

Mikołaj Szafran¹, Gabriel Rokicki², Ewa Bobryk³, Beata Szczęsna⁴

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

e-mail: szafran@ch.pw.edu.pl, gabro@ch.pw.edu.pl, bobryk@ch.pw.edu.pl, beata212001@gazeta.pl

WPŁYW MODYFIKACJI POWIERZCHNI PROSZKU CERAMICZNEGO NA WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW CERAMICZNO-POLIMEROWYCH O ZASTOSOWANIU STOMATOLOGICZNYM

Celem pracy było przeprowadzenie badań nad ceramiczno-polimerowymi materiałami kompozytowymi z przeznaczeniem na stomatologiczne wypełnienia stałe. Badania dotyczyły wpływu silanizacji - modyfikacji powierzchni wypełniacza poprzez zastosowanie środka preadhezyjnego - na właściwości użytkowe materiałów kompozytowych. W kompozytach o zastosowaniu stomatologicznym proszek ceramiczny stanowi fazę rozproszoną, a polimer - fazę ciągłą. Ze względu na specyfikę obydwu materiałów niezbędne jest zapewnienie odpowiedniego połączenia tych faz. Zadanie to realizowano, stosując środek preadhezyjny, który zwiększał oddziaływanie na granicy faz i tym samym korzystnie wpływał na właściwości mechaniczne otrzymanych kształtek. Silanizacja proszku ceramicznego pozwoliła także na wprowadzenie większej ilości wypełniacza do żywicy polimerowej. Badano również wpływ ilości i metody nanoszenia środka sprzęgającego (γ -metakryloksypropylo-trimetoksyilanu) na ziarno proszku nieorganicznego. W celu oceny właściwości mechanicznych kształtek kompozytowych poddano je badaniu mikrotwardości Vickersa i wytrzymałości na zginanie. Wykazano wpływ silanizacji na upakowanie ziarna w kompozycie oraz wpływ na parametry wytrzymałościowe kompozytów ceramiczno-polimerowych.

Słowa kluczowe: kompozyty ceramiczno-polimerowe, silanizacja, stopień upakowania, mikrotwardość, wytrzymałość na zginanie

EFFECT OF FILLER'S SURFACE TREATMENT ON MECHANICAL PROPERTIES OF CERAMIC-POLYMER COMPOSITES USED IN DENTISTRY

Ceramic-polymer composites are used in dentistry for nearly 30 years and due to their ability of composition modification they are the most promising materials. Also patient's expectations on dentistry fillings outlook made these materials popular. However their's durability and mechanical properties still are not as good as amalgam's. Dental composites have structure similar to the tooth tissue. They consist of polymer resin, inorganic filler and preadhesion agent. Organic matrix is composition of dimethacrylic monomers usually Bis-GMA and TEGMA monomers. Silica, strontium, barium and borosilicate glass are ceramic fillers. They increase strength and decrease polymerization shrinkage. Improvement of adhesion of inorganic glass to organic resin is achieved through silanization process. Commonly used silane is methacryloxypropyl-trimethoxysilane. It has hydrolysable group and organofunctional group attached to silicon by an alkyl bridge. Methoxy groups undergo hydrolysis and condensation reactions in the presence of moisture. The objective of the study was to conduct research on ceramic-polymer composites used as dental fillings. The research verified influence of filler's surface treatment on functional properties of composite materials. In these composites ceramic powder is dispersed phase and polymer-continuous phase. Because of specificity of both materials, good coupling is necessary. This task was conducted by using preadhesion agent, which increased adherence on filler - resin interface and improved mechanical properties of composite samples. The latest literature data indicate that it can be achieved by optimization quantity of silane and method of filler treatment. It was proved that silanization allows to input more filler into organic resin (Tab. 1) and enhances microhardness (Fig. 2) and flexural strength (Fig. 3) of composite samples.

Keywords: ceramic-polymer composites, silane treatment, degree of compaction, microhardness, flexural strength

WPROWADZENIE

Kompozyty ceramiczno-polimerowe z powodzeniem stosuje się w stomatologii już od 30 lat. Oczekiwania pacjentów, zwracających coraz większą uwagę na estetykę wypełnień ubytków spowodowały wzrost zainteresowania tymi materiałami. Jednakże kompozyty te ciągle jeszcze nie dorównują parametrom wytrzymałościowym amalgamatów. Składają się one z trzech głównych składników: fazy polimerowej (żywicy), spełniającej rolę osnowy kompozytu, fazy nieorganicznej (proszek

ceramiczny) i środka preadhezyjnego. Zastosowanie ceramiki w połączeniu z tworzywami polimerowymi spowodowało wykorzystanie zalet obydwu materiałów przy jednoczesnym zminimalizowaniu wad. Doskonałe właściwości mechaniczne ceramiki, czyli twardość, zachowanie kształtu pod dużym obciążeniem, odporność na ścieranie i mały współczynnik tarcia, a także odporność na działanie czynników chemicznych wraz z łatwością obróbki i formowania polimerów pozwoliły

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

z zastosowaniem ultradźwięków. Do badań wykorzystano dwa rodzaje kształtek. W pierwszej serii do żywicy wprowadzano maksymalną ilość wypełniacza. W drugiej serii badano kształtki kompozytowe, w których wypełniacz stanowił 55% obj. Kształtki te poddano badaniom mikrotwardości Vickersa oraz wytrzymałości na zginanie. Pomiary mikrotwardości Vickersa były przeprowadzone metodą statyczną. Obciążenie, przy którym wykonywano odciski, wynosiło 200 g, a czas przykładanego obciążenia 10 s.

Wytrzymałość na zginanie badano za pomocą maszyny wytrzymałościowej INSTRON typ 5566 przy szybkości posuwu trawersy 2 mm/min. W celu wyznaczenia wytrzymałości na zginanie kompozytów ceramika-polimer zostały uformowane kształtki o wymiarach 25x2x2 mm zgodnie z wymaganiami normy dotyczącej kompozytów [6]. Mikrostrukturę utwardzonych kształtek badano skaningowym mikroskopem elektronowym 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.

WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

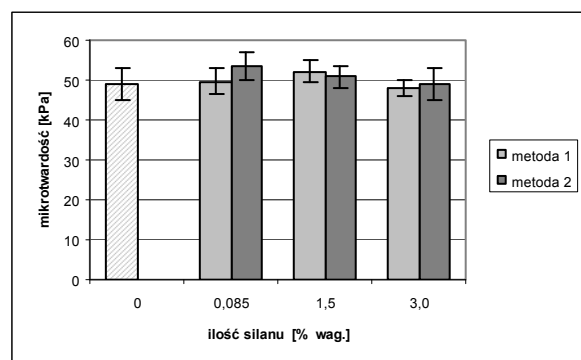
Jednym z istotniejszych czynników wpływających na wytrzymałość mechaniczną kompozytów jest udział wypełniacza. O ilości proszku ceramicznego, który można wprowadzić do masy kompozytowej przy zachowaniu właściwości reologicznych umożliwiających dobre wypełnienie ubytków, decyduje rodzaj, wielkość i rozkład wielkości oraz kształt cząstek wypełniacza ceramicznego. W tabeli 1 przedstawiono wpływ ilości silanu naniesionego na ziarno wypełniacza metodą z udziałem toluenu oraz metodą z udziałem roztworu wodno-alkoholowego na maksymalny do osiągnięcia udział proszku SiO₂ w masie kompozytowej. Stwierdzono, że stopień upakowania ziarna w kompozycie zależy od wcześniejszej modyfikacji powierzchni proszku ceramicznego. Stosując silanowy środek sprzęgający, uzyskuje się wyraźny wzrost stopnia zdyspergowania wypełniacza w żywicy. Polega to na modyfikacji powierzchni wypełniacza prowadzącej do zmniejszenia aglomeracji tych cząstek i poprawy zwilżalności ziaren przez żywicę polimerową. Silanizacja proszku ceramicznego pozwala na wprowadzenie go w większej ilości do żywicy polimerowej. Jak widać z wyników przedstawionych w tabeli 1, metodą z udziałem toluenu można wprowadzić więcej wypełniacza w porównaniu do metody silanizacji w środowisku wodno-alkoholowym z udziałem kwasu. Najwięcej proszku wprowadzono przy udziale 3,0% wag. silanu w stosunku do proszku ceramicznego (metoda z udziałem toluenu). Udział proszku w kompozycie stanowił wtedy 62,5% obj., podczas gdy bez udziału środka preadhezyjnego udało się wprowadzić jedynie 52,3% obj. proszku.

TABELA 1. Wpływ ilości silanu na udział proszku SiO₂ w masie kompozytowej
TABLE 1. Influence of quantity of silane on load of SiO₂ filler in composite

Ilość silanu w stosunku do ilości proszku SiO ₂ % wag.	Udział proszku SiO ₂ w kompozycie, % obj.	
	Metoda 1	Metoda 2
0	53,3	53,3
0,047	57,3	58,2
0,085	58,0	57,1
0,21	59,2	57,1
0,42	60,0	–
0,63	59,6	–
1,50	60,7	58,2
3,00	62,5	57,9

Do badań nad wpływem ilości silanu na mikrotwardość oraz wytrzymałość na zginanie stosowano kształtki zawierające 55% obj. proszku, co zapewniło równomierne rozproszczenie proszku i tym samym jednorodny charakter kształtek do badań. Wpływ ilości silanu na mikrotwardość kompozytów ceramika-polimer przedstawiono na rysunku 2. Jak z niego wynika, wraz ze wzrastającą ilością użytego silanu wzrasta mikrotwardość kompozytu. Największą mikrotwardość zaobserwowano dla kształtek wykonanych z proszku SiO₂ zsilanowanego z udziałem 0,085% silanu. Wyniosła ona 49,7 kPa w przypadku zastosowania metody w środowisku toluenu i 53,4 kPa w przypadku zastosowania metody w środowisku wodno-alkoholowym z użyciem kwasu.

Z rysunku 2 można wywnioskować, iż rodzaj metody nanoszenia silanu nie wpływał znacząco na mikrotwardość kompozytów. Metoda toluenu jest wygodniejsza od metody w środowisku wodno-alkoholowym, natomiast jej użycie wiąże się ze stosowaniem bardziej toksycznego odczynnika.

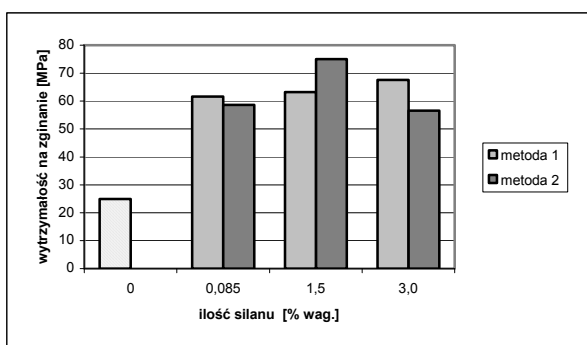


Rys. 2. Wpływ silanizacji na mikrotwardość kształtek wykonanych z proszku SiO₂

Fig. 2. Influence of quantity of silane on microhardness of the composite samples made of SiO₂

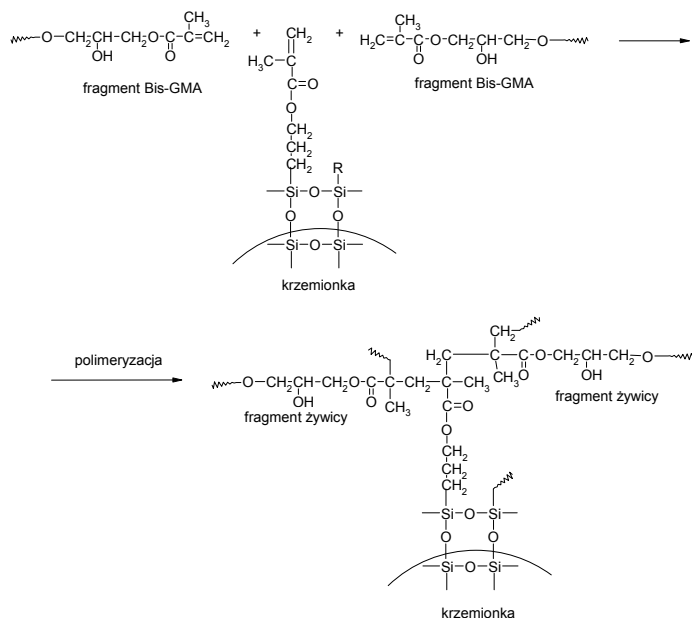
Wpływ ilości silanu oraz sposobu jego wprowadzania na wytrzymałość na zginanie kompozytów o udziale

proszku ceramicznego w kompozycie 55% obj. przedstawiono na rysunku 3. Również i w tym przypadku stwierdzono, że modyfikacja powierzchni ziarna wypełniacza poprawia znacząco wytrzymałość na zginanie kształtek kompozytowych. Kształtka kompozytowa wykonana z udziałem proszku SiO₂ bez udziału silanu charakteryzowała się wytrzymałością wynoszącą jedynie 24,9 MPa, natomiast silanizowana w środowisku wodno-alkoholowym z użyciem kwasu dla 1,5% wag. silanu - 75,1 MPa. Nastąpił więc prawie 300% wzrost wytrzymałości mechanicznej na zginanie w porównaniu do kształtek otrzymanych z udziałem proszku niezsilanizowanego.



Rys. 3. Wpływ ilości silanu na wytrzymałość na zginanie kształtek wykonanych z proszku SiO₂

Fig. 3. Influence of quantity of silane on flexural strength of the composite samples prepared with SiO₂



Rys. 4. Kowalencyjne wiązanie krzemionki z utwardzonym polimerem z udziałem γ -metakryloksypropylotrimetoksyilanu

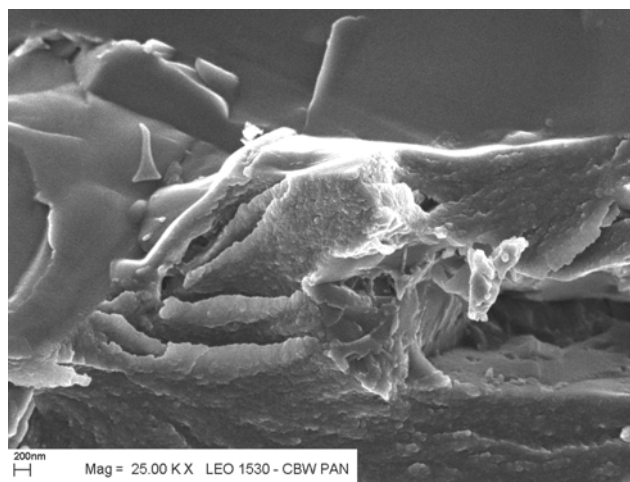
Fig. 4. Covalent bond between silica and crosslinked polymer after using γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane

W metodzie silanizacji z roztworu toluenowego zakłada się, że na hydrofilowej powierzchni wypełniacza obecne są cząsteczki wody. Trimetoksyilan reaguje z wodą powierzchniową w podwyższonej temperaturze,

generując grupy hydroksylsilanowe. Ponieważ reakcja biegnie przy powierzchni wypełniacza, reakcje z grupami hydroksylowymi silanu przebiegają z większym prawdopodobieństwem niż reakcje między cząsteczkami silanów. Dlatego warstwa silanu związana jest z powierzchnią proszku ceramicznego wiązaniami kowalencyjnymi, a nie tylko siłami adhezji [3]. Po dodaniu monomerów Bis-GMA i TEGMA następuje usieciowanie żywicy i związanie jej z napełniaczem wiązaniami kowalencyjnymi (rys. 4).

W metodzie z użyciem roztworu wodno-alkoholowego, zawierającego mocny kwas, reakcja hydrolizy biegnie w całej objętości. Reakcja pomiędzy grupami hydroksylowymi silanu biegnie z dużą szybkością (kataliza kwasem) i z większym prawdopodobieństwem niż z grupami hydroksylowymi obecnymi na powierzchni wypełniacza. W wyniku tych reakcji tworzy się oligomer siloksanowy z grupami metakrylowymi, który równocześnie wiąże się z powierzchnią wypełniacza.

Na rysunkach 5 i 6 przedstawiono mikrostruktury kształtek kompozytowych wykonanych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Na rysunku 5 widać, że ziarna proszku SiO₂, z którego wykonano kształtki, są ostrokrawędziste o dosyć zróżnicowanej wielkości. Polymer nie zawsze dokładnie otacza cząstki wypełniacza, co jest przyczyną zarówno niższej mikro-twardości, jak i wytrzymałości mechanicznej takich kształtek w porównaniu do kształtek wykonanych z udziałem proszku silanizowanego.



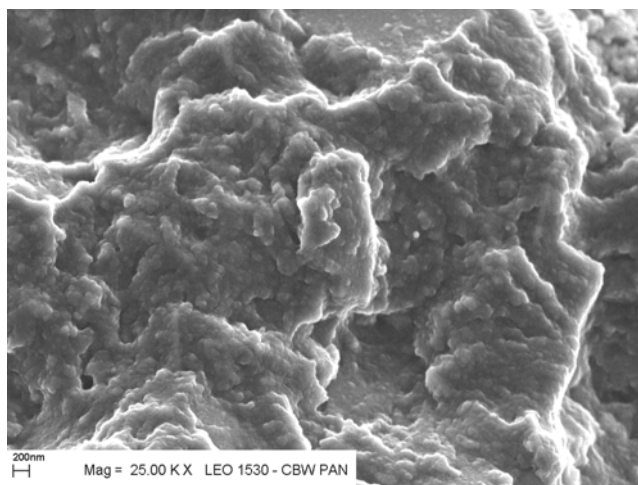
Rys. 5. Powierzchnia przełomu kształtki kompozytowej wykonanej z proszku SiO₂ niezsilanizowanego i żywicy w stosunku objętościowym 53,28:46,72 (seria 1), SEM, pow. 25 000x

Fig. 5. Surface of the composite sample fracture containing untreated SiO₂ filler of 53.28:46.72 vol.%, SEM, magn. 25 000x

Na rysunku 6 przedstawiono zdjęcie kształtki kompozytowej wykonanej z udziałem proszku SiO₂ zsilanizowanego z dodatkiem 1,5% wag. silanu.

Porównując zdjęcia przedstawione na rysunkach 5 i 6 wyraźnie widać, że kompozyty z udziałem proszku

z silanem charakteryzują się znacznie większym stopniem jednorodności, a ziarna wypełniacza są dobrze otoczone polimerem.



Rys. 6. Powierzchnia przełomu kształtki kompozytowej wykonanej z proszku SiO₂ zsilanizowanego z 1,5% wag. silanu oraz żywicy w stosunku objętościowym 60,7:39,3 (seria 1), SEM, pow. 25 000x

Fig. 6. Surface of the composite sample fracture containing SiO₂ filler of 60,7:39,3 vol.% treated with 1.5 wt.% of silane, SEM, magn. 25 000x

PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że stopień upakowania ziarna w kompozycie zależy od wcześniejszej modyfikacji powierzchni wypełniacza. Odpowiednio dobrana metoda nanoszenia środka preadhezyjnego (γ -metakryloksypropylotrimetoksyilanu) pozwala wprowadzić znacznie więcej proszku do żywicy, co poprawia mikrotwardość i wytrzymałość mechaniczną kompozytów ceramiczno-polimerowych o zastosowaniu stomatologicznym.

Na mikrotwardość i wytrzymałość mechaniczną kształtek wpływa zarówno sposób modyfikacji, jak i ilość środka preadhezyjnego naniesionego na ziarno ceramiczne. Silanizacja znacząco poprawia właściwości wytrzymałościowe kształtek dzięki lepszemu połączeniu fazy nieorganicznej z organiczną. Najlepsze wyniki

uzyskano dla kształtek, w których wypełniacz był silanizowany z roztworu toluenu, a ilość silanu wynosiła 1,5% wag. w stosunku do masy proszku ceramicznego. Okazało się, że sposób nanoszenia silanu na powierzchnię ziarna ma niewielki wpływ na właściwości kompozytów ceramika-polimer o osnowie polimerowej, jednakże ze względu na mniejszą komplikację optymalny wydaje się być sposób silanizacji z roztworu toluenowego.

Praca częściowo finansowana przez Ministerstwo Nauki i Informatyzacji jako zadanie badawcze zamawiane 21/PBZ-KBN-082/T08/2002 i Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej (zadanie badawcze Nr504G/1020/0487).

LITERATURA

- [1] Romaniuk J., Lewandowska M., Kurzydłowski K.J., Dąbrowski J.R., Charakterystyki trybologiczne i fizykochemiczne materiałów na stałe wypełnienia stomatologiczne, *Inżynieria Biomateriałów* 2005, 47-53, 178-181.
- [2] Lewandowska M., Andrzejczuk M., Kurzydłowski K.J., Szafran M., Rokicki G., Karaś J., Kompozyty ceramiczno-polimerowe stosowane na stałe wypełnienia stomatologiczne - wpływ cząstek wypełniacza na właściwości mechaniczne, *Kompozyty (Composites)* 2004, 4, 11, 302-305.
- [3] Sadker E.J., Vecere A.C., Silane treatment of mineral fillers - practical aspects, *Plastics, Rubber & Composites Processing and Applications* 1995, 24, 271-275.
- [4] Kim S., Jang J., Kim O., Rheological properties of fumed silica filled Bis-GMA dispersions, *Polimer Engineering and Science* 1998, 38, 1142-1148.
- [5] Shirai K., Yoshida Y., Nakayama Y., Fujitani M., Shintani H., Wakasa K., Okazaki M., Snauwaert J., Meerbeek van B., Assessment of decontamination methods as pretreatment of silanization of composite glass fillers, *Journal of Biomedical Materials Research* 2000, 53, 204-209.
- [6] PN-EN ISO 4049, Stomatologia. Polimerowe materiały do wypełnień, odbudowy i cementowania, 2003.

Recenzent
Ludosław Stobierski