

Porównanie wybranych własności mechanicznych PMMA sieciującego na gorąco z PMMA sieciującym na zimno

M. Kopeć^a, K. Paluch^a, K. Sobolewska^a, T. Tański^b, G. Chladek^c

^a Studenci Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny
e-mail: sobolkatarzynka@gmail.com

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie
e-mail: tomasz.tanski@polsl.pl

^c Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Inżynierii Materiałów Biomedycznych
e-mail: grzegorz.chladek@polsl.pl

Streszczenie: W artykule podjęto rozprawę na temat własności porównując materiał PMMA sieciujący na zimno oraz materiał PMMA sieciujący na gorąco. Znormalizowane próbki poddawano badaniom mikrotwardości, twardości kulkowej oraz odporności na zginanie.

Abstract: There are compared two groups of PMMA materials- hot polymerized and cold polymerized. Normalized samples were examined - microhardness, hardness and flexural strength. The achieved results allowed to choose the best material for the prothesis.

Słowa kluczowe: PMMA, sieciowanie na gorąco, sieciowanie na zimno, protezy, wytrzymałość, twardość kulkowa, mikrotwardość

1. WSTĘP

W dzisiejszych czasach wymagania pacjentów dotyczące estetyki uzupełnień protetycznych są bardzo wysokie. Od wielu lat poszukiwane są różne metody wytwarzania uzupełnień protetycznych zarówno stałych jak i ruchomych, które powinny cechować się jak najwyższą jakością. Braki utraconych tkanek w jamie ustnej są możliwe do odbudowania dzięki zastosowaniu nowoczesnych materiałów i technologii. Do stosowania w stomatologii na przełomie lat zaczęto poszukiwać nowych materiałów innych niż metale [1].

Znaczny rozwój biomateriałów nastąpił w połowie XX wieku, kiedy zdobyto wiedzę w dziedzinie chemii polimerów. Aktualnie jednym z materiałów szeroko stosowanych w protetyce są polimery, a spośród nich dobrymi własnościami wyróżnia się polimetakrylan metylu – PMMA, który jest wykorzystywany między innymi do wykonywania protez i koron

[1,2]. Istnieje bardzo duże prawdopodobieństwo, że tworzywa akrylowe przejdą kolejne modyfikacje, bądź zostaną całkowicie wyparte nowymi materiałami, które będą charakteryzowały się znacznie lepszymi własnościami. Aktualnie pomimo wielu prób zastąpienia ich innymi tworzywami, nadal stanowią jeden z czołowych materiałów protetycznych [1-3].

Czysty PMMA jest polimerem amorficznym, o połyskliwej powierzchni oraz wysokiej przezierności, dodatkowo posiada bardzo dobrą wytrzymałość oraz stałość wymiarową. Materiał ten wyróżnia się także dobrymi własnościami optycznymi, znakomitą odpornością na wpływy atmosferyczny oraz dobrą udarnością. Posiada zdolność do termo formowania i można go modyfikować. Otrzymywany jest poprzez rodnikową polimeryzację metakrylanu metylu [2,4].

Celem pracy jest zbadanie oraz porównanie wybranych własności mechanicznych polimetakrylanu metylu sieciującego na gorąco z PMMA sieciującym na zimno.

2. PRZEGLĄD PIŚMIENNICTWA

2.1. Wykorzystanie biopolimerów w stomatologii

W technologii wykonawstwa protez i uzupełnień stomatologicznych stosowane są liczne związki wielocząsteczkowe. Głównymi materiałami z grupy biopolimerów, jakie są wykorzystywane w pracach stomatologicznych są materiały elastyczne i tworzywa akrylowe. PMMA - polimetakrylan metylu to najczęściej używane tworzywo akrylowe, posiadające doskonałe właściwości takie jak odporność na działanie kwasów, wysoka wytrzymałość mechaniczna, odporność na ścieranie i możliwość łatwego barwienia. Na protezy stomatologiczne stosowane są przeważnie mieszaniny polimetakrylanu z kopolimerami metakrylanu metylu, etylu, propylu lub butylu [2, 5].

Polimetakrylan metylu potocznie nazywany jest szkłem organicznym. Jest to termoplastyczne tworzywo o strukturze amorficznej, odporne na działanie ultrafioletu, dzięki czemu nie żółknie lecz pozostaje przezroczyste, a ponad to charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami optycznymi. PMMA jest odporny na biodegradację i nie wykazuje trudności w obróbce, jest to twarde tworzywo odporne na zarysowania, sztywne, odporne na starzenie i wpływ czynników atmosferycznych. Najczęściej wykorzystuje się go jako materiał do budowy lub obudowy różnego rodzaju elementów urządzeń, testerów protez i pomp serca [6].

Powszechnie wykorzystywanym materiałem w protetyce stomatologicznej są żywice akrylanowe występujące pod postacią proszku i płynu. Dodatkowymi składnikami takiej mieszanki są ftalandibutyloxy – substancja zmiękczejaca, aceton oraz różnego rodzaju stabilizatory. Na jakość uzyskiwanego materiału stomatologicznego decydujący wpływ wywiera proces polimeryzacji. Przeważnie polimeryzacja przeprowadzana jest w podwyższonej temperaturze – polimeryzacja na gorąco, jednakże w przypadku samorzutnie polimeryzujących substratów, proces może przebiegać w temperaturze otoczenia – polimeryzacja na zimno [5].

2.2. Monomer i polimer

W przypadku materiałów na płyty protez jednym ze składników jest monomer będący płynem. Monomer metakrylanu metylu (ester metylowy kwasu metakrylowego) jest bezbarwną, łatwopalną cieczą, o bardzo charakterystycznym zapachu. Temperatura wrzenia tej cieczy wynosi $100,3^{\circ}\text{C}$, natomiast gęstość wynosi $0,945\text{g/cm}^3$. Im dłuższy łańcuch w monomerze, tym wykazuje mniejszą reaktywność, rozpuszczalność w wodzie, jak również temperaturę zeszklenia, która zależnie od typu polimeru waha się między 100°C a 110°C . Temperatura zeszklenia jest wartością, poniżej której polimer przechodzi ze stanu miękkiego w stan twardy (szklisty). Otrzymywanie metakrylanu metylu zachodzi poprzez reakcję dwuetapową. Pierwszy etap polega na reagowaniu kwasu cyjanowodorowego z acetonem. W wyniku czego otrzymuje się cjanohydryna acetonu. Drugi etap to reakcja estryfikacji, cjanohydryna reaguje z metanolem w obecności kwasów. Wynikiem tego jest otrzymanie metakrylanu metylu [2, 7, 8].

W celu uniknięcia samorzutnej polimeryzacji monomeru należy przechowywać go w szczelnie zamkniętych butelkach z ciemnego szkła. Dodatkowo dodaje się do niego stabilizatory (inhibitory) stanowiące związki, łatwo łączące się z tlenem, w związku z czym niedopuszczalne jest działanie tlenu. Jako inhibitory używane są para hydrochinon, pirogalol lub beta naftol. Dodawane mogą być także monomery metakrylanu etylowego, chlorku winylu, octanu winylu, styrenu, ftalany dwubutyli, ftalany dwumetyli, safol, aceton i inne. Uzyskanie wymaganych cech fizycznych spolimeryzowanego tworzywa jest możliwe poprzez odpowiedni dobór wcześniej wspomnianych dodatków.[2,5,6]

Ftalan dwubutyli, dimetyli i safol, które są plastyfikatorami dodane w ilości do 10% przyspieszają i ułatwiają wymieszanie proszku z płynem. Natomiast większe ich ilości nadają tworzywu pewną plastyczność. Dodatek acetonu ułatwia łączenie się monomeru z polimerem. Monomer wraz z zawartymi składnikami w przypadku długotrwałego kontaktu ze skórą może wywoływać reakcje alergiczne, które objawiają się poprzez zaczerwienienia, pęknięcia naskórka bądź też małych pęcherzyków z osoczem w środku. Jego opary działają również drażniąco na układ oddechowy, a długotrwała ekspozycja na oddziaływanie metakrylanów skutkuje uszkodzeniami wątroby, nerek, mózgu oraz utratę wagi.[2,5,6]

W przypadku materiałów przeznaczonych do wykonywania płyt protez drugim składnikiem układu jest polimer, który występuje w postaci proszku, składającego się głównie z polimetakrylanu metylu. W powiększeniu widać, że proszek tworzą kuleczki o średnicy $40\text{--}120\mu\text{m}$. [2]

Polimetakrylan metylu nie ma zapachu, jest nietoksyczny, a jego temperatura mięknienia wynosi od 100 do 110°C . Im dłuższy jest łańcuch, tym temperatura ta maleje. Wytwarzany jest on z monomeru poprzez reakcję: polimeryzacji w masie (płyty lub pręty z PMMA), emulsyjną (farby akrylowe) bądź też suspensyjną (drobne perełki), która najczęściej stosowana jest do celów stomatologicznych. Zazwyczaj nadtlenek dibenzoilu rozpuszczalny w monomerze jest inicjatorem polimeryzacji. [2,5,19]

Aby tworzywo akrylowe było podobne do zabarwienia tkanki stosowane są pigmenty, takie jak siarczek rtęci, siarczek kadmu, selenek kadmu, tlenek żelaza III lub sadza,

choć ze względu na udowodnioną toksyczność sole kadmu wycofano. Wymienione pigmenty dodawane są albo na etapie samej polimeryzacji monomeru (pigmenty są zamknięte w perełkach polimeru), albo poprzez zmieszanie mechaniczne z perełkami polimeru po polimeryzacji. Oprócz pigmentów dodawane są również tlenki cynku oraz tytanu jako substancje zmętniające [2, 7, 9].

Czasami w celu zmniejszenia kruchości polimerów, dodaje się do nich niewielkie ilości plastyfikatorów. Najczęściej są to estry kwasów organicznych i wyższych alkoholi (cytryniany czy ftalany). Mogą one być zawarte zarówno w proszku, jak i w monomerze. Chemicznie czysty polimer charakteryzuje się dużą przejrzystością optyczną oraz przepuszczalnością światła (91-92%). W przypadku wytworzonych płyt protezowych skutkuje to brakiem możliwości zlokalizowania pęknięcia na jej powierzchni przy użyciu promieni rentgenowskich. Dlatego w celu zmniejszenia przepuszczalności promieniowania do materiału dodawane są związki metali ciężkich, takich jak: bar lub napełniacze szklane. Aktualnie tworzone są nowe dodatki, które poprawiają estetykę, zmniejszają przepuszczalność promieni rentgenowskich oraz nie wykazują cytotoxyczności lub mutagenności [2,7-9].

2.3. PMMA sieciujące na gorąco i PMMA sieciujące na zimno

Akrylanowe tworzywa termoutwardzalne zazwyczaj są stosowane do wykonywania płyt protez całkowitych i częściowych, zębów, szyn chirurgicznych oraz koron [10]. Warunkiem do przeprowadzenia polimeryzacji jest wysoka temperatura. Przez rozkład nadtlenu do końca łańcucha polimeru przyłączają się cząsteczki monomeru, które powodują jego wydłużenie. W związku z tym, że proces zachodzi w około 90-95%, to jakaś część monomeru nie zdąży spolimeryzować i zostaje w wolnej postaci. Monomer ten nazywany jest monomerem reszkowym [2].

W zależności od rodzaju materiału i grubości wykonywanej protezy występują dwa sposoby polimeryzacji: szybka i długoczasowa. Ważną kwestią jest uwzględnienie faktu, który mówi o tym, że powolniejsze ogrzewanie mieszaniny łącznie z długimi progami czasowymi powoduje uzyskanie tworzywa o większej masie cząsteczkowej, co w efekcie daje lepsze właściwości mechaniczne oraz brak porowatości. Materiał akrylowy może być również polimeryzowany samym ciepłem bez udziału wody, należy jednak pamiętać, aby temperatura podczas tego procesu nie przekraczała 150–160°C, gdyż może to powodować zauważalną zmianę barwy w wyniku rozkładu termicznego niektórych pigmentów [2].

Tworzywa polimeryzujące na zimno należą do grupy polimerów termoutwardzalnych, jednak z uwagi na sposób ich polimeryzacji kwalifikuje się je również do grupy polimerów chemoutwardzalnych. Akrylanowe tworzywa chemoutwardzalne inaczej nazywane są szybkopolimerami lub samopolimerami, które znajdują zastosowanie podczas napraw protez ruchomych. Płyn, czyli monomer jest metakrylanem metylu, zawierającym aminy trzeciorzędowe lub czwartorzędowe sole amoniowe. Wadami akrylanów jest zawartość wysokiego stężenia monomeru reszkowego oscylująca w okolicy 4%, wynikiem jest

mniej wytrzymałość mechaniczna i większe odkształcenie początkowe w porównaniu z materiałami sieciującymi na gorąco oraz niestabilność koloru [10].

Dokładne wymieszanie polimeru z monomerem zgodnie z zaleceniami producenta gwarantuje powstanie spójnej masy, która w trakcie zarabiania w bardzo szybkim tempie przechodzi kolejne fazy ciasta akrylowego. Materiały łączymy w szklanym naczyniu do momentu, aż proszek całkowicie zwilży się płynem, zawartość proszku do płynu w proporcjach wynosi ok. 2: 1. Materiał wstępnie ma fazę piasku i dość płynną konsystencję, pod przykryciem zapobiegającym parowaniu monomeru lepka ciecz gęstnieje po upływie ok. 3 minut i zaczyna przechodzić w fazę nitek. Zagniatanie masy jest możliwe po ok. 7 minutach. Po kwadransie od przygotowania masy zaczyna ona wiązać i wydzielać ciepło, ponieważ jest to reakcja egzotermiczna. Czas wiązania zależy od temperatury i proporcji polimeru do monomeru, dlatego też można nim dowolnie sterować. Większa ilość monomeru, zagwarantuje dłuższy czas wiązania, przy jednoczesnym pogorszeniu właściwości. Istnieje bowiem prawdopodobieństwo dużego skurczu polimeryzacyjnego, powstanie porów wewnątrz materiału przez co obniży się odporność mechaniczna oraz będzie następowało wydzielanie monomeru resztkowego, który ma działanie toksyczne. Jeżeli jakaś część proszku w pierwszej fazie mieszania zostanie niedokładnie zwilżona, w efekcie może wpływać na smugowaty lub zblanszowany wygląd protezy wynikający z niecałkowitej polimeryzacji akrylanu. W całym procesie decydujące znaczenie ma prawidłowy proces utwardzenia tworzywa akrylowego [2].

W celu pozbycia się ze struktury spolimeryzowanego materiału sporej ilości porów, materiał poddaje się działaniu podwyższonego ciśnienia, które wynosi ok. 0,1 – 0,8MPa w zależności od zastosowanego urządzenia. 0,15 – 0,2MPa puszką do napraw, 0,25 – 0,3MPa garnek polimeryzacyjny i 0,6 – 0,8MPa polimeryzator ciśnieniowy. Przy okazji materiał zostaje utwardzony. Im wyższe ciśnienie lub temperatura, tym mniejsza zawartość monomeru resztkowego i wyższa odporność mechaniczna. W związku z tym, że szybkopolimery podczas sieciowania mogą osiągać temperaturę 75°C, napraw nie należy wykonywać w ustach pacjenta. Pęknięcia PMMA są bardzo wyraźne i mają charakter ostrokrawędziowy. Proteza przed reperacją powinna zostać dokładnie oczyszczona i zdezynfekowana [2].



Rys.1. Faza mokrego piasku. Faza miękkiej gumy.

Fig.1. Phase Wet Sand. Phase soft rubber.

Czas trwania danej fazy zależy od kilku czynników, takich jak:

- Temperatura, w której przechowywana jest mieszanina proszku z płynem. Im jest ona wyższa, tym szybciej zachodzi proces samego rozpuszczania.
- Masa cząsteczkowa polimeru – im większa masa, tym wolniej zachodzą poszczególne fazy,
- Skład polimeru oraz monomeru – obecność plastyfikatorów przyspiesza proces polimeryzacji,
- Dodatek rozpuszczalników do monomeru – przy dodaniu alkoholu etylowego, chloroformu lub acetonu możliwe jest przyspieszenie procesu żelowania układu proszek-płyn,
- Granulacja oraz kształt granulek – cząstki o kształtach nieregularnych mają większą powierzchnię właściwą, w związku z czym szybciej absorbują monomer, przez co materiał osiąga konsystencję gumy nawet w czasie do 5 minut. Większa powierzchnia właściwa polimeru wymusza użycie większej ilości monomeru do zmieszania. Polimer o mniejszej granulacji rozpuszcza się szybciej,
- Stosunku proszek - płyn – w momencie użycia zbyt dużej ilości płynu, faza mokrego piasku dosyć szybko przejdzie w fazę nitkę, a w dodatku proces zatrzyma się na tym etapie. Materiał poddany polimeryzacji w takiej postaci po związaniu będzie miał pory. Natomiast przy sporym nadmiarze płynu faza miękkiej gumy może zostać osiągnięta nawet po 20 minutach od czasu, który jest deklarowany przez producenta [2, 10].

3. MATERIAŁ I BADANIA

Materiałem do badań były dwa rodzaje PMMA. Dla akrylu sieciującego na gorąco użyto: Vertex Rapid Simplified oraz Villacryl H Plus. Natomiast dla PMMA sieciującego na zimno zastosowano: Villacryl S i Vertex Self – Curing. Wszystkie próbki do badań wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 20795-1. Z każdego materiału wycięto płytki o wymiarach 65x10x33mm. Następnie próbki umieszczono w komorze starzejącej wypełnionej wodą o temperaturze 37°C. Połowę z nich starzono przez 48 godzin, natomiast drugą część przez 28 dni.

Do badania wytrzymałości na zginanie wykorzystano trójpunktowy model zginania. Rozstaw między podporami wynosił 50mm. Użyto maszyny Zwick/Roell Z020 (Rys.2.). Do obliczenia wyników skorzystano ze wzorów [13]:

$$\sigma = \frac{3 \cdot F \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2}$$

gdzie:

- F - maksymalna siła [N],
- l - rozstaw ramion [mm],
- b – szerokość próbki [mm],
- h – grubość próbki [mm].

$$E = \frac{F_1 \cdot l^3}{4 \cdot b \cdot h^3 \cdot d}$$

gdzie:

- F_1 - siła w punkcie przejścia z wykresu prostoliniowego w krzywą [N],
- l - rozstaw ramion [mm],
- b - szerokość próbki [mm],
- h - grubość próbki [mm],
- d - ugięcie pod wpływem siły F_1 [mm].



Rys. 2. Maszyna do badania wytrzymałości na zginanie Zwick/Roell Z020.

Fig. 2. The test machine has a bending strength Zwick / Roell Z020.

Badanie mikrotwardości wykonano przy użyciu metody Vickersa. Obciążenie wynosiło 100g. Wszystkie rodzaje materiałów poddano 10 pomiarom, gdzie każdy trwał 15 sekund.

Badanie twardości kulkowej zostało wykonane maszyną Zwick/Roell 3106 (rys.3.). Jest to technologia pomiaru twardości opracowana specjalnie dla tworzyw sztucznych przez firmę Zwick. Jej schemat jest podobny do metody Rockwella. Jako wgłębnik stosuje się stalową kulkę. Do badania zastosowano obciążenie równe 358N. Czas pomiaru wynosił 30s, dla każdego materiału wykonano 10 prób.



Rys. 3. Twardościomierz kulkowy.

Fig. 3. Hardness ball.

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

4.1. Wyniki pomiaru mikrotwardości

Przeprowadzone pomiary twardości wykazały, że próbki poddane starzeniu przez 28 dni charakteryzują się wyższą mikrotwardością od próbek poddanych starzeniu przez 48h. Największą średnią mikrotwardość wykazał materiał Villacryl H Plus po 28 dniach starzenia

(20,44HV_{0,1}), natomiast najmniejszą materiał Vertex Self – Curing zarówno po 48h starzenia, jak i po 28 dniach starzenia. Zestawienie wszystkich pomiarów przedstawia Tabela 1.

Tabela 1. Wyniki badania mikrotwardości dla wszystkich próbek.

Table 1. The microhardness test results for all samples.

Numer pomiaru	Twardość [HV _{0,1}]			
	Villacryl H Plus	Vertex Rapid Simplified	Villacryl S	Vertex Self - Curing
Pomiar po 48h starzenia				
1	20,7	17,6	15,7	15,6
2	19,7	18,3	16,5	15,2
3	17,0	18,9	16,0	15,4
4	19,0	17,4	17,5	15,2
5	18,7	18,6	16,4	14,8
6	18,0	17,7	16,5	15,0
7	20,1	18,8	16,4	15,8
8	20,7	17,9	16,4	15,7
9	2,4	17,4	16,5	16,3
10	20,7	17,0	16,9	15,8
Średnia	19,50	17,96	16,5	15,5
Odchylenie standardowe	1,288	0,655	0,456	0,424
Pomiar po 28 dniach starzenia				
1	20,1	18,2	18,3	18,4
2	19,9	19,8	16,4	17,5
3	19,6	19,0	17,8	18,6
4	20,4	20,4	16,8	19,0
5	20,0	17,9	19,8	19,9
6	22,4	19,1	17,8	19,0
7	20,6	19,5	16,4	17,9
8	19,7	22,4	17,0	18,3
9	22,3	20,6	18,4	18,9
10	19,4	18,8	17,7	17,6
Średnia	20,44	19,57	17,6	18,5
Odchylenie standardowe	1,068	1,318	0,996	0,696

4.2. Wyniki badania twardości kulkowej

Wyniki pomiarów zostały przedstawione w Tabeli 2. Na podstawie wykonanych prób obliczono średnią oraz odchylenie standardowe. Największą twardością charakteryzuje się Villacryl H Plus zarówno po starzeniu po 48h, jak i po starzeniu przez 28 dni. Natomiast najniższą średnią wartość po starzeniu przez 48h wykazał Villacryl S, a po starzeniu przez 28 dni Vertex Rapid Simplified.

Tabela 2. Wyniki badania twardościomierzem kulkowym wszystkich próbek.

Table 2. Ball hardness test samples.

Numer pomiaru	Twardość [N/mm ²]			
	Villacryl H Plus	Vertex Rapid Simplified	Villacryl S	Vertex Self – Curing
Pomiar po 48h starzenia				
1	160,9	158,2	159,5	141,0
2	163,6	154,4	162,2	133,9
3	162,2	155,6	165,0	147,2
4	163,6	156,9	150,7	143,9
5	163,6	154,4	159,5	145,0
6	167,9	156,9	158,2	146,1
7	160,0	154,4	160,9	142,9
8	159,5	151,9	163,6	249,5
9	160,9	154,4	155,6	141,8
10	162,2	154,4	159,5	153,1
Średnia	162,44	155,15	159,5	144,4
Odchylenie standardowe	2,434	1,795	3,881	4,938
Pomiar po 28 dniach starzenia				
1	170,9	166,5	156,9	159,5
2	174,0	167,9	148,4	151,9
3	167,9	162,2	162,2	150,7
4	158,2	165,0	154,4	159,5
5	156,9	162,2	155,6	149,5
6	172,5	159,5	147,2	158,2
7	165,0	155,6	162,2	155,6
8	167,9	159,5	149,5	148,4
9	172,5	158,2	159,5	148,4
10	172,5	159,5	147,2	158,2
Średnia	167,8	161,8	154,3	154,0
Odchylenie standardowe	6,084	4,059	5,648	4,434

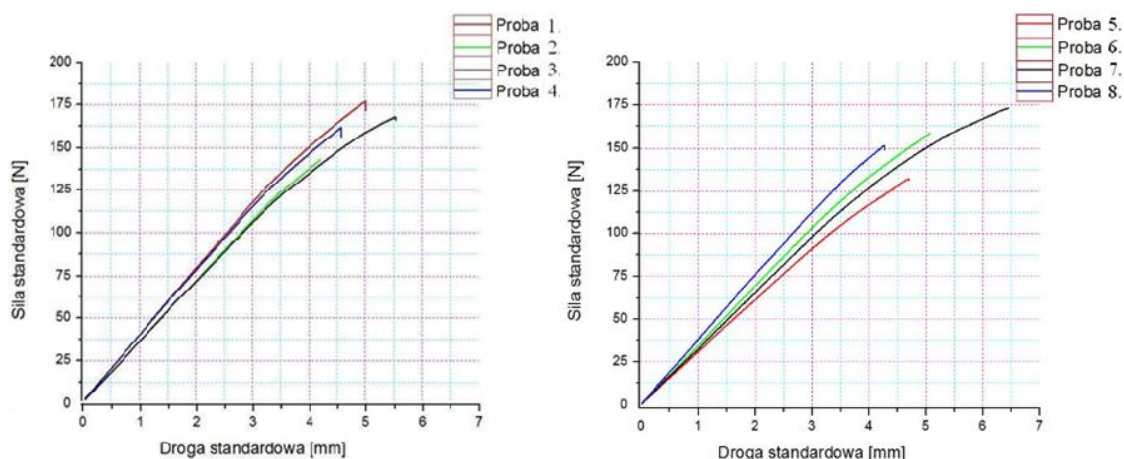
4.3. Wyniki badania wytrzymałości na zginanie

Tabela 3 przedstawia wyniki uzyskane w badaniu wytrzymałości na zginanie dla próbek z akrylu sieciowanego na gorąco, które starzono przez 48h. Średnia wartość modułu sprężystości materiału Vertex Rapid Simplified to 3062,200MPa, w przypadku Villacryl'u H plus wartość ta wynosiła 2855,149MPa. Wytrzymałość na zginanie dla tworzywa Vertex Rapid Simplified uzyskała wynik 101,587MPa, a dla Villacryl'u H Plus 103,659MPa. W badaniu otrzymano również średnią odkształcenia plastycznego, która osiągnęła wartość dla Vertex'u Rapid Simplified 3,952%, natomiast dla Villacryl'u H Plus wynosiła 4,048%. Rys. 4 i 5 przedstawiają wykresy dotyczące materiałów: Vertex Rapid Simplified i Villacryl'u H Plus starzonych w dejonizowanej wodzie przez 48h.

Tabela 3. Wyniki badania wytrzymałości na zginanie dla PMMA sieciowanego na gorąco po 48h starzenia.

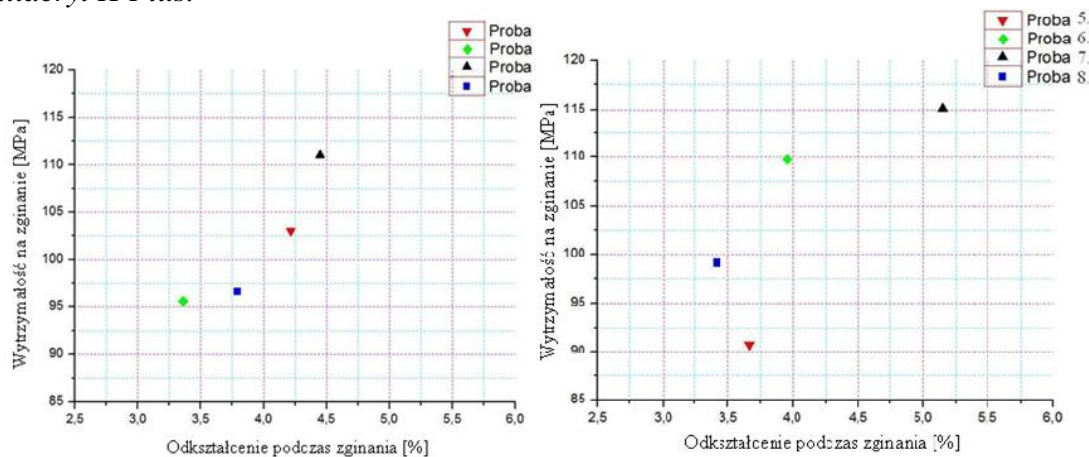
Table 3. Results of testing flexural crosslinked PMMA hot after 48 hours of aging.

Numer próbki	Moduł sprężystości E [MPa]	Wytrzymałość na zginanie σ [MPa]	Odkształcenie podczas zginania ε [%]
Vertex Rapid Simplified			
1	2923,247	103,027	4,216
2	3046,935	95,596	3,358
3	3214,744	111,042	4,449
4	3063,872	96,682	3,784
Średnia	3062,200	101,587	3,952
Odchylenie standardowe	119,462	7,105	0,482
Villacryl H Plus			
5	2445,482	90,722	3,667
6	3045,014	109,691	3,959
7	2771,075	115,112	5,153
8	3159,026	99,112	3,413
Średnia	2855,149	103,659	4,048
Odchylenie standardowe	317,955	10,887	0,770



Rys. 4. Wykres zależności siły od drogi po 48h starzenia – a) Vertex Rapid Simplified, b) Villacryl H Plus.

Fig. 4. Graph of the force from the road after 48 hours of aging - a) Vertex Rapid Simplified, b) Villacryl H Plus.



Rys. 5. Wykres zależności wytrzymałości na zginanie od odkształcenia podczas zginania po 48h starzenia – a) Vertex Rapid Simplified, b) Villacryl H Plus.

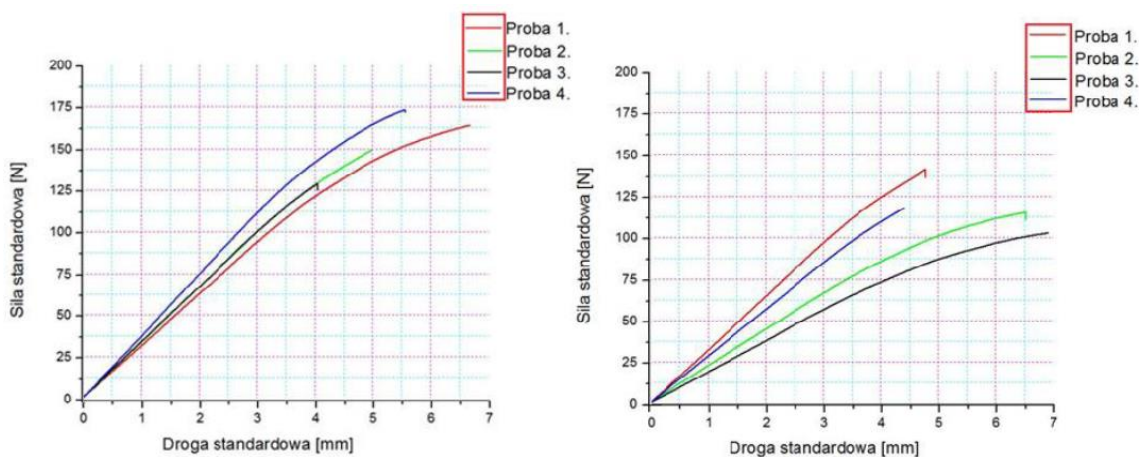
Fig. 5. A plot of the bending strength in bending deformation after 48 hours of aging - a) Vertex Rapid Simplified, b) Villacryl H Plus.

W Tabeli 4 zestawiono wyniki badania wytrzymałości na zginanie, odkształcenie oraz moduł sprężystości materiału PMMA sieciowanego na zimno po starzeniu w wodzie dejonizowanej przez 48h. Średnia wytrzymałość na zginanie próbek wykonanych z Villacryl'u S wynosiła 88,666 MPa, a dla Vertex'u Self Curing 102,169 MPa. Średnie odkształcenie tworzywa Villacry S osiągnęło wartość 4,038% natomiast tworzywa Vertex Self - Curing 4,139%. W przypadku Villacryl'u S moduł sprężystości wynosił 2739,624 MPa a dla Vertex'u Self - Curing 2789,838 MPa. Na Rys. 6 i 7 zobrazowano zależności dotyczące akrylu sieciowanego na zimno i starzonego przez 48h.

Tabela 4. Wyniki badania wytrzymałości na zginanie dla PMMA sieciowanego na zimno po 48h starzenia.

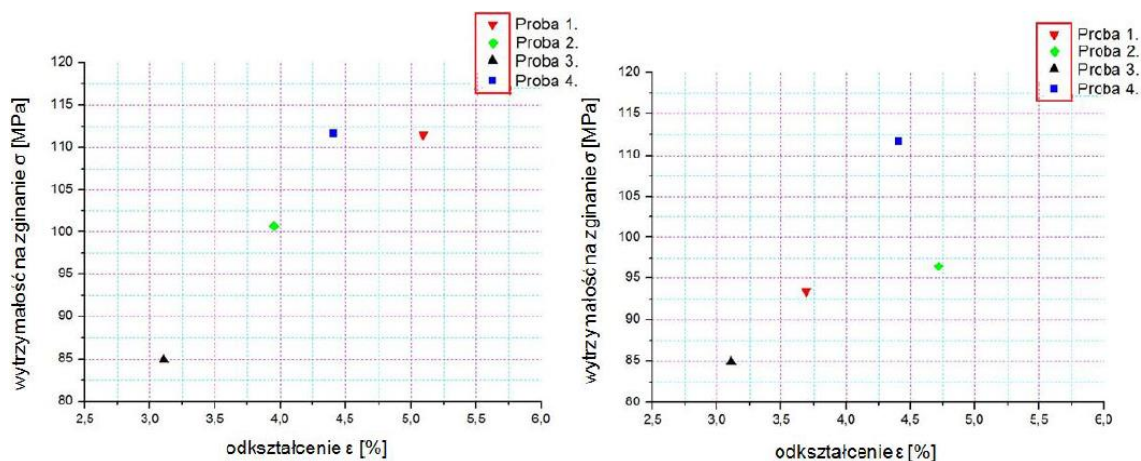
Table 4. Results of tensile flexural crosslinked PMMA cold after 48 hours of aging.

Numer próbki	Moduł sprężystości E [MPa]	Wytrzymałość na zginanie σ [MPa]	Odształcenie podczas zginania ε [%]
Vertex Self – Curing			
1	2697,616	111,532	5,093
2	2840,932	100,695	3,953
3	2976,438	84,889	3,104
4	3031,078	111,669	4,406
Średnia	2886,516	102,196	4,139
Odchylenie standardowe	129,176	10,939	0,722
Villacryl S			
5	2718,490	93,511	3,690
6	2640,900	69,521	4,713
7	2783,212	104,848	4,474
8	2752,895	86,784	3,274
Średnia	2739,624	88,666	4,038
Odchylenie standardowe	58,256	12,8	0,581



Rys. 6. Wykres zależności siły od drogi po 48h starzenia – a) Vertex Self - Curing, b) Villacryl S.

Fig. 6. Wykres The force from the road after 48 hours of aging - a) Vertex Self - Curing, b) Villacryl S.



Rys. 7. Wykres zależności wytrzymałości na zginanie od odkształcenia podczas zginania po 48h starzenia – a) Vertex Self - Curing, b) Villacryl S.

Fig. 7. A plot of the bending strength of the bending deformation during the 48 hours of aging - a) Self Vertex - Curing b) Villacryl S.

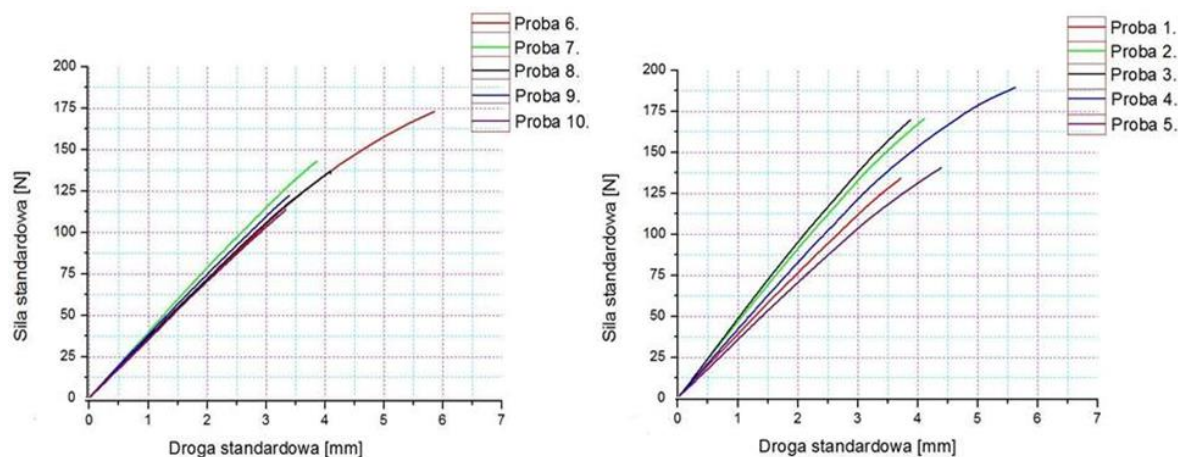
Tabela 5. Wyniki badania wytrzymałości na zginanie dla PMMA sieciowanego na gorąco po 28 dniach starzenia.

Table 5. Results from testing flexural crosslinked PMMA hot after 28 days of aging.

Numer próbki	Moduł sprężystości E [MPa]	Wytrzymałość na zginanie σ [MPa]	Odkształcenie podczas zginania ε [%]
Vertex Rapid Simplified			
1	3261,885	89,191	3,031
2	3340,691	108,454	3,353
3	2904,499	90,964	3,403
4	2970,288	117,939	4,711
5	3069,419	93,654	3,571
Średnia	3032,304	100,040	3,614
Odchylenie standardowe	186,1486	12,570	0,644
Villacryl H Plus			
6	2796,780	112,827	4,782
7	2823,117	89,971	3,197
8	2838,310	88,309	3,290
9	2897,464	77,381	2,777
10	2867,405	72,7854	2,742
Średnia	2844,615	88,255	3,358
Odchylenie standardowe	39,059	15,526	0,833

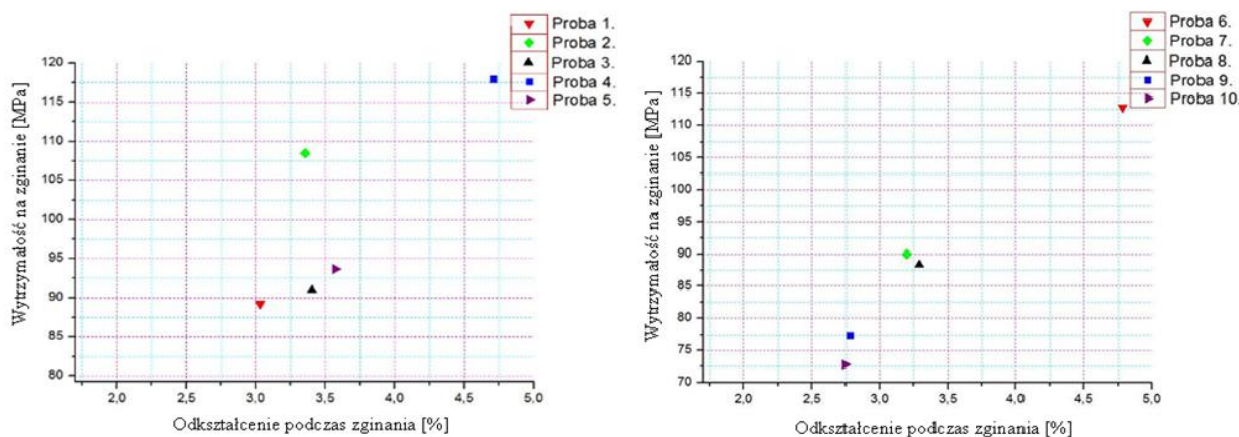
W tabeli 5 zestawiono wyniki uzyskane w badaniu wytrzymałości na zginanie. Średnia wartość modułu sprężystości materiału Vertex Rapid Simplified to 3032,304MPa, natomiast dla materiału Villacryl H plus wartość ta wynosiła 2844,615MPa.

Wytrzymałość na zginanie dla tworzywa Vertex Rapid Simplified uzyskała wynik 100,040MPa, a dla Villacrylu H Plus 88,255MPa. W badaniu otrzymano również średnią odkształcenia plastycznego, która osiągnęła wartość dla Vertex'u Rapid Simplified 3,614%, natomiast dla Villacrylu H Plus wynosiła 3,358%.



Rys. 8. Wykres zależności siły od drogi dla próbek po 28 dniach starzenia – a) Vertex Rapid Simplified, b) Villacrylu H Plus.

Fig. 8. The force path for the samples after 28 days of aging - a) Vertex Rapid Simplified b) Villacrylu H Plus.



Rys. 9. Wykres zależności wytrzymałości na zginanie od odkształcenia podczas zginania dla próbek po 28 dniach starzenia – a) Vertex Rapid Simplified, b) Villacryl H Plus.

Fig. 9. A plot of the bending strength in bending deformation samples after 28 days of aging - a) Vertex Rapid Simplified b) Villacryl H Plus.

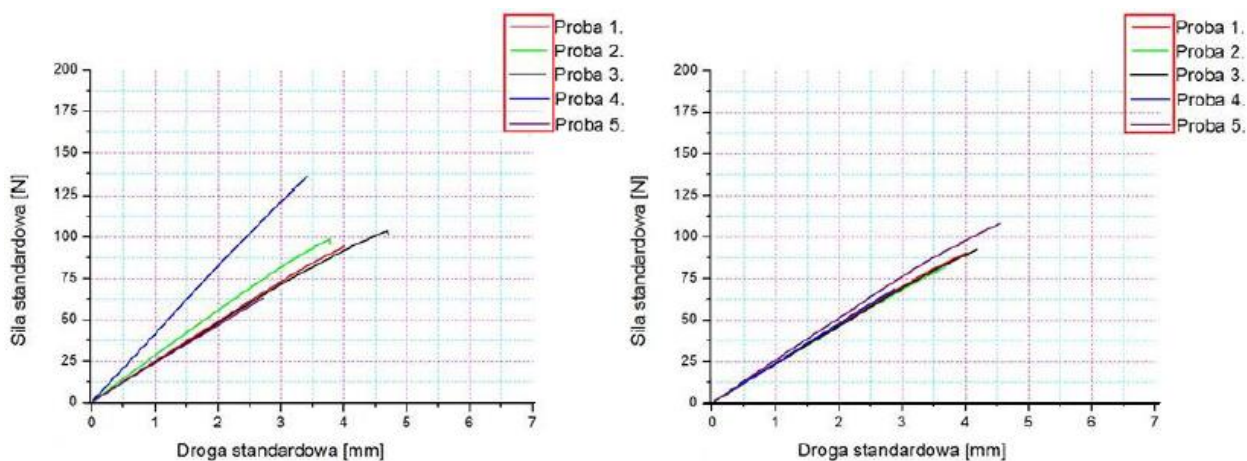
Tabela 6 zawiera wyniki uzyskane w badaniu wytrzymałości na zginanie dla próbek z PMMA sieciowanego na zimno, które starzono przez 28 dni. Wytrzymałość na zginanie dla tworzywa Vertex Self – Curing uzyskała wynik 55,557MPa, a dla Villacrylu S 49,796MPa. Średnia wartość modułu sprężystości materiału Vertex Self – Curing to 2797,821MPa, w przypadku Villacrylu S wartość ta wynosiła 2789,838MPa.

W badaniu otrzymano także średnią odkształcenia plastycznego, która charakteryzuje się wartością - dla Vertex'u Rapid Simplified 3,216%, natomiast dla Villacryl'u H Plus 3,335%.

Tabela 6. Wyniki badania wytrzymałości na zginanie dla PMMA sieciowanego na zimno po 28 dniach starzenia.

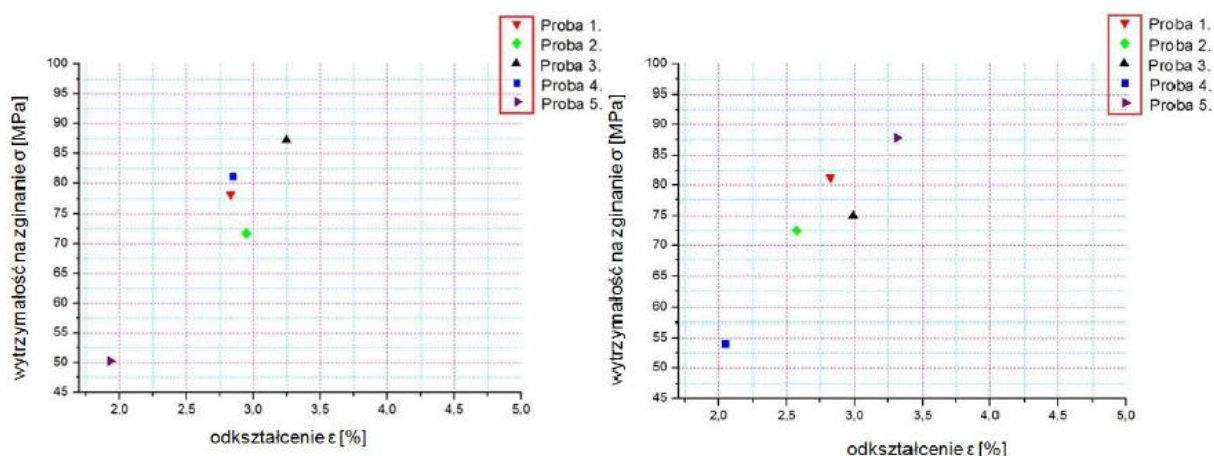
Table 6. Results of tensile flexural crosslinked PMMA cold after 28 days of aging.

Numer próbki	Moduł sprężystości E [MPa]	Wytrzymałość na zginanie σ [MPa]	Odkształcenie podczas zginania ε [%]
Vertex Self – Curing			
1	2799,287	53,508	3,465
2	2645,410	54,173	3,262
3	2891,471	57,432	4,055
4	2850,691	76,849	2,951
5	2802,247	35,821	2,348
Średnia	2797,821	55,557	3,216
Odchylenie standardowe	83,446	13,057	0,564
Villacryl S			
6	2957,998	51,373	3,472
7	2926,503	46,442	3,181
8	2541,245	52,385	3,606
9	2605,102	37,454	2,490
10	2918,342	61,328	3,924
Średnia	2789,838	49,796	3,335
Odchylenie standardowe	178,547	7,82	0,485



Rys. 10. Wykres zależności siły od drogi dla próbek po 28 dniach starzenia – a) Vertex Self - Curing, b) Villacryl S.

Fig. 10. The force path for the samples after 28 days of aging - a) Self Vertex - Curing b) S Villacryl.



Rys. 11. Wykres zależności wytrzymałości na zginanie od odkształcenia podczas zginania dla próbek po 28 dniach starzenia – a) Vertex Self - Curing, b) Villacryl S.

Fig. 11. A plot of the bending strength in bending deformation samples after 28 days of aging - a) Self Vertex - Curing b) Villacryl S.

5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

5.1. Podsumowanie

Celem pracy były badania wybranych własności mechanicznych polimetakrylanów metylu sieciowanych na gorąco oraz na zimno przeznaczonych do wykonywania płyt protez stomatologicznych.

Do badań użyto dwóch typów PMMA sieciujących na gorąco- Villacryl H Plus oraz Vertex Rapid Simplified oraz dwóch typów PMMA sieciujących na zimno Vertex Self - Curing oraz Villacryl S. Próbkę wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 20795-1, których połowę poddano starzeniu przez 48 godzin, a drugą część starzeniu przez 28 dni. Następnie zbadano ich mikrotwardość mierzoną metodą Vickersa, twardość kulkową oraz wytrzymałość na zginanie.

Na podstawie wykonanych badań stwierdzono wzrost mikrotwardości dla wszystkich materiałów po 28 dniach starzenia (Tabela 1). Warto zauważyć, że materiały PMMA sieciujące na gorąco uzyskały wyższe wartości od materiałów PMMA sieciujących na zimno zarówno po 48h starzenia, jak i 28 dniach starzenia.

W badaniu twardości kulkowej zanotowano wzrost wartości po 28 dniach starzenia, dla wszystkich badanych materiałów (Tabela 2). Najtwardszym materiałem okazał się Villacryl H Plus. Badane materiały PMMA sieciujące na gorąco ponownie wykazały lepsze własności od materiałów sieciujących na zimno.

Wzrost wyników w badaniu mikrotwardości oraz twardości kulkowej po 28 dniach starzenia spowodowany był prawdopodobnie dalszą polimeryzacją materiału w ciepłej wodzie oraz uwalnianiem się monomeru resztkowego.

W przypadku badania wytrzymałości na zginanie, materiałów PMMA sieciujących na gorąco, lepszym materiałem okazał się Vertex Rapid Simplified. Po starzeniu przez 48h Vertex Rapid Simplified uzyskał nieznacznie wyższe wartości od Villacrylu H Plus (Tabela

3) dla modułu sprężystości, natomiast dla wytrzymałości na zginanie Villacryl H Plus wykazał się wyższymi wartościami, aczkolwiek różnica między materiałami była praktycznie niezauważalna. Sytuacja ta uległa widocznej zmianie po starzeniu przez 28 dni. Wytrzymałość na zginanie oraz moduł sprężystości dla materiału Vertex Rapid Simplified w bardzo małym stopniu obniżyły się, podczas gdy własności te w Villacrylu H Plus uległy znacznemu zmniejszeniu (Tabela 5).

Analizując średnie wartości modułów sprężystości, Vertex Self – Curing uzyskał wyższe wyniki niż Villacryl S. Materiał Vertex Self – Curing posiada wysoką wartość odchylenia standardowego, z zatem powtarzalność rezultatów w przypadku tego materiału była nieco niższa. W przypadku obu materiałów moduł sprężystości obniżył się po 28 dniowym starzeniu, a wyniki dla obu materiałów są zbliżone (Tabela 4).

Wyniki maksymalnych odkształceń przy osiągnięciu wytrzymałości na zginanie dla materiałów Vertex Self – Curing i Villacryl S są zbliżone. Oba materiały po starzeniu przez 28 dni uzyskały niższe wartości odkształceń niż po starzeniu przez 48h. Było to spowodowane znacznym obniżeniem wytrzymałości na zginanie po 28 dniach, które odnotowano dla obydwóch materiałów. Ponadto rezultaty wskazują, że badania wytrzymałości na zginanie materiałów Vertex Self – Curing i Villacryl S są bardzo zróżnicowane.

Po 48 godzinach starzenia Vertex Self - Curing posiadał zdecydowanie wyższą wytrzymałość niż Villacryl S. Różnica wytrzymałości na zginanie po 28 dniach nadal była zauważalna, jednak wyniki nie różniły się już tak bardzo (Tabela 6).

5.2. Wnioski

Wydłużenie czasu starzenia wpływa na obniżenie wytrzymałości na zginanie i modułu sprężystości dla PMMA sieciującego na zimno oraz na gorąco.

Vertex Rapid Simplified okazał się najlepszym materiałem do wykonywania płyt protez stomatologicznych, ze względu na wyższą wytrzymałość na zginanie oraz moduł sprężystości w porównaniu do Villacrylu H Plus oraz do materiałów sieciujących na zimno.

Im dłuższy był czas starzenia podczas badania, tym twardość polimetakrylanu metylu sieciowanego na gorąco oraz na zimno wzrastała.

Materiały Villacryl H Plus oraz Vertex'u Rapid Simplified wykazały się większą mikrotwardością oraz twardością kulkową od materiałów sieciujących na zimno zarówno po 48h starzenia, jak i po 28 dniach starzenia.

LITERATURA

- [1] D. A. Paduch, J. Niedzielski, Materiały biomedyczne. Część 1: Pojęcie filmu biologicznego (biofilmu) i fizykochemiczne podstawy przyczepności substancji organicznych do biomateriałów. "Chirurgia polska" 2005, nr 7, s. 180 – 191
- [2] Raszewski Z., Nowe spojrzenie na tworzywa akrylowe, ELAMED, Katowice, 2009
- [3] Marciniak J., Biomateriały w stomatologii, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2008

- [4] Rabek J., Współczesna wiedza o polimerach: wybrane zagadnienia, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2008.
- [5] E. Olędzka, M. Sobczak, W. L. Kołodziejcki, Polimery w medycynie - przegląd dotychczasowych osiągnięć, Polimery Miesięcznik poświęcony chemii, technologii i przetwórstwu polimerów, 2007, nr 11-12 (793-916), 795 – 80
- [6] Maciejewski R, Zubrzycki J, Inżynieria biomedyczna, wybrane obszary zastosowań, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin, 2012
- [7] Craig R.G., Materiały stomatologiczne, 2008, Elsevier Urban & Partner, Wrocław
- [8] Kordasz P., Wolanek Z., Materiałoznawstwo protetyczno – stomatologiczne, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa, 1983
- [9] Gołębiwska M., Materiałoznawstwo protetyczne, BIAŁOSTOCENSIS MCML, Białystok, 2003
- [10] Majewski S., Pryliński M., Materiały i technologie współczesnej protetyki stomatologicznej : podręcznik dla studentów stomatologii, lekarzy i techników dentystycznych, Wydawnictwo Czelej, Lublin, 2013
- [11] Stomatologia zachowawcza cz. 1, Wydanie I polskie pod redakcją Stanisława Potoczka. Urban & Partner, Wrocław, 1994 str. 232
- [12] Wiatr E., Nowakowska D., Zastosowanie nanocząsteczek w materiałach stomatologicznych – przegląd piśmiennictwa, Protetyka stomatologiczna, 2013, LXIII, 6, 466-475
- [13] PN-EN ISO 20795-1, Stomatologia – Polimery na płyty podstawowe – Część 1: Polimery na płyty podstawowe protez zębowych, 2009, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa
- [14] Strona internetowa <http://www.labmat.pw.plock.pl/wytrz/vickers.htm>, dostęp z dnia 09.05.2016r.