



Mikołaj Szafran*, Gabriel Rokicki, Lidia Czerwińska, Ewa Bobryk

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

** Corresponding author. E-mail: szafran@ch.pw.edu.pl*

Otrzymano (Received) 31.01.2008

ZASTOSOWANIE ROZGAŁĘZIONYCH ŻYWIC URETANOWO-METAKRYLOWYCH W KOMPOZYTACH STOMATOLOGICZNYCH

Zaprezentowano wstępne wyniki badań dotyczących wpływu ilości kamforochinonu (fotoinicjator) na przebieg procesu fotopolimeryzacji oraz wpływ zawartości siarczanu baru na właściwości mechaniczne kompozytów przeznaczonych na stałe wypełnienia stomatologiczne. W celu zbadania mikrotrwałości Vickersa, wytrzymałości na zginanie wykonano serię próbek kompozytowych zawierających mikro- i nanokrzemionkę. Wykonano również badanie mikrostruktury powierzchni przelomu kształtek kompozytowych w celu zbadania połączenia ceramika-polimer. Kompozyty ceramiczno-polimerowe są stosowane w stomatologii już od ponad 50 lat. Mimo to zainteresowanie nimi nie maleje. Stomatolodzy wciąż szukają materiałów, które łączyłyby dobre właściwości mechaniczne, zbliżone do amalgamatu z jednoczesną estetyką wypełnienia. Dowiedziono, że lepsze właściwości mechaniczne można uzyskać poprzez zastosowanie zarówno monomerów, zawierających ugrupowania uretanowe, jak również dzięki odpowiedniej ilości i składowi proszku ceramicznego.

Słowa kluczowe: kompozyt stomatologiczne, żywica uretanowo-metakrylowa, kamforochinon, siarczan baru

APPLICATION OF BRANCHED URETHANE-METHACRYLIC RESINS FOR DENTAL COMPOSITES

In this study, the preliminary results of investigations concerning the influence of the amount of camphorquinone (the photoinitiator) on the photopolymerization process and the influence of barium sulphate content on the mechanical properties of the composites for dental applications were presented. In order to examine composites' properties, such as Vicker's microhardness, bending strength the samples containing micro- and nanosilica fillers as well as barium sulfate were prepared. To investigate the ceramics-polymer binding the fractures of the cured composite were analyzed. X-ray the pictures of the samples containing different amounts of BaSO₄ were presented. The higher concentration of BaSO₄, the larger X-ray contrast is visible. It can be noticed that the method of the powder mixing influenced X-ray contrast. Ball milling of the ceramic powder with water (ratio 1:1) leads to more homogeneous composites. The X-ray contrast of the sample with BaSO₄ was compared with the reference sample (80% SiO₂, 20% K3M). It can be seen that the addition of BaSO₄ causes, that the mass has a better X-ray contrast. The investigation of Vicker's microhardness of composites of A series showed that optimal content of BaSO₄ is 10 wt. %. However, considerable influence of the presence of BaSO₄ on bending strength was observed. The bending strength of the composites falls down with the growth of the content of BaSO₄. It was shown that with the increase of the amount of the initiator in the composition, the microhardness and bending strength of the composites rises. However, for higher amount of camphorquinone the color of the composites becomes more yellow.

Keywords: dental composites, urethane-methacrylic resin, camphorquinone, barium sulphate

WPROWADZENIE

Kompozytom ceramiczno-polimerowym przeznaczonym na stałe wypełnienia stomatologiczne stawia się obecnie coraz większe wymagania zarówno pod względem parametrów wytrzymałościowych, przepuszczalności dla promieni rentgenowskich, jak i walorów estetycznych.

Kompozyty stomatologiczne składają się z trzech części: organicznej osnowy, nieorganicznego wypełniacza i fazy preadhezyjnej. W większości przypadków rolę organicznej osnowy spełnia mieszanina monome-

rów Bis-GMA i TEGDMA. Stosowanie takiej kompozycji żywicy wiąże się niestety z występującym podczas fotopolimeryzacji skurczem oraz zjawiskiem inhibicji tlenowej. Aby zapobiec wyżej wymienionym problemom, prowadzi się badania nad syntezą nowych monomerów o zmniejszonym skurczu polimeryzacyjnym i zwiększonej odporności na tzw. inhibicję tlenową. Takimi monomerami są monomery uretanowo-metakrylowe, synteza których została opracowana w Katedrze Chemii i Technologii Polimerów Wydziału

Chemicznego Politechniki Warszawskiej. Monomery takie charakteryzują się ponad 4 razy mniejszym skurczem polimerizacyjnym w stosunku do mieszaniny Bis-GMA/TEGDMA oraz znacznie zwiększoną odpornością na inhibicyjne działanie tlenu w procesie ich polimerizacji [1].

Wypełniaczami kompozytów stomatologicznych przeznaczonych na wypełnienia stałe są najczęściej ziarna mikro- i nanokrzymionki oraz ziarna różnego rodzaju szkła o tzw. dużym kontraście rentgenowskim (np. szkła strontowo-barowe). Stosowane są one także ze względu na ich wysoki współczynnik załamania światła, co ułatwia polimerizację masy kompozytowej. Ostatnio coraz częściej stosuje się nanowypełniacze, ponieważ kompozyty zawierające tego typu nanoproszki charakteryzują się lepszym połyskiem i gładkością powierzchni oraz wyższą wytrzymałością i mniejszą ścieralnością w porównaniu do kompozytów otrzymanych bez ich udziału. Dają się one również dobrze polerować, gdyż nie ma w nich dużych cząstek nieorganicznych ulegających wyrwaniu podczas procesu polerowania kompozytu [2]. Ostatnie doniesienia literaturowe dotyczą zastosowania BaSO_4 jako jednego ze składników wypełniacza nieorganicznego cementów jonomero- wych, zwiększającego kontrast rentgenowski wypełnienia [3].

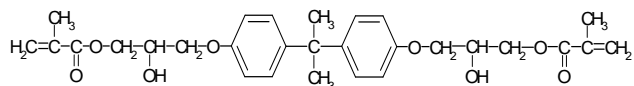
W artykule przedstawiono wyniki badań wpływu zawartości siarczanu baru na kontrast rentgenowski i wybrane właściwości mechaniczne kompozytów (mikrotwardość Vickersa, wytrzymałość na zginanie) oraz wpływu zawartości kamforochinonu (fotoinicjator) na przebieg procesu fotopolimerizacji, a co za tym idzie - na właściwości mechaniczne oraz zabarwienie tych kompozytów.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

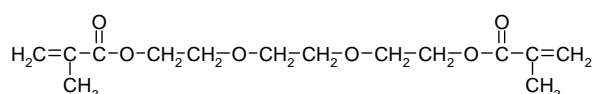
Materialy

Fazę organiczną stanowiły monomery metakrylowe:

- Bis-GMA - dimetakrylan eteru diglicydyowego bisfenolu A, ALDRICH, $d = 1,161 \text{ g/cm}^3$, o następującym wzorze:

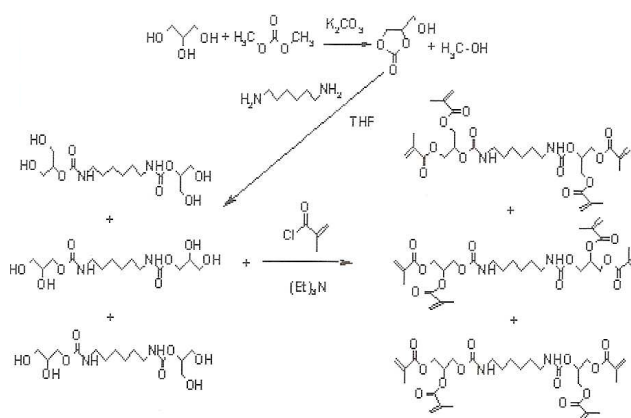


- TEGDMA - dimetakrylan glikolu trietylenowego, ALDRICH, $d = 1,092 \text{ g/cm}^3$; 95%, o następującym wzorze:



- UM1 - żywica uretanowo-metakrylowa, otrzymana w Katedrze Chemii i Technologii Polimerów Wydz. Chemicznego PW.

Nowa żywica UM1 została otrzymana metodą bezizocyjanianową. Do syntezy użyto ogólnie dostępnych materiałów wyjściowych, takich jak: glicerol (POCH), węglan dimetylu (99%, ALDRICH), 1,6-diaminoheksan (98%, ALDRICH). Synteza UM1 przebiega w trzech etapach, co zostało przedstawione na rysunku 1. Do fazy organicznej dodano również fotoinicjatora, którym jest kamforochinon firmy ALDRICH, i aktywatora - metakrylan 2-dyetyloaminoetylenowy, które są odpowiedzialne za prawidłowy przebieg polimerizacji.



Rys. 1. Schemat syntezy wielofunkcyjnych monomerów uretanowo-metakrylowych

Fig. 1. Synthesis of multifunctional urethane-methacrylic monomers

Częścią nieorganiczną w kompozycie była mieszanina mikro- i nanowypełniaczy, stanowiących 60% obj. kompozytu. Mikroproszek ceramiczny składał się z krzemionki, otrzymanej wg metody opracowanej w Zakładzie Technologii Nieorganicznej i Ceramiki Wydziału Chemicznego PW, i BaSO_4 (ALDRICH). Gęstość mikrokrzymionki o średniej wielkości ziarna $5 \mu\text{m}$, zmierzona na piknometrze helowym AccuPyc II 1340, wynosiła $2,70 \text{ g/cm}^3$, a gęstość siarczanu baru wynosiła $4,2015 \text{ g/cm}^3$.

Nanowypełniacz stanowiła silanizowana nanokrzymionka R709, firmy DEGUSSA, o średniej wielkości ziarna 40 nm i gęstości $2,20 \text{ g/cm}^3$.

W celu zapewnienia dobrego połączenia żywicy i wypełniacza zastosowano czynnik wiążący, którym był silan. W związku z tym nieorganiczne proszki ceramiczne poddano procesowi silanizacji za pomocą γ -metakryloksypropylotrimetoksylsilanu w ilości 1,5% wag. w stosunku do całkowitej masy proszku ceramicznego w środowisku toluenu [4].

Metodyka badań

Aby zbadać wpływ nowej żywicy UM1 oraz dodatku nanoproszku, wykonano dwa rodzaje kompozytów: kompozyty oparte na osnowie monomerów Bis-GMA i TEGDMA dostępnych handlowo (seria A) oraz kompozyty, w których osnowę polimerową stanowiło 40% obj. Bis-GMA i TEGDMA i 60% obj. nowego monomeru UM1 (seria B).

Kompozyty serii A

Przygotowano mieszaninę monomerów Bis-GMA i TEGDMA w stosunku wagowym 59,6:40,4 z mikro-wypełniaczami SiO₂ i BaSO₄. Proszki te stanowiły 60% obj. kompozytu, a udział BaSO₄ wynosił 5, 10, i 20% wag. ilości wypełniacza nieorganicznego.

Kompozyty serii B

Przygotowano mieszaninę monomerów Bis-GMA i TEGDMA w stosunku wagowym identycznym jak w kompozytach serii A. Taką mieszaninę monomerów wymieszano z monomerem UM1 w stosunku objętościowym 40:60. W tym przypadku mikrowypełniacz składał się z 80% wag. SiO₂ i 20% wag. BaSO₄. Zarówno krzemionka, jak i siarczan baru mielono wstępnie przez 5 h w młynku agatowym. Tak przygotowany mikroproszek stanowił 50% obj., a nanowypełniacz (nanokrzymionka R709) 10% obj. Proszki te wprowadzono do kompozycji żywic Bis-GMA, TEGDMA, UM1, do których dodawano 0,2, 1, 3 i 5% wag. kamforochinonu w stosunku do monomerów.

Masy mieszano z użyciem łopatki dentystycznej i wypełniano nimi formy wykonane z teflonu, a następnie utwardzono światłem UV za pomocą lampy stomatologicznej MEGALUX przez 140 s.

Formowano dwa rodzaje kształtek: kształtki walcowe o średnicy 10 mm i wysokości ok. 2 mm (kształtki te służyły do pomiaru mikrotwardości) oraz beleczki o wymiarach 2x2x25 mm służące do pomiaru wytrzymałości na zginanie.

Składy otrzymanych kompozytów przedstawiono w tabeli 1 (wypełniacz stanowi 60% obj. kompozytu).

TABELA 1. Składy badanych kompozytów
TABLE 1. Constitution of the studied composites

Skład kompozytu	% wag.						
	A1	A2	A3	B1	B2	B3	B4
BaSO ₄	-	5	20	20	20	20	20
SiO ₂	100	95	80	80	80	80	80
UM1	-	-	-	60	60	60	60
Bis-GMA/TEGDMA	100	100	100	40	40	40	40
kamforochinon*	0,2	0,2	0,2	0,2	1	3	5

(* - ilość w stosunku do całkowitej masy żywicy)

(* - the quantity related to the total mass of the resin)

Otrzymane kształtki walcowe poddano badaniom mikrotwardości metodą statyczną Vickersa. Obciążenie, przy którym wykonywano odciski, wynosiło 200 G, a czas przykładanego obciążenia 15 s. Beleczki poddano badaniom wytrzymałości na zginanie na urządzeniu MTS QTest/10 przy szybkości posuwu trawersy 0,75 mm/min.

Mikrostrukturę utwardzonych kształtek kompozytowych badano przy użyciu skaningowego mikroskopu

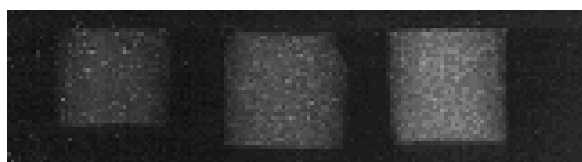
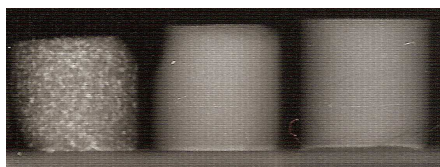
elektronowego typu LEO 1530 z katodą z emisją polową i z kolumną GEMINI. Kształtki zostały uprzednio przełamane i pokryte cienką warstwą węgla przez napylenie w próżni.

Zbadano również kontrast rentgenowski na urządzeniu firmy PROSTYLE INTRA, Planmedica (natężenie 8 mA, napięcie 63 kV, czas naświetlania 0,32 s). Badanie to przeprowadzono dla kompozytów zawierających proszki ceramiczne (SiO₂, BaSO₄), w których zmienną była zawartość BaSO₄: 5, 10, 20% wag., przy czym proszki były mieszane za pomocą łopatki dentystycznej. Dla kształtek zawierających 20% wag. BaSO₄ zbadano również wpływ sposobu mieszania proszków. W tym celu przygotowano kształtki z proszku, który był mieszany na mokro w młynie kulowym przez 1 i 5 h (stosunek wody do proszku wynosił 1:1). Dla porównania przygotowano kształtkę składającą się z 80% wag. SiO₂ i 20% wag. szkła barowo-strontowego K3M, wytworzonego w Instytucie Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych [5].

WYNIKI BADAŃ I Dyskusja Wyników

Na rysunku 2 przedstawiono wynik „prześwietlenia” rentgenowskiego kształtek kompozytowych wykonanych z udziałem BaSO₄ w ilości 5, 10 i 20% wag. masy mikroproszku ceramicznego. Z rysunku widać, że wraz ze wzrastającą ilością BaSO₄ uzyskuje się lepszy kontrast rentgenowski (rys. 2a). Dzieje się tak, ponieważ bar, dzięki swojej dużej masie atomowej, w znacznym stopniu pochłania promienie RTG. Jednak, jak widać z rysunku 2a, mieszanie ręczne łopatką dentystyczną przez 20 min nie pozwala na równomierne rozproszczenie BaSO₄ w kompozycie. Widoczne są wyraźne skupiska siarczanu baru, świadczące o wysokim stopniu aglomeracji ziaren tego związku. Metoda wstępnego mieszania proszków w młynie agatowym na mokro pozwala na większe ujednorodnienie rozmieszczenia siarczanu baru w kompozycie zarówno po 1, jak i po 5 h mieszania (rys. 2b). Na rysunku 1c porównano kontrast rentgenowski kompozytów, w których 20% wag. mikroproszku zastąpiono BaSO₄ lub szkłem strontowo-barowym K3M. Siarczan baru daje znacznie lepszy kontrast rentgenowski w porównaniu do szkła K3M.

Badania mikrotwardości Vickersa kompozytów serii A wykazały, że początkowo wraz ze wzrostem zawartości BaSO₄ mikrotwardość kompozytu nieznacznie rośnie. Parametr ten, przy zawartości 20% wag. tego związku, spada o około 5% (rys. 3). Natomiast jeśli chodzi o wytrzymałość na zginanie, to wraz ze wzrostem zawartości BaSO₄ w kompozycie wytrzymałość na zginanie znacznie spada (rys. 4). Spowodowane jest to prawdopodobnie gorszą zwilżalnością siarczanu baru utwardzonym polimerem w porównaniu do zwilżalności mikroszkli.

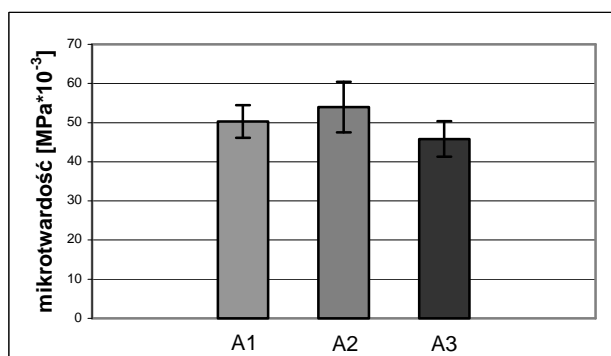
a) 5% BaSO₄ 10% BaSO₄ 20% BaSO₄

b) łopatką dent. 1 h 5 h

c) 20% K3M 20% BaSO₄

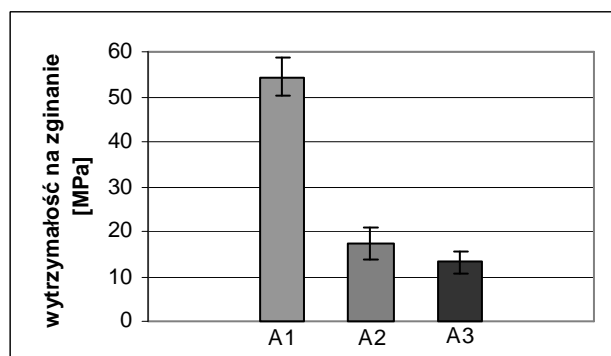
Rys. 2. Zdjęcia rentgenowskie: a) wpływ ilości BaSO₄; b) wpływ metody mieszania wstępnego proszków; c) porównanie kontrastu rentgenowskiego BaSO₄ z K3M

Fig. 2. X-ray pictures: a) the influence of the amount of the BaSO₄; b) the influence of the method of preliminary mixing of the powders; c) the comparison between the X-ray contrast for BaSO₄ and K3M



Rys. 3. Wpływ zawartości BaSO₄ (A1 - 0% wag., A2 - 5% wag. i A3 - 10% wag.) na mikrotwardość Vickersa

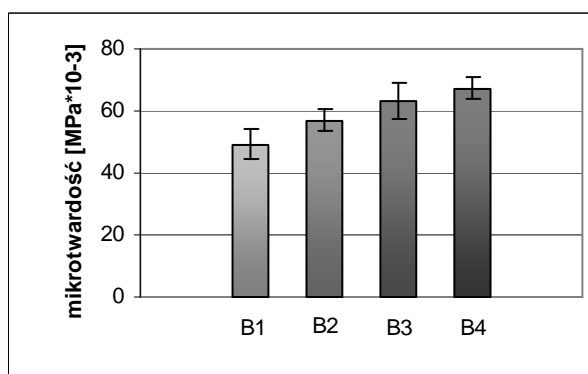
Fig. 3. Influence of BaSO₄ content (A1 - 0 wt. %, A2 - 5 wt. % i A3 - 10 wt. %) on the Vicker's microhardness



Rys. 4. Wpływ zawartości BaSO₄ (A1 - 0% wag., A2 - 5% wag. i A3 - 10% wag.) na wytrzymałość na zginanie

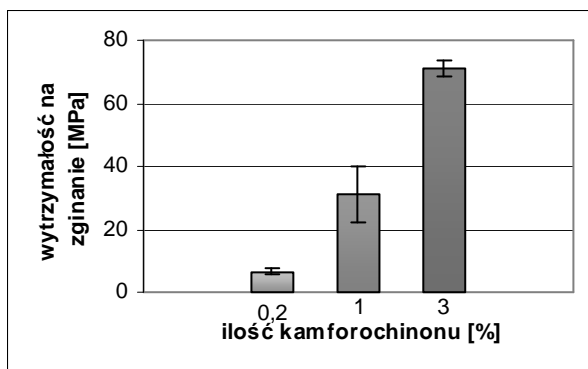
Fig. 4. Influence of BaSO₄ content (A1 - 0 wt. %, A2 - 5 wt. % i A3 - 10 wt. %) on bending strength

Wpływ zawartości kamforochinonu na mikrotwardość i wytrzymałość na zginanie przeprowadzono dla kompozytów serii B, w których 60% obj. Bis-GMA/TEGMA zastąpiono nowym monomerem uretanowo-metakrylowym o znacznie mniejszym skurczu polimerizacyjnym i wykazującego zwiększoną odporność na inhibicję tlenową. Wyniki te przedstawiono na rysunkach 5 i 6. Z rysunków tych widać, że zarówno mikrotwardość, jak i wytrzymałość na zginanie kompozytów zwiększa się wraz ze wzrostem ilości inicjatora polimerizacji (kamforochinonu). Spowodowane jest to większą konwersją wiązań podwójnych i związanym z tym większym stopniem polimerizacji monomerów w kompozycie.



Rys. 5. Wpływ zawartości kamforochinonu (B1 - 0,2% wag., B2 - 1% wag., B3 - 3% wag., B4 - 5% wag.) na mikrotwardość Vickersa

Fig. 5. Influence of the amount of camphorquinone (B1 - 0.2 wt. %, B2 - 1 wt. %, B3 - 3 wt. %, B4 - 5 wt. %) on Vicker's microhardness



Rys. 6. Wpływ ilości kamforochinonu na wytrzymałość na zginanie

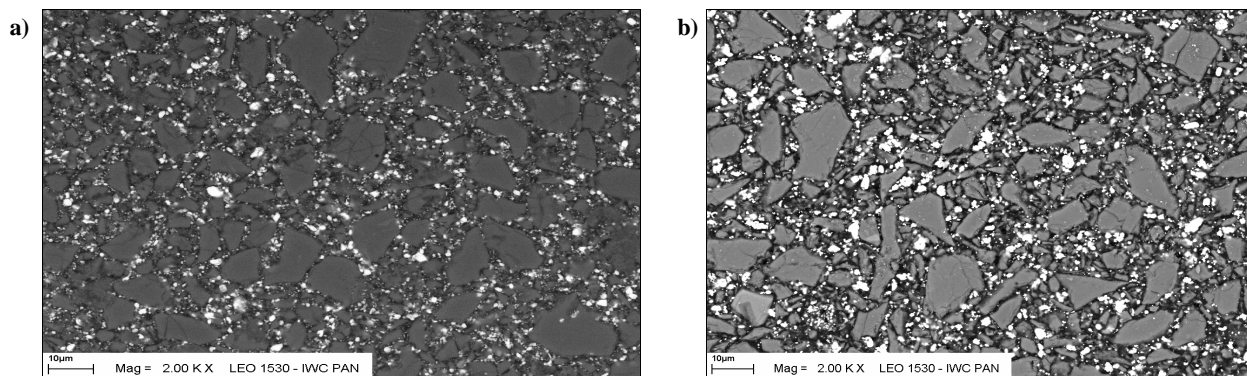
Fig. 6. Influence of the camphorquinone amount on bending strength of the samples

Zbadano także wpływ ilości kamforochinonu na zabarwienie kompozytów, co ma bezpośredni wpływ na estetykę wypełnienia stomatologicznego. Badanie to wykazało, że im większa zawartość kamforochinonu w kompozycie, tym zabarwienie kompozytów staje się bardziej żółte.

Na rysunku 7 przedstawiono zdjęcia mikrostruktury kształtki kompozytowej wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Ze zdjęć tych

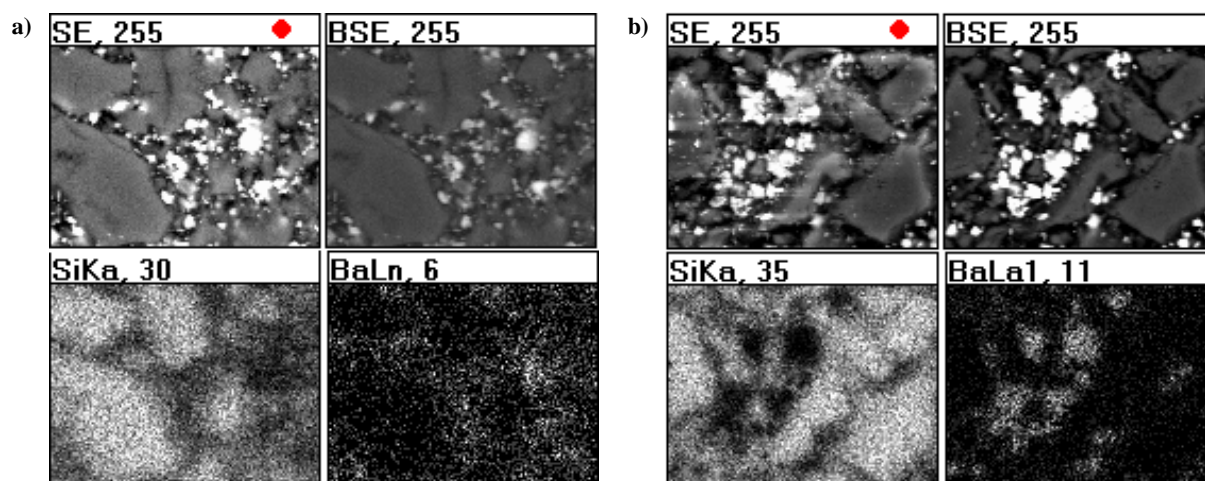
widać, że zarówno w kompozytach typu A, jak i w kompozytach typu B ziarna mikro- i nanoproszku są równomiernie rozłożone. Potwierdza to zdjęcie, na którym pokazano rozmieszczenie wybranych pierwiastków (rys. 8), z którego wyraźnie widać, że największe ziarna to cząstki SiO_2 , natomiast ziarna wykazujące największą intensywność - cząstki BaSO_4 .

Na rysunku 9 przedstawiono zdjęcie mikrostruktury przełamu kształtki kompozytowej. Na fotografii 9a widać wyraźnie ziarno krzemionki dobrze otoczonej polimerem, natomiast na fotografii 9b widać cząstkę krzemionki dobrze otoczoną mniejszymi ziarnami nanokręmonki R709 oraz cząstkami BaSO_4 .



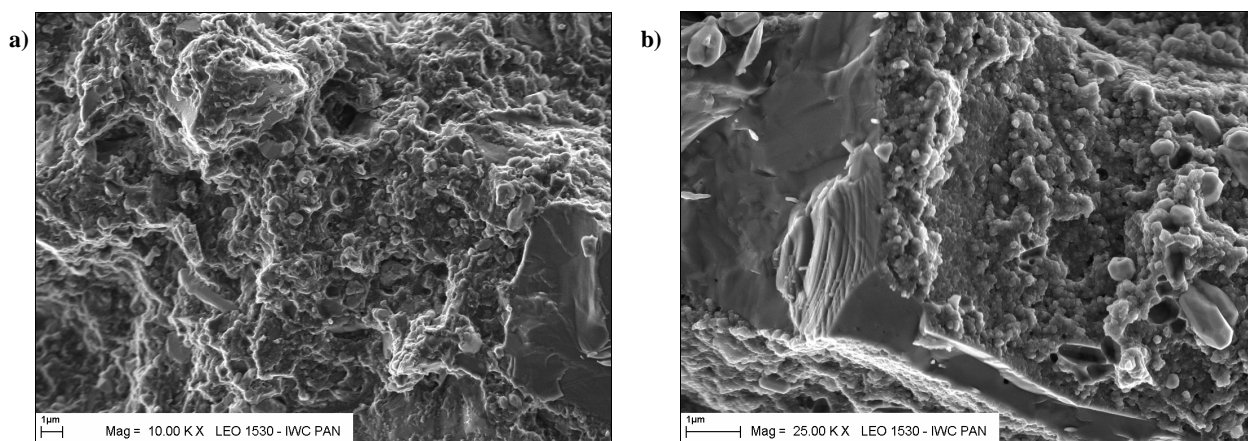
Rys. 7. Powierzchnia kształtki kompozytowej: a) A3; b) B3

Fig. 7. Composite sample surface: a) A3; b) B3



Rys. 8. Mapa powierzchni kształtki kompozytowej: a) A3; b) B3

Fig. 8. Map of surface of the composite sample: a) A3; b) B3



Rys. 9. Powierzchnia przełamu kształtki kompozytowej: a) A3; b) B3

Fig. 9. Fracture surface of the composite sample: a) A3; b) B3

PODSUMOWANIE

Przedstawione wstępne wyniki badań nad modyfikacją wypełniacza kompozytów stomatologicznych siarczanem baru wykazały, że dodatek ten zwiększa kontrast rentgenowski, w niewielkim stopniu wpływa na mikrotwardość i obniża wytrzymałość na zginanie. Badania nad doborem ilości inicjatora polimeryzacji w kompozytach wykazały, że wraz ze wzrostem ilości tego dodatku wzrasta mikrotwardość i wytrzymałość na zginanie kompozytów. Barwa ich staje się bardziej żółta, co ma istotny wpływ na estetyczne walory 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 i 504G/1020/0692).

LITERATURA

- [1] Biernat M., Rokicki G., Szafran M., Cwalińska A., Badania nad syntezą i właściwościami wielofunkcyjnych monomerów uretanowo-metakrylowych do kompozycji dentystycznych, *Inżynieria Biomateriałów* 2007, 67-68, 9-11.
- [2] Barańska-Gachowska M., *Materiały stomatologiczne do wypełnień ubytków twardych tkanek zęba*, Wydawnictwo Medyczne Sanmedica Sp. z o.o., Warszawa 1997.
- [3] Prentice L.H., Tyas M.J., Burrow M.F., The effect of ytterbium fluoride and barium sulphate nanoparticles on the reactivity and strength of a glass-ionomer cement, *Dental Materials* 2006, 22, 746-751.
- [4] 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.
- [5] Lewandowska M., Andrzejczuk M, Kurzydłowski K.J., Karaś J., Szafran M., Rokicki G., Kompozyty ceramiczno-polimerowe stosowane na stałe wypełnienie stomatologiczne - wpływ cząstek wypełniacza na właściwości mechaniczne, *Kompozyty (Composites)* 2004, 4, 11, 302-305.