

Małgorzata Lewandowska¹, Mariusz Andrzejczuk², Krzysztof J. Kurzydłowski⁶

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

Joanna Karaś³

Instytut Szkła i Ceramiki, ul. Postępu 9, 02-676 Warszawa

Mikołaj Szafran⁴, Gabriel Rokicki⁵

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

KOMPOZYTY CERAMICZNO-POLIMEROWE STOSOWANE NA STAŁE WYPEŁNIENIA STOMATOLOGICZNE - WPŁYW CZĄSTEK WYPEŁNIACZA NA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE

Celem niniejszej pracy było opracowanie materiałów kompozytowych ceramiczno-polimerowych przeznaczonych na stałe wypełnienia stomatologiczne oraz badania wpływu rodzaju, ilości oraz wielkości ziarna wypełniacza ceramicznego na właściwości użytkowe kompozytu. Przedstawione wyniki badań pokazały możliwość uzyskania jednorodnych pod względem mikrostruktury i właściwości kompozytów ceramiczno-polimerowych z przeznaczeniem na stałe wypełnienia stomatologiczne. Wykazano wpływ udziału objętościowego oraz wielkości cząstek wypełniacza na ich właściwości, które dominuje nad wpływem składu chemicznego. Właściwości kompozytów wytworzonych były zbliżone do właściwości kompozytu dostępnego w handlu, co daje punkt wyjścia do dalszych prac nad wprowadzeniem oryginalnego polskiego materiału na wypełnienia stomatologiczne.

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

CERAMIC-POLYMER COMPOSITES FOR PERMANENT FILLINGS - INFLUENCE OF CERAMIC PARTICLES ON MECHANICAL PROPERTIES

Until quite lately, an amalgam was the main material used for permanent fillings in dentistry because of its good mechanical characteristics and good adhesion to the tooth tissue. However, its disadvantages e.g. toxicity of mercury vapour, high thermal conductivity, as well as unsatisfied colour of fillings, motivate to widespread investigations of new materials which could replace the amalgam. In the group of various materials the composites seems the most perspective. The aim of this work was to develop ceramic-polymer composites for permanent fillings in dentistry and in particular to study the influence of ceramic particles on their mechanical properties. Bis-GMA resin was used as polymer matrix. Ceramic glasses with different chemical compositions, shown in Table 1, were used as composite fillers. They differ in particle size distributions (Table 2), what is important in the context of their effect on mechanical properties of composites. Examples of the microstructures of the fabricated composites containing 60 vol.% of fillers are shown in Figure 1. They are homogenous that was confirmed also by the results of microhardness measurements. Microhardness distribution of the fabricated composite (Fig. 2) was similar to that of commercial composites. The mean values of microhardness of the composites with various fillers are shown in Figure 3. The composite with ceramic glass containing La_2O_3 has exhibited the highest microhardness. However, the chemical composition of the filler has a minor effect on material properties. The strong correlation between the microhardness and the size of particles (Fig. 4) and the microhardness and the volume fraction of filler particles (Fig. 5) have been found.

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

WPROWADZENIE

Problemy z próchnicą, najbardziej rozpowszechnioną chorobą narządu zucia, spowodowały dynamiczny rozwój materiałów stosowanych w technice medycznej jako stałe wypełnienia stomatologiczne. Na rynku stomatologicznym szeroko stosowane są amalgamaty, ponieważ posiadają wiele zalet, tj. dobre właściwości mechaniczne i fizykochemiczne, dobre przyleganie brzeżne, znaczną trwałość, łatwość opracowania, niską cenę oraz dobry kontrast na zdjęciu rentgenowskim. Jednak oprócz tych niezaprzeczalnych zalet posiadają one wady

- toksyczność par rtęci i metaliczną barwę decydującą o niezadowalającej estetyce oraz dużą przewodność cieplną, powodującą wrażliwość tkanek na zmiany temperatury w jamie ustnej [1]. Uzasadnia to coraz szersze poszukiwania nowych materiałów na wypełnienia stomatologiczne - zamienników amalgamatów.

Dobrym zamiennikiem amalgamatów mogą być materiały kompozytowe. Ich struktura jest podobna do tkanek zęba, zawierają bowiem fazę organiczną (żywica), fazę nieorganiczną (wypełniacze ceramiczne) oraz fazę

¹ dr inż., ^{2,3} mgr inż., ^{4,5,6} prof. dr hab. inż.

wiążącą. Podstawowym wymaganiem w stosunku do osnowy polimerowej jest niski skurcz polimeryzacyjny. Rolą wypełniacza ceramicznego jest zapewnienie wysokich właściwości mechanicznych (tj. wytrzymałości na ściskanie i zginanie), wprowadzenie kontrastu radiologicznego, zmniejszenie skurczu polimeryzacyjnego osnowy, polepszenie przeświecalności i uzyskanie wyglądu wypełnień ubytków zbliżonych do otaczających tkanek zębowych [2]. Dawniej jako wypełniacz stosowany był kwarc krystaliczny, obecnie są to szkła i krzemionka koloidalna. Jednak dotychczas opracowane kompozyty na stałe wypełnienia stomatologiczne nie dorównują właściwościami mechanicznymi amalgamowi. Uzasadnia to więc badania nad nową generacją tworzyw kompozytowych.

Materiały kompozytowe cechuje złożona mikrostruktura. Najczęściej stosowaną osnową polimerową w kompozytach przeznaczonych na stałe wypełnienia stomatologiczne jest żywica Bis-GMA, która charakteryzuje się dobrymi właściwościami mechanicznymi i małą ścieralnością. Drugim ważnym czynnikiem decydującym o właściwościach kompozytów jest rodzaj, ilość i postać wypełniacza ceramicznego. Celem niniejszej pracy było opracowanie materiałów kompozytowych ceramiczno-polimerowych przeznaczonych na stałe wypełnienia stomatologiczne oraz badania wpływu rodzaju, ilości oraz wielkości ziarna wypełniacza ceramicznego na właściwości użytkowe kompozytu.

MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

W niniejszej pracy wytworzono szereg kompozytów, w których osnowę stanowiła standardowa żywica na bazie Bis-GMA. Jako wypełniaczy użyto szkieł o różnym składzie chemicznym. Wszystkie szkła zostały opracowane i wytworzone w Instytucie Szkła i Ceramiki w Warszawie. Składy chemiczne opracowanych szkieł zestawiono w tabeli 1. Wszystkie szkła zawierają w swoim składzie krzemionkę SiO_2 oraz znaczne ilości tlenków metali ciężkich (BaO , SrO , La_2O_3), zwiększających kontrast radiologiczny wytworzonych kompozytów. Ważnym składnikiem większości szkieł jest fluor, którego uwalnianie z wypełnienia stomatologicznego chroni przed dalszą próchnicą zębów.

Wytworzone szkła poddano procesowi wstępnego rozdrobnienia oraz dwu- lub trójstopniowemu mieleniu z klasyfikacją ziarnową. Pomiary rozkładów wielkości ziarna wykonano z użyciem laserowego analizatora uziarnienia firmy Malvern. Badanie przeprowadzono w wodzie z dodatkiem odpowiedniego dyspergatora, a do uzyskania optymalnej dyspersji proszku zastosowano mieszadło obrotowe i przeprowadzono rozbijanie aglomeratów za pomocą sondy ultradźwiękowej. Analizy

za wyników została opracowana za pomocą programu Mastersizer 2000.

TABELA 1. Składy chemiczne szkieł zastosowanych jako wypełniacze

TABLE 1. Chemical compositions of glasses used as composite fillers

Symbol szkła	Rodzaj tlenku i jego udział w % wag.								
	SiO_2	B_2O_3	P_2O_5	Al_2O_3	BaO	SrO	La_2O_3	Na_2O	F
K-5	22		5	19		34		2	17
K-3M	50	9		8	33				
K-4M	22		5	19	25	17		2	9
III-La	21		5	18	21	17	5	2	10

W celu polepszenia adhezji pomiędzy polimerem a wypełniaczem zastosowano obróbkę powierzchniową cząstek wypełniacza. Do obróbki tej użyto krzemoorganicznego środka sprzęgającego. Wykonano kompozyty o udziale fazy ceramicznej 45÷68%. Podczas wytwarzania kompozytu zwracano szczególną uwagę na uzyskanie jak największej jednorodności materiału, pamiętając, iż wszelkie niejednorodności struktury wpływają na obniżenie jakości wytworzonego kompozytu. Kompozyty utwardzono lampą rtęciową.

Próbki przygotowanych kompozytów miały postać walca o średnicy 4 mm i wysokości 8 mm. Na próbkach tych przeprowadzono obserwacje mikrostruktury na skaningowym mikroskopie elektronowym oraz wykonano pomiary mikrotwardości $\text{HV}_{0,2}$ w celu porównania właściwości kompozytów i określenia jednorodności ich mikrostruktury. Dla porównania te same badania wykonano na materiale handlowym o nazwie Tetric Ceram.

WYNIKI BADAŃ

Jednym z podstawowych czynników wpływających na właściwości kompozytów jest wielkość ziarna wypełniacza. W związku z powyższym przygotowano szkła o różnych rozkładach wielkości ziarna: (i) makrowypełniacze o maksymalnych ziarnach poniżej 30 μm ; (ii) wypełniacze drobnoziarniste o maksymalnych ziarnach poniżej 10 μm . Rozkłady ziarnowe badanych szkieł przedstawiono w tabeli 2.

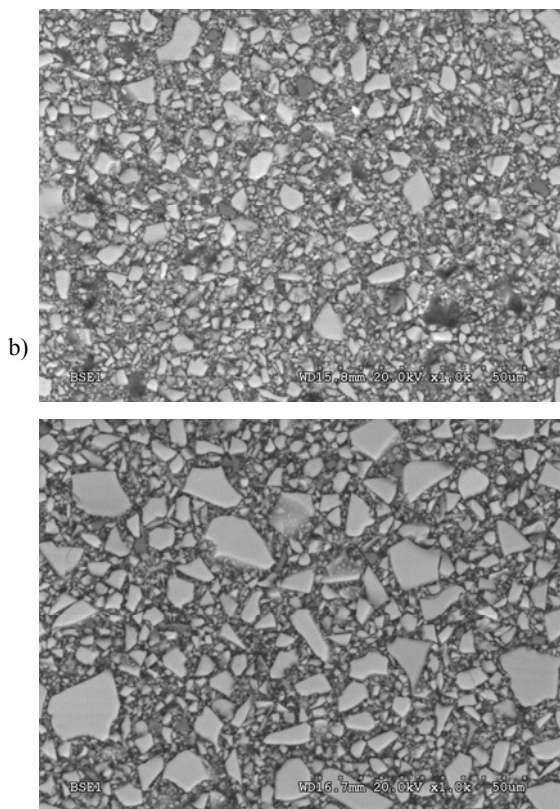
Przykładowe mikrostruktury wytworzonych kompozytów z 60% udziałem wypełniacza o oznaczeniu K-3M przedstawiono na rysunku 1. We wszystkich przypadkach obserwowane mikrostruktury były jednorodne. W celu potwierdzenia tej obserwacji wykonano pomiary mikrotwardości $\text{HV}_{0,2}$. Rysunek 2 prezentuje przykładowy rozkład mikrotwardości dla kompozytu z wypełniaczem K-5. Następnie porównano parametry rozkładów, takie jak wartości średnie i współczynnik zmienności CV definiowany jako $\text{CV} = \text{SD}/E$ dla kompozytów

wykonanych w ramach niniejszej pracy oraz dla kompozytu handlowego Tetric Ceram.

TABELA 2. Rozkłady ziarnowe zastosowanych szkieł
TABLE 2. Grain size distributions of the filler glasses

Symbol szkła	Uziarnienie, μm		
	$d(v,0,1)^*$	$d(v,0,5)^*$	$d(v,0,9)^*$
K-3M	1,354	3,088	7,101
	0,972	4,678	16,880
K-4M	1,259	3,203	8,526
	0,884	5,078	10,600
K-5	1,668	3,856	8,043
	1,258	5,201	24,042
III-La	1,341	3,660	8,095
	1,034	7,002	24,337

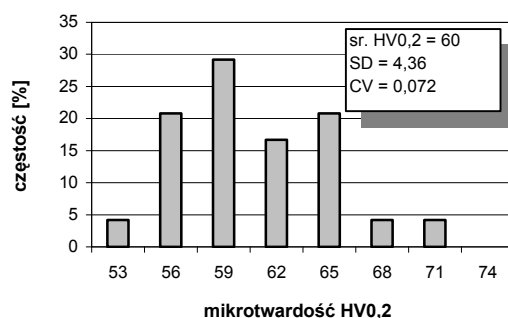
* $d(v,0,1)$ - wymiar cząstki, poniżej której występuje 10% obj. populacji badanej próbki; $d(v,0,5)$ - wymiar cząstki, poniżej której występuje 50% obj. populacji badanej próbki; $d(v,0,9)$ - wymiar cząstki, poniżej której występuje 90% obj. populacji badanej próbki



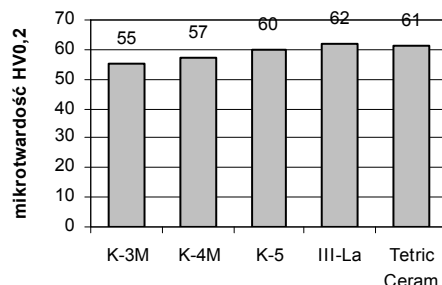
Rys. 1. Mikrostruktura kompozytu z 60% udziałem wypełniacza ceramicznego: a) średnia wielkość cząstek wypełniacza ok. 3 μm , b) średnia wielkość cząstek wypełniacza ok. 5 μm
Fig. 1. Microstructure of composite containing fillers of 60% volume fraction: a) mean size of filler particles 3 μm , b) mean size of filler particles 5 μm

Rysunek 3 przedstawia średnie wartości mikrotwardości w zależności od rodzaju zastosowanego wypełniacza. Wszystkie próbki kompozytów przygotowane były z użyciem wypełniaczy o średniej wielkości cząstek oko-

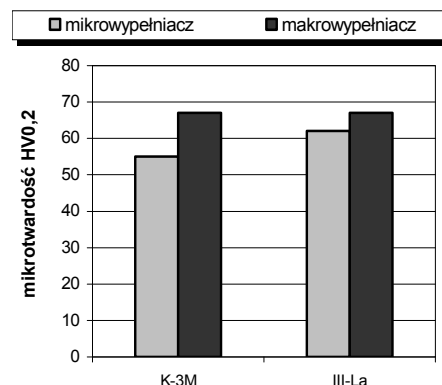
ło 3 μm , a udział objętościowy wypełniacza wynosił 60%. Badane kompozyty wykazywały zbliżone właściwości wytrzymałościowe do materiału Tetric Ceram używanego w stomatologii na wypełnienia stałe. Najwyższą mikrotwardość wykazywał kompozyt z wypełniaczem zawierającym tlenek lantanu La_2O_3 , natomiast najniższą kompozyt z wypełniaczem K-3M o najwyższej zawartości krzemionki SiO_2 . Wytworzone w ramach niniejszej pracy kompozyty charakteryzują się podobnymi parametrami rozkładu jak materiał handlowy, co świadczy o dobrej jednorodności mikrostrukturalnej tych kompozytów. Parametry rozkładu dla kompozytu handlowego Tetric Ceram wynoszą: $E = 61 \text{ HV}0,2$, $CV = 0,07$.



Rys. 2. Rozkład mikrotwardości dla kompozytu K-5
Fig. 2. Microhardness distribution for the composite K-5

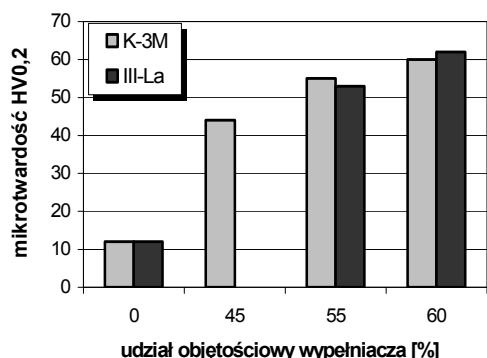


Rys. 3. Wpływ rodzaju wypełniacza na mikrotwardość kompozytów
Fig. 3. Influence of filler types on the microhardness of composites



Rys. 4. Wpływ wielkości cząstki wypełniacza na mikrotwardość kompozytu o 60% udziale wypełniacza
Fig. 4. Influence of the size of particles on the microhardness of composites (volume fraction of particles - 60%)

Badane kompozyty (rys. 2) wykazują pewne niewielkie różnice w mikrotwardości, co może być wynikiem różnic w uzyskanych rozkładach wielkości cząstek poszczególnych szkieł (tab. 2). W celu pokazania wpływu wielkości cząstek na właściwości kompozytów wykonano kompozyty o tym samym udziale objętościowym wypełniacza, lecz różniące się wielkością cząstek. Otrzymane wyniki pomiarów mikrotwardości przedstawiono na rysunku 4. Zwiększenie średniej wielkości cząstki o $2\div 4\ \mu\text{m}$ spowodowało wzrost mikrotwardości o około $5\div 8\%$.



Rys. 5. Wpływ udziału objętościowego wypełniacza (średnica cząstek $3\ \mu\text{m}$) na mikrotwardość kompozytów

Fig. 5. Influence of the volume fraction of ceramic particles (of the mean size of $3\ \mu\text{m}$) on the microhardness of composites

Kolejnym czynnikiem mającym wpływ na właściwości kompozytów jest udział objętościowy fazy ceramicznej. Wykonano próbki kompozytów różniących się zawartością fazy ceramicznej i ich właściwości odniesiono do właściwości czystej żywicy. Zależność mikrotwardości w funkcji udziału objętościowego wypełniacza przedstawiono na rysunku 5. Zgodnie z przewidywaniami, średnia mikrotwardość wzrasta wraz ze wzrostem udziału fazy ceramicznej. Należy zaznaczyć, że w nie-

których przypadkach nie udało się uzyskać kompozytów o zawartości wypełniacza większej niż 60%. Było to możliwe jedynie dla szkieł o większej wielkości ziarna. Prace w tym zakresie będą kontynuowane.

PODSUMOWANIE

Przedstawione wyniki badań pokazały możliwość uzyskania jednorodnych pod względem mikrostruktury i właściwości kompozytów ceramiczno-polimerowych z przeznaczeniem na stałe wypełnienia stomatologiczne. Wykazano wpływ udziału objętościowego oraz wielkości cząstek wypełniacza na właściwości kompozytów. Skład chemiczny wypełniacza miał drugorzędne znaczenie w tym względzie. Mikrotwardość wytworzonych kompozytów była zbliżona do mikrotwardości kompozytu handlowego.

Praca naukowa sfinansowana ze środków KBN w latach 2002-2004 jako zadanie badawcze zamawiane 21/PBZ-KBN-082/T08/2002.

LITERATURA

- [1] Malinowski S., Amalgamat - wypełnienie czy zagrożenie, *Magazyn Stomat.* 1999, 3, 47-49.
- [2] Jodkowska E., *Materiały złożone i pośrednie systemy wiążące w odtwarzaniu ubytków w zębach bocznych*, Wyd. Med. Tour Press International, Warszawa 1993.

Recenzent
Stanisław Mazurkiewicz