

ZBIGNIEW RASZEWSKI<sup>1</sup>, DANUTA NOWAKOWSKA<sup>2</sup>

## Wpływ nanowypełniaczy na stabilność koloru żywicy akrylowej

### Influence of Nanofillers on the Colour Stability of Acrylic Resin

<sup>1</sup> Zhermapol, Warszawa

<sup>2</sup> Zakład Materiałoznawstwa Katedry Protetyki Stomatologicznej Akademii Medycznej we Wrocławiu

#### Streszczenie

**Wprowadzenie.** Podczas użytkowania protez akrylowych często dochodzi do niepożądanego zmiany koloru tworzywa. Jest to związane głównie z procesem starzenia się samej żywicy oraz wpływem środowiska jamy ustnej i nawyków żywieniowych pacjenta.

**Cel pracy.** Określenie wpływu dodatku wybranych nanowypełniaczy na stabilność koloru żywicy akrylowej przechowywanej w kawie i herbacie w różnym czasie.

**Materiał i metody.** Wykonano 4 rodzaje próbek z żywicy termoutwardzalnej: niemodyfikowane oraz modyfikowane dodatkiem po 0,5% jednego z trzech różnych nanowypełniaczy: krzemionki o właściwościach hydrofobowych Aerosil R 812 (Evonic), zeolitu modyfikowanego srebrem AlphaSan (Milliken) lub polimeru z metakrylanem trójfluoroetylowym (Aldrich). Po polimeryzacji przechowywano je w roztworach kawy lub herbaty przez okres 1 miesiąca, pół roku oraz 1 roku. Grupę kontrolną stanowiły próbki zanurzone w wodzie destylowanej. Zabarwienie próbek oceniano za pomocą spektrofotometru X Rite w skali L, a, b. Do oceny zmiany koloru posłużono się parametrem Delta E.

**Wyniki.** Największą zmianę koloru zaobserwowano dla materiału niemodyfikowanego przechowywanego w roztworze kawy przez rok. Zmiana wartości parametru Delta E wyniosła ponad 3,8. Próbki żywicy modyfikowanej za pomocą hydrofobowej krzemionki Aerosil R 812 wykazały najmniejszą zmianę zabarwienia podczas przechowywania w roztworach testowych.

**Wnioski.** Dodatek hydrofobowego nanowypełniacza do termoutwardzalnej żywicy akrylowej jest jedną z możliwości uzyskania lepszej stabilności koloru podczas użytkowania ruchomych uzupełnień protetycznych (**Dent. Med. Probl. 2012, 49, 1, 35–39**).

**Słowa kluczowe:** żywice akrylowe, zmiana koloru, nanowypełniacze.

#### Abstract

**Background.** During the use of acrylic denture base polymers, an undesirable colour change may occur. This can be connected with aging of the resins, influence of oral cavity environment and diet habits of patients.

**Objectives.** The aim of this study was to investigate the effect of selected nanofillers addition to acrylic resin on the colour change after storage in coffee and tea solutions.

**Material and Methods.** Samples used in this study were made of hot-curing acrylic resin non-modified and modified with adding 0.5% one of three different nanofillers: hydrophobic silica Aerosil R 812 (Evonic), silver zeolite AlphaSan (Milliken) and trifluoroethyl methacrylate (Aldrich) which were mixed with polymer powder. After polymerization the samples were immersed in coffee or tea solutions and distilled water (control group). Colour change was measured after one month, 6 months and one year of storage using a X Rite spectrophotometer and calculated in L, a, b scale for determining delta E parameter.

**Results.** Coffee had a great influence on the colour change of the non-modified samples stored after one year. Delta E was achieved greater than 3.8. Acrylic resin samples modified with hydrophobic silica Aerosil R 812 has shown the smallest colour change in all tested solutions.

**Conclusions.** Hot-curing acrylic resin can be improved by addition of hydrophobic nanofiller. This kind of material can be more resistant to staining (**Dent. Med. Probl. 2012, 49, 1, 35–39**).

**Key words:** acrylic resins, colour changing, nanofillers.

Podczas użytkowania akrylowych uzupełnień protetycznych często dochodzi do niepożądanego zmiany koloru materiału protez. Dzieje się to na skutek starzenia się samego tworzywa oraz wpływu środowiska jamy ustnej pacjenta i jego nawyków żywieniowych. Zmiana koloru tworzyw polimerowych pod wpływem barwników spożywczych zawartych w napojach takich, jak: kawa, herbata, czerwone wino, soki owocowe czy Coca-Cola jest opisana w piśmiennictwie [1–6]. Autorzy koncentrują się jednak na badaniach porównawczych między materiałami protez dostępnymi na rynku. Mało jest natomiast badań omawiających zagadnienie modyfikacji akrylu przez zmiany w jego składzie wpływające na trwałość zabarwienia. Jedynie Yoshida et al. [7] badali wpływ dodatku metakrylanu srebra do samopolimeryzujących żywic metakrylowych na zmiany zabarwienia zmodyfikowanego tworzywa. Oddzielnym zagadnieniem jest wpływ różnego typu środków dezynfekujących na stabilność koloru materiałów akrylowych. Blaknięcie kolorów zostało opisane przez Honga et al. [8] oraz Saraç et al. D [9].

W ostatnich dwu dekadach do wyrobów stomatologicznych wprowadzano jako wypełniacze różnego typu nanocząstki o wymiarach rzędu 0,08–500 nm, których właściwości są odmienne od właściwości tych samych związków o wymiarach rzędu mikronów. Częstki te mają bardziej rozbudowaną powierzchnię właściwą w stosunku do cząstek o wielkości mikronów przez co ich dodatek może wpływać na poprawę właściwości mechanicznych, zmniejszenie sorpcji i rozpuszczalności tworzywa akrylowego lub też uzyskanie gładziej powierzchni [10].

Badania własne miały na celu określenie wpływu dodatku wybranych nanowypełniaczy na stabilność koloru termoutwardzalnej żywicy akrylowej przechowywanej w kawie i herbacie w różnym czasie.

## Materiały i metody

Do badań użyto żywicy akrylowej Villacryl H Plus (Zhermapol), przeznaczonej do wykonywania płyt protez akrylowych metodą polimeryzacji termicznej. Do każdej serii badań przygotowano po 5 próbek materiału niemodyfikowanego oraz zmodyfikowanego przez dodatek do proszku jednego z trzech różnego typu nanowypełniaczy w stężeniu 0,5%: hydrofobowej krzemionki Aerosil R 812 S (Evonic), zeolitu modyfikowanego srebrem AlphaSan (Milliken) lub polimeru z metakrylanem trójfluoroetylu (Aldrich). Następnie składniki mieszano w młynie kulowym przez 30 min w celu uzyskania homogennego materiału. Tak przygotowane proszki łączono z monomerem

Villacryl H Plus w proporcji 10 g proszku i 4,2 g płynu. Po fazie ciasta materiał umieszczano w formach o średnicy 50 mm i grubości 2 mm i polimeryzowano zgodnie z zaleceniami producenta.

Po polimeryzacji próbki wyjmowano z formy i po 24 godz. przechowywania w temperaturze 23°C określano ich barwę za pomocą spektrofotometru X Rite S 23 (X Rite). Przed każdą serią pomiarową kolorimetr był kalibrowany, zgodnie ze wskazaniami producenta, przez użycie wzorca dla koloru białego, co odpowiada parametrowi L (jasność). Wartość L równa 100 jest osiągalna dla koloru idealnie białego, a wartość L równa 0 dla koloru czarnego. Wartość parametru a oznacza skalę kolorów czerwony (wartości dodatnie) i zielony (wartości ujemne). Wartość b oznacza układ żółty dla wartości dodatnich i niebieski dla wartości ujemnych. Skala L, a, b została pomniejszona o wartość gładkości powierzchni (spin – *Specular Includent*); podczas badania zachowano stałą szczelinę pomiarową wynoszącą 4 mm.

Jako roztwory barwiące przygotowano: kawę Tchibo Family w stężeniu 2 łyżeczki na 200 ml wody i herbatę Lipton – 1 saszetka na 200 ml wody; czas parzenia wynosił 2 min. Roztworem kontrolnym była woda destylowana. Próbki materiałów akrylowych umieszczono w naczynkach tak, aby były całkowicie zanurzone w użytych roztworach i przechowywano w temperaturze 37°C przez okres 30 dni, pół roku i 1 roku, co miesiąc zmieniając roztwór barwiący. Przed każdym pomiarem próbki wyjmowano z testowanego roztworu i opłukiwano pod bieżącą wodą, suszono za pomocą bibuły oraz badano zmianę barwy. Dla jednej próbki wykonano po 3 pomiary i uśredniono wynik.

Zmiana koloru próbek (Delta E), po przechowaniu w różnych roztworach, została obliczona z równania:

$$\Delta E = [(L1 - L0)^2 + (a1 - a0)^2 + (b1 - b0)^2]^{1/2},$$

gdzie:

L1 – wartość parametru jasności po określonym czasie przechowywania próbki w badanym roztworze,

L0 – początkowy parametr jasności przed umieszczeniem w roztworze,

a1 – wartość w układzie czerwony–zielony dla próbki po określonym czasie przechowywania,

a0 – początkowa wartość w układzie czerwony–zielony,

b1 – wartość w układzie żółty–niebieski dla próbki po określonym czasie przechowywania,

b0 – początkowa wartość w układzie żółty–niebieski.

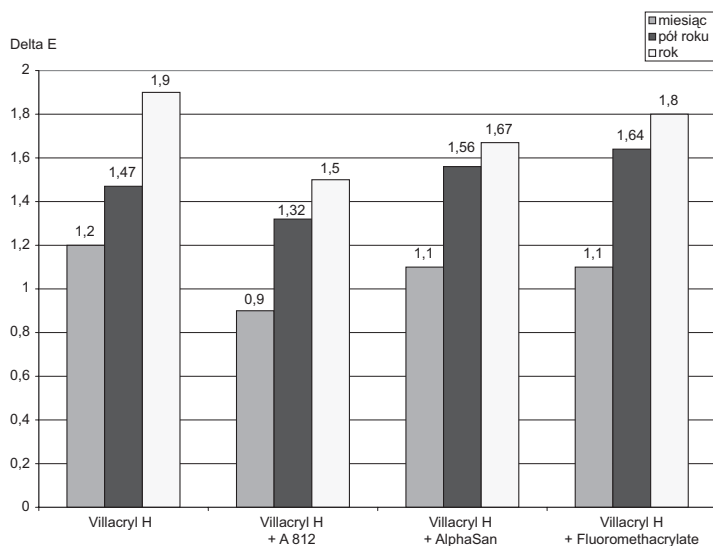
Według Assunção et al. [10] klinicznie akceptowalna zmiana koloru dla tworzyw akrylowych jest wówczas, kiedy Delta E jest mniejsza lub równa 3,3.

## Wyniki

Wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono w formie wykresów od 1 do 3 obrazujących wartości parametru Delta E (ryc. 1–3). Na ryc. 1 uwidoczniło zmiany koloru próbek w roztworze odniesienia, jakim jest woda destylowana. Ryc. 2

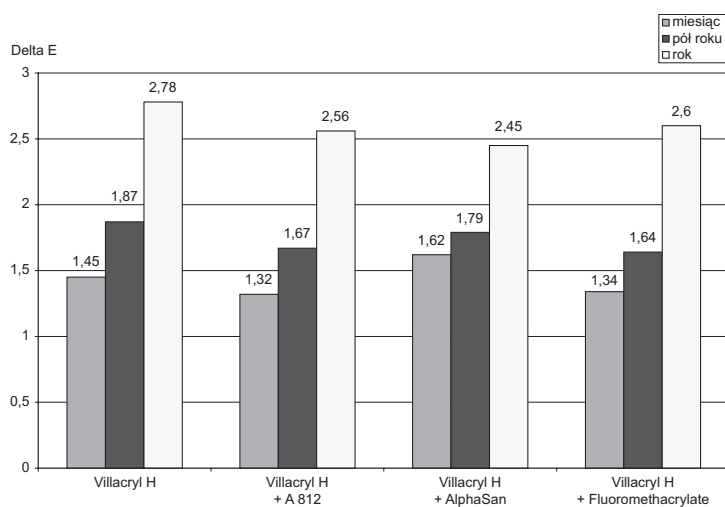
opisuje zmiany koloru próbek przechowywanych w naparze herbaty, a ryc. 3 w naparze kawy.

Z przeprowadzonych badań wynika, że podczas przechowywania w każdym z roztworów testowych i kontrolnym można zaobserwować zmianę barwy próbek: najmniejszą podczas przechowywania w wodzie destylowanej, a największą



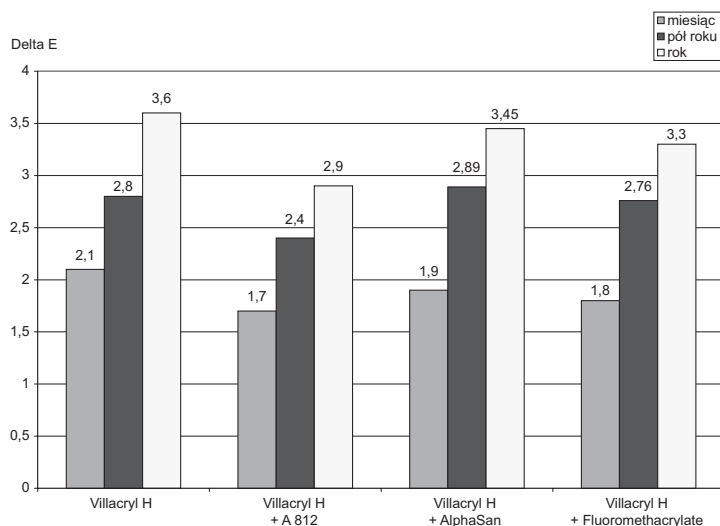
Ryc. 1. Zmiana barwy tworzywa akrylowego przechowywanego w wodzie destylowanej

Fig. 1. Colour change of acrylic resin after storage in distilled water



Ryc. 2. Zmiana barwy tworzywa akrylowego przechowywanego w herbatce

Fig. 2. Colour change of acrylic resin after storage in tea



Ryc. 3. Zmiana barwy tworzywa akrylowego przechowywanego w kawie

Fig. 3. Colour change of acrylic resin after storage in coffee

szą w roztworze kawy. Zmiana zabarwienia w tym ostatnim barwniku była także widoczna wizualnie. Najmniej podatnym na zmianę barwy tworzywem okazał się akryl, do którego dodano krzemionkę Aerosil R 812 S. Przebarwienie próbek było jednak procesem postępującym w czasie niezależnie od rodzaju materiału akrylowego (niemodyfikowanego i modyfikowanego) oraz użytego roztworu barwiącego (kawa i herbata).

## Omówienie

Ocena koloru w stomatologii może być przeprowadzona dwoma sposobami: wizualnie (subiektywnie) albo instrumentalnie (obiektywnie) za pomocą różnych spektrofotometrów. Analiza instrumentalna może usunąć subiektywne błędy w oznaczeniu koloru oraz jest bardziej precyzyjna niż ocena wizualna, ponieważ spektrofotometry mierzą światło odbite przez pomiar poszczególnych długości fal (czerwonej, zielonej lub niebieskiej). Wartości te są następnie przedstawiane, np. w skali CIELAB (L, a, b). Określanie koloru w sposób wizualny może prowadzić do dużej liczby błędów wynikających np. ze zmęczenia oceniającego, wpływu koloru otoczenia, różnego źródła światła oraz gładkości badanej powierzchni. Z klinicznego punktu widzenia zmiana koloru wyrażona jako wartość Delta E wynosząca powyżej 3,7 powoduje widoczne odczucia zmiany koloru obserwowane przez pacjenta i lekarza stomatologa [10].

Duże zmiany koloru polimerowych materiałów stomatologicznych zaobserwowano pod wpływem związków zawierających barwniki naturalne, np. czerwone wino, kawę czy herbatę [12–14]. Oğuz et al. [15] badali wpływ barwników na miękkie materiały podścielające w krótkim czasie (od 1 do 96 godz.) w połączeniu z cyklicznymi zmianami temperatury i zaobserwowali największe zmiany koloru pod wpływem kawy. Coca-Cola natomiast nie wpływała w znaczący sposób na zmianę koloru materiałów akrylowych podczas krótkiego czasu badania [14].

Yoshida et al. [7] oraz Oğuz et al. [15] badali zmianę koloru żywic akrylowych polimeryzowanych na gorąco, utwardzanych pod ciśnieniem oraz miękkiego materiału podścielającego. Badania przeprowadzono w następujących roztworach: sztuczna ślina + herbata, sztuczna ślina + kawa i sztuczna ślina + nikotyna przez 30 dni w temperaturze 37°C. Po tym czasie materiał polimeryzowany na gorąco zmienił kolor w roztworze kawy, a barwa miękkiego materiału podścielającego zmieniła się w roztworze nikotyny powyżej 3,7. Wartości Delta E po

30 dniach wyniosły powyżej 1, co jest zauważalne, ale akceptowalne z klinicznego punktu widzenia. W przypadku zębów akrylowych, roztworem który powoduje największe zmiany barwy jest kawa [16]. Duży wpływ na zmianę koloru ma ponadto wygląd powierzchni tworzywa, im jest ona gładsza tym trudniej wnikają w nią barwniki, dlatego do polerowania dobrze jest używać pumeksu, a następnie diamentowej pasty polerskiej [17].

Stober et al. [18] oraz Um i Ruyter [19] badali zmianę koloru materiałów złożonych w czerwonym winie, Coca-Coli oraz kawie i herbacie. Największą zmianę koloru zaobserwowali dla czerwonego wina.

Powszechnie wiadomo, że materiały polimeryzowane na gorąco odznaczają się mniejszą zmianą barwy niż materiały utwardzane w niskiej temperaturze. Materiały przeznaczone do wykonywania tymczasowych koron i mostów, które zostały przebadane przez Guler et al. [17] również zawierają w swoim składzie nanowypełniacze. Są to jednak żywice polimeryzowane w niskiej temperaturze, a w składzie są obecne katalizatory, które mogą wpływać na zmianę barwy pod wpływem czasu, dlatego też zmiana koloru tego typu materiałów w dłuższym czasie jest zjawiskiem obserwowanym w warunkach klinicznych. Nanowypełniacze zawarte w materiałach tymczasowych i materiałach złożonych są ponadto modyfikowane za pomocą metakrylanów, a nie związków silnie hydrofobowych, takich jak Aerosil R 812 S.

Uzyskane wyniki własne mieszczą się w przedziale rezultatów podanych przez autorów, którzy badali zmianę barwy materiałów na bazie akrylu polimeryzowanego na gorąco i poddanego działaniu barwników w dłuższym okresie czasu [11, 12]. Zmiana koloru żywicy modyfikowanej za pomocą hydrofobowego nanowypełniacza okazała się mniejsza niż materiału niemodyfikowanego opartego na czystym polimerze. Wprawdzie w środowisku jamy ustnej istnieją warunki zmniejszające zmianę zabarwienia tworzyw, takie jak przepływ śliny i picie niebarwiących napojów, a poza jamą ustną protezy są poddawane także zabiegom higienizacyjnym, jednak wykazane oddziaływanie naturalnych barwników spożywczych może mieć wpływ na odczucia estetyczne pacjenta i jego otoczenia. Wskazane jest poszukiwanie rozwiązań poprawiających zachowanie stabilności koloru żywic akrylowych.

Z badań wynika, że dodatek hydrofobowego nanowypełniacza do termoutwardzalnej żywicy akrylowej jest jedną z możliwości uzyskania lepszej stabilności koloru podczas użytkowania ruchomych uzupełnień protetycznych.

## Piśmiennictwo

- [1] LEITE V.M., PISANI M.X., PARANHOS H.F., SOUZA R.F., SILVA-LOVATO C.H.: Effect of ageing and immersion in different beverages on properties of denture lining materials. *J. Appl. Oral. Sci.* 2010, 18, 372–378.
- [2] RASZEWSKI Z.: Nowe spojrzenie na tworzywa akrylowe. Elamed, Katowice 2009.
- [3] LOSTER J., WIECZOREK A.: Kliniczna ocena miękkich silikonowych materiałów podścielających – Ufi Gel SC i Mollosil. *Por. Stomatol.* 2011, 11, 14–18.
- [4] MANCUSO D.N., GOIATO M.C., ZUCCOLOTTI B.C., MORENO A., DOS SANTOS D.M.: Evaluation of hardness and colour change of soft liners after accelerated ageing. *Prim. Dent. Care.* 2009, 16, 127–130.
- [5] CANAY S., HERSEK N., TULUNOĞLU I., UZUN G.: Evaluation of colour and hardness changes of soft lining materials in food colorant solutions. *J. Oral Rehabil.* 1999, 26, 821–829.
- [6] MAŁKIEWICZ K., GŁADKOWSKA M.: Wpływ barwników spożywczych na zmianę koloru materiałów złożonych stosowanych w stomatologii zachowawczej i protetyce stomatologicznej. *Dent. Med. Probl.* 2011, 48, 173–179.
- [7] YOSHIDA K., AOKI H., YOSHIDA T.: Color change capacity of dental resin mixed with silver methacrylate caused by light irradiation and heating. *Dent. Mater. J.* 2009, 28, 324–337.
- [8] HONG G., MURATA H., LI Y., SADAMORI S., HAMADA T.: Influence of denture cleansers on the color stability of three types of denture base acrylic resin. *J. Prosthet. Dent.* 2009, 101, 205–213.
- [9] SARAÇ D., SARAÇ Y.S., KURT M., YÜZBAŞIOĞLU E.: The effectiveness of denture cleansers on soft denture liners colored by food colorant solutions. *J. Prosthodont.* 2007, 16, 185–191.
- [10] RASZEWSKI Z., NOWAKOWSKA D.: Właściwości mechaniczne żywicy akrylowej wzmacnianej nanowypełniaczami. *Protet. Stomatol.* 2010, 60, 501–506.
- [11] ASSUNÇÃO W.G., BARÃO V.A., PITA M.S., GOIATO M.C.: Effect of polymerization methods and thermal cycling on color stability of acrylic resin denture teeth. *J. Prosthet. Dent.* 2009, 102, 385–392.
- [12] KUROKI K., HAYASHI T., SATO K., ASAI T., OKANO M., KOMINAMI Y., TAKAHASHI Y., KAWAI T.: Effect of self-cured acrylic resin added with an inorganic antibacterial agent on *Streptococcus mutans*. *Dent. Mater. J.* 2010, 29, 277–285.
- [13] REGIS R.R., ZANINI A.P., DELLA VECCHIA M.P., SILVA-LOVATO C.H., OLIVEIRA PARANHOS H.F., DE SOUZA R.F.: Physical properties of an acrylic resin after incorporation of an antimicrobial monomer. *J. Prosthodont.* 2011, 20, 372–379.
- [14] GOIATO M.C., ZUCCOLOTTI B.C., MORENO A., DOS SANTOS D.M., PESQUEIRA A.A., DEKON S.F.: Colour change of soft denture liners after storage in coffee and coke. *Gerodontology* 2011, 28, 140–145.
- [15] OĞUZ S., MUTLUAY M.M., DOĞAN O.M., BEK B.: Color change evaluation of denture soft lining materials in coffee and tea. *Dent. Mater.* 2007, 26, 209–216.
- [16] KOKSAL T., DIKBAS C.: Color stability of different denture teeth materials against various staining agents. *Dent. Mater.* 2008, 27, 139–144.
- [17] GULER A.U., KURT S., KULUNK T.: Effects of various finishing procedures on the staining of provisional restorative materials. *J. Prosthet. Dent.* 2005, 93, 453–458.
- [18] STÖBER T., GILDE H., LENZ P.: Color stability of highly filled composite resin materials for facings. *Dent. Mater.* 2001, 17, 87–94.
- [19] UM C.M., RUYTER I.E.: Staining of resin-based veneering materials with coffee and tea. *Quinto Int.* 1991, 22, 377–386.

## Adres do korespondencji:

Zbigniew Raszewski  
Zhermapol  
ul. Augustówka 14  
02-981 Warszawa  
tel.: +48 22 858 82 72  
e-mail: Zbigniew.Raszewski@zhermapol.pl

Praca wpłynęła do Redakcji: 26.10.2011 r.

Po recenzji: 27.02.2012 r.

Zaakceptowano do druku: 29.02.2012 r.

Received: 26.10.2011

Revised: 27.02.2012

Accepted: 29.02.2012