

Mikołaj Szafran¹, Ewa Bobryk², Beata Szczęsna³

Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, e-mail: szafran@ch.pw.edu.pl, bobryk@ch.pw.edu.pl, beata212001@gazeta.pl

Marek Jałbrzykowski⁴

Politechnika Białostocka, Wydział Mechaniczny, ul. Wiejska 45C, 15-351 Białystok, e-mail: m.jalbrzykowski@csk.pl

WPLÝW DODATKU NANOWYPEŁNIACZA NA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE I TRIBOLOGICZNE KOMPOZYTÓW CERAMICZNO-POLIMEROWYCH DO ZASTOSOWAŃ STOMATOLOGICZNYCH

Przedstawiono wyniki badań właściwości mechanicznych i tribologicznych ceramiczno-polimerowych materiałów kompozytowych przeznaczonych na stałe wypełnienia stomatologiczne. Badania te dotyczyły wpływu rodzaju, ilości i rozkładu wielkości ziaren wypełniacza na właściwości materiałów kompozytowych. Z literatury naukowej wynika, że poprawę parametrów wytrzymałościowych tych materiałów może zapewnić optymalizacja ilości i składu wprowadzanych proszków ceramicznych. Dlatego przeprowadzono badania nad wpływem wypełniacza, a w szczególności nanowypełniacza na właściwości mechaniczne materiałów kompozytowych. Założono, że dodatek nanoproszku zapewni lepszą wytrzymałość mechaniczną. W tym celu wykonano serię kształtek z udziałem proszków o dwóch gradacjach ziarna i o różnym składzie ilościowym względem siebie. Całkowity stopień upakowania wypełniacza w kompozycie był stały. Otrzymane materiały poddano badaniom właściwości mechanicznych: mikrotwardości Vickersa, wytrzymałości na zginanie i ścieralności. Stwierdzono, że dodatek nanowypełniacza poprawił parametry wytrzymałościowe kompozytów o zastosowaniu stomatologicznym.

Słowa kluczowe: kompozyty ceramiczno-polimerowe, nanowypełniacz, zużycie masowe, współczynnik tarcia, mikrotwardość, wytrzymałość na zginanie

EFFECT OF NANOPARTICLES ON MECHANICAL AND WEAR PROPERTIES OF CERAMIC-POLYMER COMPOSITES USED IN DENTISTRY

Human expectations always implicates a demand for new technologies. The same rule applies to dentistry materials. Until quite lately amalgam fillings were used most often because its good mechanical properties as well as low price. However its disadvantages such as high thermal conductivity and unsatisfying colour motivated scientists to investigate of new materials which could be used as dental fillings. Ceramic-polymer composites seemed to be the most perspective. The aim of this study was to conduct research on influence of type, quantity and filler's grain size distribution on functional properties of ceramic-polymer composites used as dental fillings. Following latest scientific literature it is known that optimization of quantity and composition of ceramic fillers can improve strength of composite materials. This is the reason for research on effect of filler, especially nanofiller on tribological and mechanical properties of dental composites. It was assumed that nanoparticles enhance durability of composite samples. To prove that series of samples was made. Each sample had different content of silica filler and nanofiller but total load was constant. Microhardness, flexural strength and tribological tests were performed on these samples. The results indicate that nanoparticles have the potential to improve microhardness (Fig. 1), wear (Figs. 3 and 4) and mechanical properties (Fig. 2) of ceramic-polymer composites used as dental fillings.

Keywords: ceramic-polymer composites, nanofiller, wear, friction coefficient, microhardness, flexural strength

WPROWADZENIE

Postęp cywilizacyjny zawsze warunkował zapotrzebowanie na nowe materiały. W przypadku stomatologii największe chyba znaczenie odgrywają oczekiwania pacjentów, zwracających coraz większą uwagę na trwałość i estetykę wypełnienia ubytków. Ze względu na liczne zalety, takie jak dobre właściwości mechaniczne i fizykochemiczne, znaczną trwałość, dobre przyleganie brzeżne i przede wszystkim niską cenę, do niedawna

na rynku stomatologicznym szeroko stosowane były amalgamaty [1-5]. Jednak oprócz wspomnianych wyżej zalet wypełnienia amalgamatowe posiadają również wady - dużą przewodność cieplną, wpływającą na wrażliwość zęba na wahania temperatury w jamie ustnej, a także metaliczną, ciemną barwę powodującą niezadowolone pacjentów z wyglądu wypełnienia. Te wady amalgamatu spowodowały poszukiwania nowych mate-

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

riałów, które można by było stosować jako ich zamienniki.

Takimi materiałami okazały się m.in. kompozyty ceramiczno-polimerowe, które z powodzeniem stosuje się w stomatologii już od 30 lat [6]. Ponieważ jednak niektóre parametry dotychczas opracowanych materiałów kompozytowych nie dorównują właściwościom eksploatacyjnym amalgamatów, badania nad kompozytami światłoutwardzalnymi trwają, a naukowcy na całym świecie cały czas poszukują nowych rozwiązań technologicznych [7-12].

Z opracowań literaturowych wynika, że drogą do otrzymania materiałów kompozytowych o lepszych właściwościach mechanicznych, tj. większej wytrzymałości na zginanie, odporności na kruche pękanie i ścieralności, jest m.in. optymalizacja ilości, wielkości, rozkładu wielkości i kształtu ziarna wypełniacza [13].

Celem pracy było opracowanie ceramiczno-polimerowego materiału kompozytowego z przeznaczeniem na stomatologiczne wypełnienia stałe poprzez przeprowadzenie badań nad wpływem rodzaju, ilości i rozkładu wielkości ziaren wypełniacza, a w szczególności nanowypełniacza na mikrotwardość, wytrzymałość mechaniczną oraz właściwości tribologiczne kompozytu. Optymalizacja tych parametrów jest bowiem niezbędna do otrzymania materiału o wysokich właściwościach użytkowych. W kompozytach ceramiczno-polimerowych o zastosowaniu stomatologicznym fazą rozproszoną był proszek ceramiczny, a fazą ciągłą - polimer.

W celu otrzymania kształtek z masy kompozytowej do żywicy złożonej z monomerów metakrylowych - Bis-GMA i TEGMA wprowadzano proszki ceramiczne o wielkości mikro- i nanometrycznej, składające się w dużej mierze z krzemionki. Zakładano wprowadzenie jak największej ilości proszku ceramicznego, gdyż z literatury naukowej wiadomo, że wytrzymałość mechaniczna kompozytów jest wtedy wyższa [14, 15]. Istotne było również dobranie odpowiedniego rozkładu wielkości ziaren proszków, ponieważ, jak powszechnie się sądzi, mikrowypełniacze zwiększają wytrzymałość na zginanie, natomiast nanoproszki istotnie wpływają na zużycie tribologiczne kształtek kompozytowych [16-18].

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

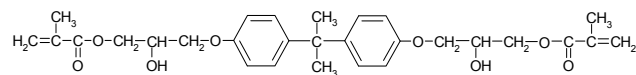
Materiały

W badaniach użyto proszków, których głównym składnikiem jest krzemionka. Mikroproszek ceramiczny (99,5% wag. SiO₂) stosowany w badaniach został przygotowany w Zakładzie Technologii Nieorganicznej i Ceramiki Wydziału Chemicznego PW. Średnia wielkość ziarna wynosiła 5÷10 μm, natomiast gęstość zmierzona metodą piknometryczną (piknometr helowy Accu-Pyc 1330 firmy Micromeritics USA) wynosiła 2,38

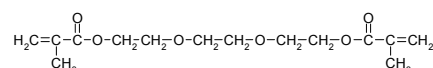
g/cm³. Nanowypełniaczem była silanizowana nanokrzemionka R709 o średniej wielkości ziarna 40 nm i gęstości 2,20 g/cm³.

Fazę organiczną stanowiły monomery metakrylowe:

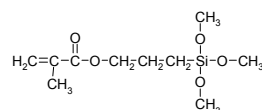
- Bis-GMA - dimetakrylan eteru diglicydowego bisfenolu A, ALDRICH, $\rho = 1,161 \text{ g/cm}^3$, o następującym wzorze chemicznym:



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



Odpowiednie połączenie fazy organicznej z nieorganiczną realizowano, stosując silanizator - γ -metakryloksypropylotrimetoksylsilan o stężeniu 98% i gęstości $\rho = 1,045 \text{ g/cm}^3$ o następującym wzorze:



Jako fotoinicjator stosowano kamforochinon firmy ALDRICH o stopniu czystości 99%.

Metodyka badań

Dwa rodzaje proszków ceramicznych, o uprzednio zmodyfikowanej powierzchni, odważano, aby uzyskać ich założony procent objętościowy w masie kompozytowej. Wypełniacz stanowił 55 bądź 60% obj. kompozytu, a przygotowane kształtki różniły się stosunkiem mikrodo nanoproszku. Udział nanokrzemionki wahał się od 0 do 20% obj. Następnie proszki wprowadzano do kompozycji żywic Bis-GMA i TEGMA. Masa była dokładnie mieszana, po czym wykładana do form. Utwardzano ją światłem lampy inicjującej polimeryzację (lampa stomatologiczna MEGALUX o natężeniu światła 750÷900 mW/cm² i mocy 75 W).

Otrzymane kształtki poddano badaniom mikrotwardości Vickersa, wytrzymałości na zginanie i właściwości tribologicznych (zużycia masowego i współczynnika tarcia). Obserwacje mikrostruktury pozwoliły ocenić powierzchnię przełamu próbek. Pomiary mikrotwardości przeprowadzone były metodą statyczną Vickersa. Obciążenie, przy którym wykonywano odciski, wynosiło 200 g, a czas przykładanego obciążenia wynosił 10 s.

Wytrzymałość na zginanie badano za pomocą urządzenia INSTRON typ 5566. W celu wyznaczenia wytrzymałości na zginanie kompozytów ceramika-polimer zostały uformowane prostokątne kształtki (zgodnie

z PN-EN ISO 4049 [19]) o wymiarach 25 x 2 mm i wysokości $h = 2 \pm 0,5$ mm.

Badania właściwości tribologicznych przeprowadzono z udziałem tradycyjnego testera tribologicznego typu trzpień/tarcza. Po wykonaniu wstępnych prób ustalono następujące parametry badań: uśredniony nacisk jednostkowy $p = 4$ MPa, czas tarcia $t = 1$ h, prędkość ślizgania $v = 0,1$ m/s. Do badań stosowano tarcze o średnicy 20 mm i wysokości ok. 5 mm. Jako przeciwpróbkę zastosowano trzpień ze stali NC6 po obróbce cieplnej.

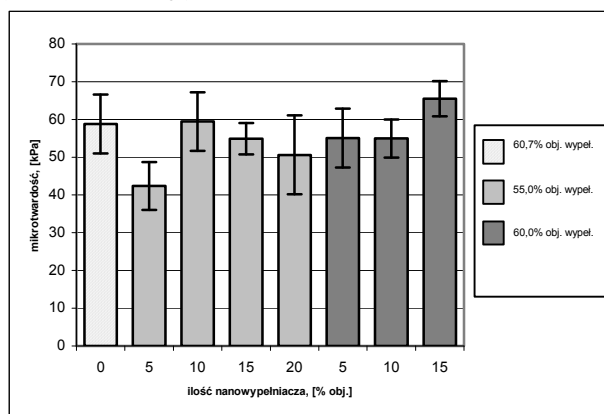
Mikrostrukturę utwardzonych kształtek badano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego typu LEO 1530 z katodą z emisją polową i z kolumną GEMINI. Kształtki kompozytowe zostały uprzednio przełamane i pokryte cienką warstwą węgla przez napylenie w próżni.

WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

Wpływ składu granulometrycznego proszku ceramicznego przy udziale objętościowym 55 i 60% na mikrotwardość kształtek kompozytowych wykonanych z proszku SiO_2 i nanoproshku R709 przedstawiono na rysunku 1. Jak wynika z tego rysunku, stopień upakowania ziarna w kompozycie oraz ilość nanowypełniacza ma istotny wpływ na właściwości mechaniczne kształtek kompozytowych. Z analizy wyników badań mikrotwardości Vickersa wynika, że dodatek nanowypełniacza do kompozytu zwiększa mikrotwardość otrzymanych kształtek. Mikrotwardość kształtek wykonanych jedynie z mikroproshku SiO_2 przy całkowitym udziale wypełniacza 60,7% obj. wynosi 58,8 kPa, natomiast dla kształtek z takim samym udziałem wypełniacza, ale gdy nanoproshki stanowi 15% obj. kompozytu, mikrotwardość wzrasta do 65,5 kPa, czyli o ponad 10%. Związane jest to ze zwiększeniem stopnia zapełnienia kompozytu proszkiem ceramicznym. Z literatury naukowej [20] wiadomo, że stopień zapełnienia danej objętości można znacznie zwiększyć, dobierając odpowiedni skład granulometryczny proszku w taki sposób, aby wolne przestrzenie pomiędzy większymi ziarnami zapełniały ziarna mniejsze. Postępując w ten sposób, można uzyskać stopień zapełnienia przekraczający nawet 90%.

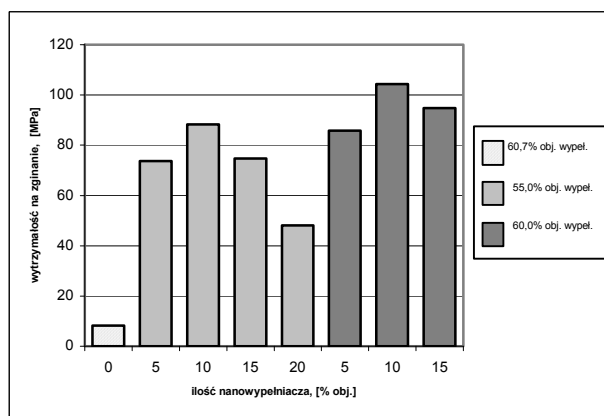
Wpływ składu granulometrycznego proszku ceramicznego oraz udziału proszku w masie kompozytowej na wytrzymałość na zginanie kształtek kompozytowych wykonanych z mikroproshku i nanoproshku SiO_2 przedstawiono na rysunku 2. Na podstawie wyników wytrzymałości na zginanie (szybkość posuwu trawersy wynosiła 2 mm/min) pokazanych na rysunku 2 możemy wnioskować, iż 10% nanoproshku SiO_2 przy tym sposobie mieszania i przygotowania kompozytu wydaje się być optymalnym dodatkiem nanowypełniacza. Taki udział nanowypełniacza prowadził bowiem do uzyskania

kształtek o najwyższych wartościach wytrzymałości na zginanie niezależnie od ilości całkowitej wypełniacza (55 lub 60% obj.).



Rys. 1. Wpływ składu granulometrycznego proszku ceramicznego na mikrotwardość kształtek kompozytowych wykonanych z proszku SiO_2 i nanoproshku R709

Fig. 1. Effect of composite composition on microhardness of composite samples made of SiO_2 filler and R709 nanofiller



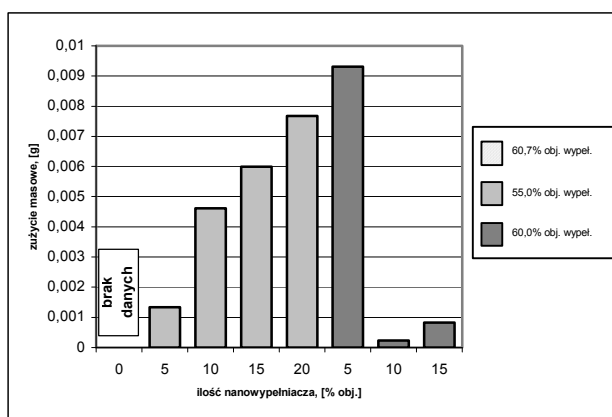
Rys. 2. Wpływ składu granulometrycznego proszku ceramicznego na wytrzymałość na zginanie kształtek kompozytowych wykonanych z mikroproshku SiO_2 i nanoproshku R709

Fig. 2. Effect of composite composition on flexural strength of composite samples made of SiO_2 filler and R709 nanofiller

Generalnie jednak wiadomo, że nanoproshki ceramiczne wykazują tendencję do aglomeracji. Aby zminimalizować ten problem, konieczne są bardziej zaawansowane badania nad ich deaglomeracją i opracowaniem takiego sposobu przygotowania masy kompozytowej, aby doprowadzić do jednorodnego rozmieszczenia poszczególnych cząstek nanoproshku pomiędzy znacznie większymi cząstkami mikroproshku ceramicznego. Oczywiście jest, że w takim przypadku proces optymalizacyjny doboru ilości nanoproshku ceramicznego w masie kompozytowej należy przeprowadzić od nowa.

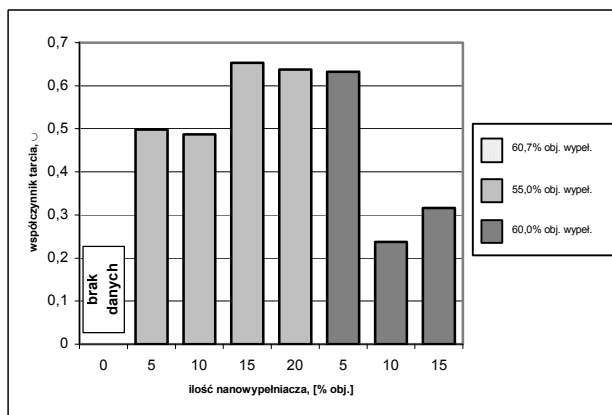
Kolejnym badaniem, jakie przeprowadzono, była charakterystyka tribologiczna wykonanych kształtek w oparciu o ocenę zużycia masowego i współczynnika tarcia.

Dla kształtek wykonanych z mikro- i nanoproszków SiO_2 o całkowitej zawartości wypełniacza 55% obj. najmniej zużywały się kształtki z 5% dodatkiem nanoproszku. W przypadku gdy udział proszków SiO_2 w kompozycie wynosił 60% obj., najmniejsze zużycie zanotowano dla kształtki z 10% dodatkiem nanoproszku R709. Wartość ta wyniosła 0,00083 g. Zużycie tej próbki jest ponad 9 razy mniejsze niż w przypadku kształtki z 5% dodatkiem nanoproszku. Sugeruje to, że większy dodatek nanowypełniacza (w zakresie 10÷15%) znacząco poprawia odporność na zużycie ściernie materiału kompozytowego.



Rys. 3. Wpływ składu granulometrycznego proszku ceramicznego na zużycie masowe kształtek kompozytowych wykonanych z proszku SiO_2 i nanoproszku R709

Fig. 3. Effect of composite composition on wear of composite samples made of SiO_2 filler and R709 nanofiller

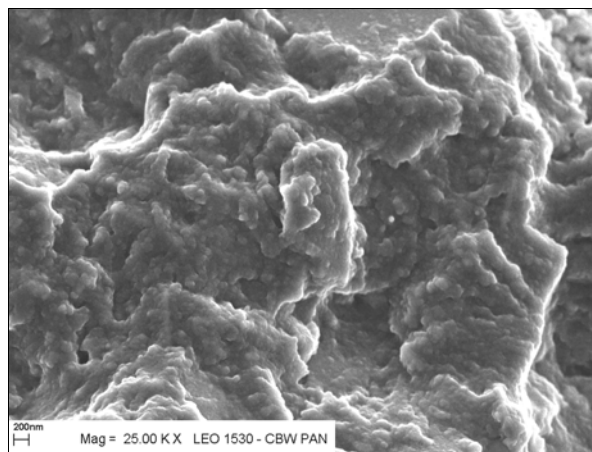


Rys. 4. Wpływ składu granulometrycznego proszku ceramicznego na współczynnik tarcia kształtek kompozytowych wykonanych z proszku SiO_2 i nanoproszku R709

Fig. 4. Effect of composite composition on friction coefficient of composite samples made of SiO_2 filler and R709 nanofiller

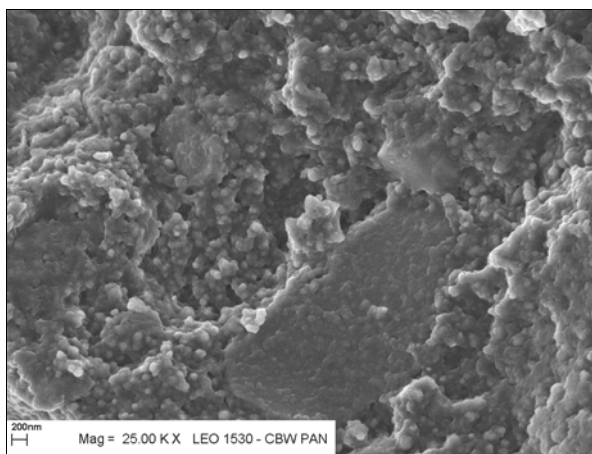
Jeżeli wziąć pod uwagę inną cechę charakteryzującą właściwości tribologiczne badanych kompozytów, a mianowicie współczynnik tarcia, to najniższy współczynnik tarcia dla kształtek wykonanych z mikro- i nanoproszków SiO_2 zaobserwowano przy 10% dodatku nanowypełniacza, zarówno w przypadku 55%, jak

i 60% wypełniacza w kompozycie. Otwarte pozostaje pytanie, jaka powinna być wartość tego współczynnika dla kompozytów na wypełnienia stałe stosowane w stomatologii. Zbyt duża wartość tego współczynnika może prowadzić do szybkiego zużycia wypełnienia, z kolei zbyt mała może prowadzić do mniejszej efektywności w rozdrabnianiu pokarmu. Brak jest tego typu jednoznacznej informacji w literaturze naukowej.



Rys. 5. Powierzchnia przełomu kształtki kompozytowej wykonanej z proszku SiO_2 (60,7% obj.) zsilanizowanego z 1,5% wag. dodatkiem silanu, SEM, pow. 25 000x

Fig. 5. Surface of composite sample fracture containing SiO_2 filler treated with 1.5% wt. of silane of 60.7% vol. SEM, magn. 25 000x



Rys. 6. Powierzchnia przełomu kształtki kompozytowej wykonanej z proszku SiO_2 (60,7% obj.) zsilanizowanego z 1,5% wag. dodatkiem silanu (45% obj.) i nanoproszku R709 (15% obj.), SEM, pow. 25 000x

Fig. 6. Surface of composite sample fracture containing SiO_2 filler treated with 1.5% wt. of silane (45% vol.) and R709 nanofiller (15% vol.), SEM, magn. 25 000x

Zdjęcia przełamów kształtek kompozytowych wykonanych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego pokazano na rysunkach 5 i 6. Rysunek 5 przedstawia mikrostrukturę kształtki wykonanej z udziałem tylko mikroproszku SiO_2 , natomiast rysunek 6 mikrostrukturę, w której udział nanoproszku ceramicznego wynosi 15%.

Z rysunku 5 widać, że kształtki wykonane z udziałem jedynie mikroproszku SiO₂ (zsilanizowanego z 1,5% silanu) mają stosunkowo jednorodną mikrostrukturę z bardzo niewielką ilością pęcherzyków powietrza, co świadczy o dobrym ujednorodnieniu masy kompozytowej przed jej utwardzeniem. Ziarna wypełniacza są otoczone polimerem.

Z rysunku 6 można wywnioskować, że kształtki wykonane z mieszaniny mikroproszku SiO₂ (zsilanizowanego z 1,5% wag. silanu) i nanoproszku SiO₂ są bardzo jednorodne. Masa kompozytowa została dobrze ujednorodniona. Niewidoczne są pęcherze powietrza, natomiast widoczne są większe ziarna proszku SiO₂ i mniejsze ziarna nanowypełniacza szczelnie „otulone” polimerem.

PODSUMOWANIE

Przedstawiono wstępne wyniki badań nad wpływem dodatku nanoproszku SiO₂ na mikrotwardość, wytrzymałość na zginanie oraz właściwości tribologiczne (zużycie masowe i współczynnik tarcia), materiałów kompozytowo-ceramicznych przeznaczonych na stałe wypełnienia stomatologiczne. Dodatek nanoproszku SiO₂ korzystnie wpływa na mikrotwardość, wytrzymałość na zginanie i właściwości tribologiczne kształtek kompozytowych. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, iż dodatek ten powinien stanowić ok. 10÷15% objętości kompozytu.

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 Nr 504G/1020/0487).

LITERATURA

- [1] 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, 18, 72-80.
- [2] Shinkai K., Suzuki S., Katoh Y., Effect of filler size on wear resistance of resin cement, *Odontology* 2001, 89, 41-44.
- [3] Lim B.-S., Ferracane J.L., Condon J.R., Adey J.D., Effect of filler fraction and filler surface treatment on wear of microfilled composites, *Dental Materials* 2002, 18, 1-11.
- [4] Condon J.R., Ferracane J.L., Reduction of composite contraction stress through non-bonded microfiller particles, *Dental Materials* 1998, 14, 256-260.
- [5] Condon J.R., Ferracane J.L., Reduced polymerization stress through non-bonded nanofiller particles, *Biomaterials* 2002, 23, 3807-3815.
- [6] Tomankiewicz M., *Materiały kompozytowe i szklano-jonomerowe w praktyce stomatologicznej*, Wydawnictwo Czelej, Lublin 2002.
- [7] Atai M., Nekoomanesh M., Hashemi S.A., Amani S., Physical and mechanical properties of a an experimental dental composite based on a new monomer, *Dental Materials* 2004, 20, 663-668.
- [8] 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, 18, 174-178.
- [9] Musanje L., Ferracane J.L., Effects of resin formulation and nanofiller surface treatment on the properties of experimental hybrid resin composite, *Biomaterials* 2004, 25, 4065-4071.
- [10] Debnath S., Wunder S.L., McCool J.I., Baran G.R., Silane treatment effects on glass/resin interfacial shear strengths, *Dental Materials* 2003, 19, 441-448.
- [11] Xu H.H.K., Eichmiller F.C., Antonucci J.M., Schumacher G.E., Ives L.K., Dental resin composites containing ceramic whiskers and procured glass ionomer particles, *Dental Materials* 2000, 16, 356-363.
- [12] Xu H.H.K., Quinn J.B., Giuseppetti A.A., Eichmiller F.C., Parry E.E., Schumacher G.E., Three-body wear of dental resin composites reinforced with silica-fused whiskers, *Dental Materials* 2004, 20, 220-227.
- [13] Heintze S.D., Zappini G., Rousson V., Wear of the dental restorative materials in five wear simulators results of a round robin test, *Dental Materials* 2005, 21, 304-317.
- [14] 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, 18, 72-80.
- [15] Shinkai K., Suzuki S., Katoh Y., Effect of filler size on wear resistance of resin cement, *Odontology* 2001, 89, 41-44.
- [16] 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.
- [17] Zhang M.Q., Rong M.Z., Yu S.L., Wetzel B., Friedrich K., Effect of particle surface treatment on the tribological performance of epoxy based nanocomposites, *Wear* 2002, 253, 1086-1093.
- [18] Wetzel B., Hauptert F., Friedrich K., Zhang M.Q., Rong M.Z., Impact and wear resistance of polymer nanocomposites at low filler content, *Polymer Engineering and Science* 2002, 9, 1919-1927.
- [19] Polska norma PN - EN ISO 4049, *Stomatologia. Polimerowe materiały do wypełnień, odbudowy i cementowania*, 2003.
- [20] Gąsiorek S., Makroskopowe przejawy procesu zagęszczania i scalania proszków ferrytowych przez prasowanie i spiekanie, *Zeszyty Naukowe AGH, Ceramika* 40, Kraków 1979.

Recenzent
Ludosław Stobierski