

lek. dent. Magdalena Podlewska

# **Ocena właściwości mechanicznych materiałów kompozytowych modyfikowanych fluorkiem wapnia**

Rozprawa na stopień doktora nauk medycznych

PROMOTOR: dr hab. n. med. Monika Łukomska-Szymańska

Zakład Stomatologii Ogólnej  
Katedra Stomatologii Odtwórczej



Łódź 2016

## **STRESZCZENIE**

Ze względu na swoje korzystne działanie związki fluoru są stosowane w wielu dziedzinach medycyny, również w stomatologii. Remineralizacja to jedno z następstw pozytywnego działania fluoru. Zawarte w ślinie minerały, głównie wapń i fluorki, są ponownie wychwytywane przez szkliwo. Związki fluoru mogą reagować z kryształami hydroksyapatytów szkliwa, w następstwie czego dochodzi do utworzenia fluoroapatytów. Skutkuje to wyższą wytrzymałością oraz większą opornością szkliwa na działanie kwasów produkowanych przez bakterie próchnicotwórcze. Fluor ma także właściwości bakteriostatyczne. Ma zdolność przenikania poprzez błonę komórkową bakterii do jej wnętrza. Poprzez blokowanie enzymów biorących udział w przemianie węglowodanów, fluor doprowadza do zahamowania wzrostu płytki nazębnej. Przedstawione powyżej mechanizmy działania jonów fluoru dowodzą, jak ważne dla profilaktyki próchnicy wtórnej może być wprowadzanie związków fluoru do materiałów kompozytowych. Jednakże w dostępnym piśmiennictwie naukowym brak jest jednak jednoznacznej opinii na temat wpływu fluorku wapnia na parametry mechaniczne materiałów kompozytowych.

### **Cel pracy**

Celem pracy była ocena właściwości mechanicznych, tj. wytrzymałości na trójpunktowe zginanie (TFS), średnicowej wytrzymałości na rozciąganie (DTS) oraz twardości materiałów kompozytowych zmodyfikowanych fluorkiem wapnia.

### **Materiał i metoda**

Materiał badawczy stanowiły dwa materiały kompozytowe: światłoutwardzalny eksperymentalny półpłynny materiał kompozytowy oraz materiał kompozytowy typu flow – Flow-Art (Arkona, Polska). Materiały te modyfikowano poprzez wprowadzenie do ich składu fluorku wapnia. Dla każdego materiału przygotowano siedem grup próbek zgodnie ze schematem przedstawionym w tabeli 1.

Tabela. 1. Grupy próbek wykonane z eksperymentalnego światłoutwardzalnego materiału kompozytowego i materiału Flow-Art

Grupa kontrolna	Grupa I	Grupa II	Grupa III	Grupa IV	Grupa V	Grupa VI
Eksperymentalny materiał kompozytowy (EMK)	EMK + 0,5% CaF <sub>2</sub>	EMK + 1% CaF <sub>2</sub>	EMK + 1,5% CaF <sub>2</sub>	EMK + 2% CaF <sub>2</sub>	EMK+ 2,5% CaF <sub>2</sub>	EMK + 5% CaF <sub>2</sub>
Flow-Art	Flow-Art +0,5% CaF <sub>2</sub>	Flow-Art +1% CaF <sub>2</sub>	Flow-Art +1,5% CaF <sub>2</sub>	Flow-Art +2% CaF <sub>2</sub>	Flow-Art +2,5% CaF <sub>2</sub>	Flow-Art +5% CaF <sub>2</sub>

Badanie (TFS) przeprowadzono przy użyciu uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej firmy Zwick/Roell Z020, przy prędkości przesuwu trawersu 0,75 mm/min. Badana próbka, o wymiarach 25 mm x 2 mm x 2 mm, została oparta na dwóch podporach w odległości 20 mm,

a pośrodku jej długości zostało przyłożone obciążenie pod kątem 90<sup>0</sup>. Otrzymane maksymalne naprężenie przy uszkodzeniu próbki to wytrzymałość na zginanie. Wytrzymałość na zginanie obliczano na podstawie wzoru:

$$FS = \frac{3FL}{2bh^2}$$

gdzie: b – szerokość [mm], h – wysokość [mm], L – rozstaw podpór (standardowo 20 mm) [mm], F – obciążenie w trakcie próby [N].

Badanie (DTS) prowadzono za pomocą urządzenia Zwick/Roell Z020. Próbka w kształcie cylindra o wymiarach 3 mm wysokości i 6 mm średnicy została spozycjonowana na poboczniczy walca na podstawie uniwersalnej maszyny testującej i poddawano obciążeniu aż do zniszczenia. Średnicową wytrzymałość na rozciąganie obliczano ze wzoru:

$$\sigma = DTS = \frac{2F}{\pi dh}$$

gdzie: F – siła powodująca zniszczenie próbki [N], d – średnica próbki [mm], h – wysokość próbki [mm].

Pomiaru twardości dokonano metodą Vickersa, polegającą na wciskaniu wgłębnika w kształcie ostrosłupa o podstawie kwadratu i kącie między przeciwległymi ścianami równym 136<sup>0</sup> w górną powierzchnię badanej próbki. Twardość Vickersa obliczono na podstawie wzoru:

$$HV = 1,8544 \frac{F}{d^2}$$

gdzie: F – siła obciążająca [N], d – średnia arytmetyczna przekątnych odcisku [mm].

Dla każdej grupy próbek przygotowano po 12 próbek dla poszczególnych metod badawczych. Próbki przechowywano w wodzie destylowanej i atmosferze powietrza przez 24 godziny.

### **Wyniki badań**

Wyniki badań TFS próbek wykonanych z EMK przechowywanych w atmosferze powietrza wykazały, że najwyższą wartość otrzymano w grupie V (2,5% CaF<sub>2</sub>) (66,85 ± 1,56 MPa), najniższą w grupie IV (2% CaF<sub>2</sub>) (31,11 ± 5,37 MPa). W środowisku wodnym najwyższą wartość stwierdzono dla grupy II (1% CaF<sub>2</sub>) (32,78 ± 5,77 MPa), najniższą dla grupy V (8,33 ± 5,88 MPa). Wyniki badań TFS próbek wykonanych z FA przechowywanych w atmosferze powietrza wykazały, że najwyższą wartość otrzymano w grupie kontrolnej (79,19 ± 18,26 MPa), najniższą w grupie II (1% CaF<sub>2</sub>) (39,75 ± 5,30 MPa). W środowisku wodnym najwyższą wartość stwierdzono dla grupy II (65,47 ± 5,51 MPa), najniższą dla grupy V (2,5% CaF<sub>2</sub>) (40,51 ± 12,50 MPa).

Wyniki badań DTS próbek z EMK przechowywanych w atmosferze powietrza wykazały, że najwyższą wartość otrzymano w grupie II (1% CaF<sub>2</sub>) (26,96 ± 3,51 MPa), najniższą w grupie V (2,5% CaF<sub>2</sub>) (16,63 ± 5,18 MPa). W środowisku wodnym najwyższą wartość stwierdzono dla grupy kontrolnej (31,55 ± 7,91 MPa), najniższą – dla grupy IV (2% CaF<sub>2</sub>) (15,84 ± 5,53 MPa). Wyniki badań DTS próbek z materiału FA przechowywanych w atmosferze powietrza wykazały, że najwyższą wartość otrzymano w grupie III (1,5% CaF<sub>2</sub>) (30,65 ± 5,85 MPa), najniższą – w grupie VI (5% CaF<sub>2</sub>) (21,40 ± 6,64 MPa). W środowisku wodnym najwyższą wartość stwierdzono dla grupy III (29,68 ± 5,37 MPa), najniższą dla grupy VI (22,59 ± 4,00 MPa).

Wyniki badań twardości próbek z EMK przechowywanych w atmosferze powietrza wykazały, że najwyższą wartość otrzymano w grupie V (2,5% CaF<sub>2</sub>) (32,27 ± 11,29 HV), najniższą – w grupie I (0,5% CaF<sub>2</sub>) (21,83 ± 14,51 HV). W środowisku wodnym najwyższą wartość stwierdzono dla grupy I (28,00 ± 13,16 HV), najniższą – dla grupy VI (5,0% CaF<sub>2</sub>) (11,83 ± 1,53 HV). Wyniki badań twardości próbek materiału FA przechowywanych w atmosferze powietrza wykazały, że najwyższą wartość otrzymano w grupie II (1,0% CaF<sub>2</sub>) (52,40 ± 1,84 HV), najniższą – w grupie IV (2,0% CaF<sub>2</sub>) (44,59 ± 5,12 HV). W środowisku wodnym najwyższą wartość stwierdzono dla grupy IV (49,11 ± 7,85 HV), najniższą dla grupy III (1,5% CaF<sub>2</sub>) (40,13 ± 7,84 HV).

## **Wnioski**

1. Najlepsze właściwości wytrzymałościowe uzyskano w przypadku wzbogacenia składu komercyjnego materiału kompozytowego dodatkiem 0,5% wag. fluorku wapnia oraz eksperymentalnego materiału kompozytowego – 1,0% wag.  $\text{CaF}_2$ .

2. Twardości oraz wytrzymałość na zginanie obu ocenianych materiałów przechowanych w atmosferze powietrza były wyższe niż dla materiałów przechowywanych w środowisku wodnym.

3. Materiał komercyjny charakteryzował się wyższymi wartościami wszystkich badanych właściwości wytrzymałościowych niż materiał eksperymentalny.

# ABSTRACT

The fluorine compounds are applied in many areas of medicine, including dentistry, due to their beneficial effect. Remineralization constitutes one of the positive outcome of the fluoride application. The minerals that can be found in saliva, mainly calcium and fluoride, are absorbed by the enamel anew. Fluorine compounds may react with the enamel hydroxyapatite crystals, which leads to fluorapatite formation. This triggers enamel increased durability and resistance to acid formed by carries producing bacteria. Fluorine is also known for its bactericidal properties. It can permeate the inside of bacteria through the mucous membrane. Additionally, fluorine blocks the enzymes involved in the carbohydrates metabolism and causes inhibition of dental plaque growth.

The above listed properties of fluorine ions prove that introduction of fluorine compounds to composite materials is significant to prevent secondary carries appearance. However, the available scientific literature lacks unequivocal opinion on the effect of calcium fluoride on the mechanical properties of composite materials.

## Purpose

The aim of the study was to evaluate mechanical parameters, i.e. Three-Point Flexural Strength (TFS), diametrical tensile strength (DTS) and hardness of composite materials modified by calcium fluorine.

## Materials and Methods

Two composite materials were studied: experimental light-hardened, semi-liquid composite material and flow composite material – Flow-Art (Arkona, Poland). Both materials were modified by adding calcium fluoride. For each material there were prepared seven groups of samples according to the scheme presented in Table 1.

Table 1. Groups of samples made of experimental light- hardened composite material and Flow-Art material

Controlled trial	Group I	Group II	Group III	Group IV	Group V	Group VI
Tested composite material (EMK)	EMK + 0.5% CaF <sub>2</sub>	EMK + 1% CaF <sub>2</sub>	EMK + 1.5% CaF <sub>2</sub>	EMK + 2% CaF <sub>2</sub>	EMK+ 2.5% CaF <sub>2</sub>	EMK + 5% CaF <sub>2</sub>
Flow-Art	Flow-Art +0.5% CaF <sub>2</sub>	Flow-Art +1% CaF <sub>2</sub>	Flow-Art +1.5% CaF <sub>2</sub>	Flow-Art +2% CaF <sub>2</sub>	Flow-Art +2.5% CaF <sub>2</sub>	Flow-Art +5% CaF <sub>2</sub>

In TFS study the Zwick/Roell Z020 universal strength testing machine was used, with the traverse speed of 0.75 mm/min. The tested sample with dimensions 25 mm x 2 mm x 2 mm was located on two supports at a distance of 20 mm, with a load applied in the middle of its length at an angle of 90°. The maximum flexural tension used until tested sample damage, comprises \_\_\_\_\_ for a tensile strength. The flexural strength was calculated using the formula:

$$FS = \frac{3FL}{2bh^2}$$

where: b – width [mm], h – height [mm], L – supports distance (standard 20 mm) [mm], F – tested load [N].

DTS study was carried out with a Zwick/Roell Z020 machine, used for the cylinder-shaped sample, characterized with dimensions of 3 mm height and 6 mm radius, to be positioned onto the area of the cylinder side and subjected to a load until damage. The average tensile strength was calculated by the formula:

$$\sigma = DTS = \frac{2F}{\pi dh}$$

where: F – the strength causing sample damage [N] d – sample radius [mm], h – sample height [mm].

Upon the Vickers hardness method, the indenter in the shape of pyramid with square as a bottom and an angle between the opposing walls of 136°, was pressed onto the top surface of the tested sample. Vickers hardness was calculated using the formula:

$$HV = 1,8544 \frac{F}{d^2}$$

where: F – loading force [N] d – the arithmetic mean of the diagonals of the indentation [mm].

For each sample group 24 specimens were prepared for every test method. The samples were stored in air (12 samples) and distilled water (12 samples) for 24 hours.

## Results

The results of TFS study on samples made of the EMK material and stored in atmospheric air, proved the highest value obtained in Group V (2.5% CaF<sub>2</sub>) (66.85 ± 1.56 MPa), and the lowest in Group IV (2% CaF<sub>2</sub>) (31.11 ± 5.37 MPa). The highest aqueous samples value was observed in Group II (1% CaF<sub>2</sub>) (32.78 ± 5.77 MPa), and the lowest in

group V ( $8.33 \pm 5.88$  MPa). The results of TFS study on the samples made of FA material stored in atmospheric air, showed greatest value in controlled trial ( $79.19 \pm 18.26$  MPa), and smallest in Group II (1%  $\text{CaF}_2$ ) ( $39.75 \pm 15.30$  MPa). The highest value for aqueous samples was indicated in group II ( $65.47 \pm 5.51$  MPa), and the lowest in group V (2.5%  $\text{CaF}_2$ ) ( $40.51 \pm 12.50$  MPa).

The results of DTS study on samples made of the EMK material and stored in atmospheric air, shown that the highest value was given in Group II (1%  $\text{CaF}_2$ ) ( $26.96 \pm 3.51$  MPa), and the lowest in Group V (2.5%  $\text{CaF}_2$ ) ( $16.63 \pm 5.18$  MPa). In aqueous samples the highest value appeared in controlled trial ( $31.55 \pm 7.91$  MPa), and the lowest in group IV (2%  $\text{CaF}_2$ ) ( $15.84 \pm 5.53$  MPa). The DTS test on samples made of FA material stored in atmospheric air, revealed the highest value in Group III (1.5%  $\text{CaF}_2$ ) ( $30.65 \pm 5.85$  MPa), and the lowest in Group VI (5%  $\text{CaF}_2$ ) ( $21.40 \pm 6.64$  MPa). Aqueous samples proved greatest value in group III ( $29.68 \pm 5.37$  MPa), and smallest in Group VI ( $22.59 \pm 4.00$  MPa).

The results of hardness study on samples made of the EMK material and stored in atmospheric air shown that the highest value was obtained in Group V (2.5%  $\text{CaF}_2$ ) ( $32.27 \pm 11.29$  HV) and the lowest in Group I (0.5%  $\text{CaF}_2$ ) ( $21.83 \pm 14.51$  HV). As for aqueous samples, the highest value was noted in Group I ( $28.00 \pm 13.16$  HV) and lowest in Group VI (5.0%  $\text{CaF}_2$ ) ( $11.83 \pm 1.53$  HV). The effect of hardness tests on samples of FA stored in atmospheric air revealed that the best result was in Group II (1.0%  $\text{CaF}_2$ ) ( $52.40 \pm 1.84$  HV) and the worst in Group IV (2.0%  $\text{CaF}_2$ ) ( $44.59 \pm 5.12$  HV). The highest value for aqueous samples occurred in Group IV ( $49.11 \pm 7.85$  HV) and the lowest in Group III (1.5%  $\text{CaF}_2$ ) ( $40.13 \pm 7.84$  HV).

## **Conclusions**

1. The best results in terms of material strength were reached for the commercial composite material enriched with 0.5% weight of fluorine and 1%  $\text{CaF}_2$  experimental composite material

2. The hardness and flexural strength of both tested materials were greater for those stored in the atmospheric air rather than the materials stored in the aqueous environment.

3. The commercial composite obtained better values in terms of all tested mechanical parameters than the experimental one.