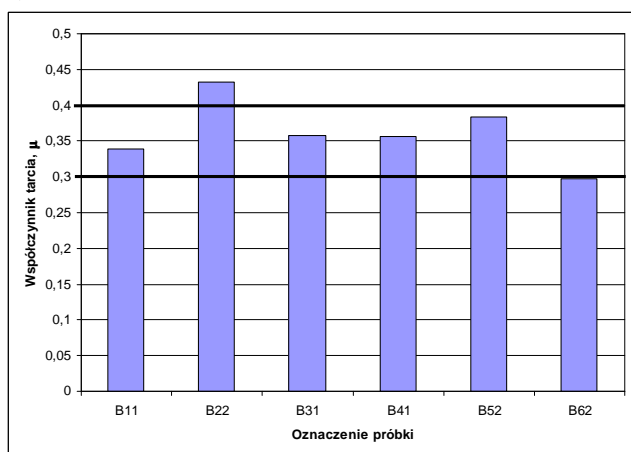
W dalszej części skupiono się na badaniach tribologicznych. Dla kształtek wykonanych z mikro- i nanoproszków  $\text{SiO}_2$  o całkowitej zawartości wypełniacza wynoszącej 60% obj. oraz z dodatkiem monomeru UM1 o zawartości od 40 do 100% wag. współczynnik tarcia przyjmuje wartości z przedziału  $0,3\div 0,4$ . W literaturze fachowej brak jest jednoznacznej informacji odnośnie do tego, jaka powinna być wielkość oporów ruchu dla kompozytów na stałe wypełnienia stomatologiczne. Wiadomo, że zbyt duża wartość oporów ruchu może prowadzić do szybkiego zużycia wypełnienia, zbyt mała z kolei - do mniejszej efektywności w rozdrabnianiu pokarmu. Dla przykładu na rysunku 3 przedstawiono wybrane wyniki badań tribologicznych. Jak widać z zamieszczonych danych (tak jak wspomniano wcześniej), wartości współczynników tarcia zarówno dla próbek

serii A, jak i serii B oscylują w przedziale  $\mu = 0,3 \pm 0,4$ . W przypadku próbek A11 i A21 uzyskane wartości oporów ruchu uznano za mało wiarygodne z uwagi na zniszczenie próbek podczas procesu tarcia. Pozostałe próbki serii A charakteryzują się bardzo zbliżonymi, uśrednionymi wartościami współczynników tarcia, przy czym najniższe opory ruchu zarejestrowano dla próbki A61. W odniesieniu do próbek serii B rozbieżność wyników była nieco większa, szczególnie dla próbek B22 i B62. Należy przy tym zauważyć, że największe wartości współczynnika tarcia zaobserwowano dla próbek B22 i B52. Najkorzystniejszymi zaś charakterystykami tribologicznymi cechowała się próbka B62, czyli próbka, której osnową była nowa żywica UM1. W przypadku pozostałych próbek serii B (B11, B31, B41) uzyskane wartości współczynników tarcia były bardzo zbliżone do wartości współczynników tarcia dla próbek serii A (A31, A41, A52).

a)



b)



Rys. 3. Wybrane wyniki badań tribologicznych przygotowanych próbek: a) seria A (mikrowypełniacz -  $\text{SiO}_2$ ); b) seria B (mikrowypełniacz - szkło barowe K3M5)

Fig. 3. The selected of tribological investigations research the prepared of examples: a) A series ( $\text{SiO}_2$  filler); b) B series (K3M5 filler)

## PODSUMOWANIE

W pracy omówiono wyniki badań dotyczących wpływu nowej żywicy uretanowo-metakrylowej UM1 jako dodatku do powszechnie stosowanej mieszaniny monomerów metakrylowych na właściwości tribologiczne oraz wytrzymałość na zginanie kompozytów ceramika-polimer do zastosowań stomatologicznych. Żywica UM1 poprawia wytrzymałość na zginanie otrzymanych kompozytów (nawet o 50%), a dodatek ten powinien stanowić nie mniej niż 20% wag. Dodatek tej żywicy pozytywnie wpływa też na charakterystyki tribologiczne tego typu kompozytów.

## Podziękowania

Praca częściowo finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (Nr grantu R 0802701) oraz częściowo przez Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej (praca Nr 504G/1020/0687) oraz Wydział Mechaniczny Politechniki Białostockiej praca Nr W/WM/9/07.

## LITERATURA

- [1] Szafran M., Cwalińska A., Rokicki G., Biernat M., Wpływ dodatku rozgałęzionych żywic uretanowo-metakrylowych na właściwości kompozytów ceramika-polimer do zastosowań stomatologicznych, *Kompozyty (Composites)* 2007, 7, 3, 117-121.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] Rokicki G., Biernat M., Szafran M., Cwalińska A., Research on the synthesis and properties of multifunctional urethane-methacrylic monomers for dental compositions, *Engineering of Biomaterials* 2007, 67-68, 9-11.
- [5] Rokicki G., Biernat M., Multifunctional Monomers with Low Oxygen Inhibition, *e-Polymers* 2005.
- [6] Rokicki G., Biernat M., Five-membered Cyclic Carbonates in the Synthesis of Multifunctional Urethane-methacrylates with Low Oxygen Inhibition, *Na Pograniczu Chemii i Biologii*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2006.
- [7] 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.
- [8] Polska Norma PN-EN ISO 4049.
- [9] Szafran M., Bobryk E., Szczęśna B., Jałbrzykowski M., Wpływ dodatku nanowypełniacza na właściwości mechaniczne i tribologiczne kompozytów ceramiczno-polimerowych do zastosowań stomatologicznych, *Kompozyty (Composites)* 2006, 6, 3, 83-87.