

**EFFECT OF SILANIZED SILICA, CALCIUMHYDROXYAPATITE AND  
MODIFIED CLAY ON STRENGTH AND HARDNESS OF DENTAL  
COMPOSITES/NANOCOMPOSITES**



Ms. Piyanart Ekworapoj

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science  
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University  
in Academic Partnership with  
The University of Michigan, The University of Oklahoma,  
and Case Western Reserve University

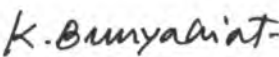
2002

ISBN 974-03-1617-4

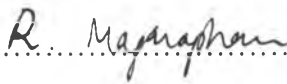
**Thesis Title** : Effect of Silanized Silica, Calciumhydroxyapatite and Modified Clay on Strength and Hardness of Dental Composites and Nanocomposites  
**By** : Ms. Piyanart Ekworapoj  
**Programme** : Polymer Science  
**Thesis Advisors** : Asst. Prof. Rathanawan Magaraphan  
Assoc. Prof. David C. Martin

---

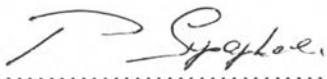
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science.

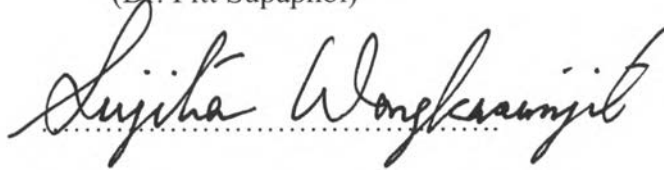
  
..... College Director  
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

**Thesis Committee:**

  
.....  
(Asst. Prof. Rathanawan Magaraphan)

  
.....  
(Assoc. Prof. David C. Martin)

  
.....  
(Dr. Pitt Supaphol)

  
.....  
(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasamjit)

## ABSTRACT

4372017063 : POLYMER SCIENCE

Piyanart Ekworapoj: Effect of Silanized Silica, Calciumhydroxyapatite and Modified clay on Strength and Hardness of Dental Composites / Nanocomposites

Thesis Advisors : Asst. Prof. Rathanawan Magaraphan and Assoc. Prof. David C. Martin, 105 pp. ISBN 974-03-1617-4

KEYWORD : Dental Nanocomposites/Silica Clay/Nanocomposites/  
Dental Composites

The ultimate aim of this work was to enhance the mechanical strength of dental resin by monomer intercalation into clay galleries to obtain dental nanocomposites. However, to obtain suitable hardness and compatibility to human bone tissue, silane treated silica and calciumhydroxyapatite (CHA) were also employed. The optimum contents of silanized silica and CHA were 60 and 15 %wt, respectively. Diametral Tensile Strength (DTS) of CHA filled dental composites show higher value than those of silanized even at lower content. From SEM micrographs of fracture surfaces of CHA filled dental composites, plastic deformation was found on the resin matrix and inside of the filler holes. In the other words, CHA-filler have better adhesion than silanized silica. The acrylate polymer-octadecyltrimethylamine modified clay exfoliated nanocomposites at 1 %wt was obtained showing strong reinforcement and large expansion of silicate layer distance evidenced by X-ray diffraction. With increasing clay content, DTS was reduced corresponding to lowering layer distance to bring about intercalated type nanocomposites.

## บทคัดย่อ

นางสาว ปิยะนารถ เอกวรพจน์ : ผลกระทบของซิลานาไนซ์ซิลิกา, แคลเซียมไฮดรอกซีอพาไทต์ และดินปรับสภาพ ต่อความแข็งแรงและความแข็งผิวของคอมโพสิตและนาโนคอมโพสิตในทางทันตกรรม (Effect of Silanized Silica, Calciumhydroxypatite and Modified Clay on Strength and Hardness of Dental Composites/Nanocomposites) อ.ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. รัตน์วรรณ มกรพันธุ์ และ ผศ. เดวิด ซี มาร์ติน 105 หน้า ISBN 974-03-1617-4

จุดมุ่งหมายของงานวิจัยนี้เพื่อที่จะพัฒนาคุณสมบัติทางกลของเรซินทางทันตกรรมโดยวิธีการนำเข้าไปแทรกในระหว่างชั้นของดิน นอกจากนี้ยังเติมซิลานาไนซ์และแคลเซียมไฮดรอกซีอพาไทต์เพื่อเสริมความแข็งแรงและความสามารถในการเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อของฟัน ปริมาณที่เหมาะสมสำหรับการเติมแก้วซิลานาไนซ์และแคลเซียมไฮดรอกซีอพาไทต์คือ 60 และ 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักตามลำดับ ค่าความแข็งแรงแนวเส้นผ่านศูนย์กลางของคอมโพสิตแบบเสริมด้วยแคลเซียมไฮดรอกซีอพาไทต์มีค่ามากกว่าที่เสริมด้วยแก้วซิลานาไนซ์ในปริมาณที่น้อยกว่า จากภาพแสดงการแตกบริเวณผิวของคอมโพสิตแบบเสริมด้วยแคลเซียมไฮดรอกซีอพาไทต์บ่งชี้ว่าการแตกหักแบบพลาสติกพบที่เนื้อเรซินและภายในช่องของฟิลเลอร์ หรือ แคลเซียมไฮดรอกซีอพาไทต์ให้การยึดติดกับเรซินดีกว่าแก้วซิลานาไนซ์ สารนาโนคอมโพสิตระหว่างอะโครเลตกับดินที่ได้รับการปรับสภาพโดยเกลือออกตะเดคซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบไมด์ ที่ปริมาณ 1% โดยน้ำหนักสามารถเสริมความแข็งแรงแก่เรซินทางทันตกรรมได้ดี และ ให้ระยะขยายระหว่างชั้นของดินมากที่สุดโดยการตรวจสอบจากเครื่องเอกซเรย์ เมื่อปริมาณดินเพิ่มขึ้น ความแข็งแรงแนวเส้นผ่านศูนย์กลางลดลงเนื่องจากระยะระหว่างชั้นของดินจะลดลงและจะได้สารนาโนคอมโพสิตแบบอินเตอร์คาเลต

## ACKNOWLEDGEMENTS

The author gratefully acknowledges Assist. Prof. Rathanawan Magaraphan her advisor, for several enlighten suggestions, discussions, and problem solving throughout the course of her work. She would like to thank Assoc. Prof. David C. Martin for being US advisor.

This work is financial supported by Grant for Development of New Faculty and Staff Chulalongkorn University.

The author would like to express her sincere appreciation to Dr. Pitt Supaphol and Dr. Sujitra Wongkasemjit for being her thesis committee.

The author is indebted to Dr. Allan D. Johnston, General Manager and Chief Technical Officer of ESSTECH (USA), for supporting Bis-GMA and UDMA monomer and his advice, Mr. Phillip Lim of Schott Electronic Packaging Asia Pte Ltd. (Singapore), for his kindly support silanized silica filler, Nudent (Thailand) Co. Ltd., for supporting commercial dental composite, and 3M Dental Product (Thailand) Co. Ltd., for supporting light curing unit.

She would like to thank Dr. Sanong Ekgasit for guidance with FTIR measurement.

Special thanks to Dr. Suchit Poolthong, Director of Dental Material Testing Center, Faculty of Dentistry, Chulalongkorn university for recommendation with microhardness measurement.

Finally, the author would like to take this opportunity to thank all her friends for their friendly help and suggestions. The author is also greatly indebted to her parents and her family for their support, love and understanding.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
Abbreviations	xi
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II HEAT EFFECT ON LIGHT CURED DENTAL RESIN AND MECHANICAL STRENGTH OF CONVENTIONAL DENTAL COMPOSITES</b>	<b>5</b>
Abstract	5
Introduction	6
Material and Method	9
Result and Discussion	13
Conclusions	21
Acknowledgements	21
References	22
<b>III PREPARATION AND PROPERTIES OF CHA REINFORCED DENTAL COMPOSITES</b>	<b>39</b>
Abstract	39
Introduction	40
Material and Method	41
Results and Discussion	44

<b>CHAPTER</b>		<b>PAGE</b>
	Conclusions	46
	Acknowledgements	47
	References	47
<b>IV</b>	<b>PREPARATION AND PROPERTIES OF DENTAL NANOCOMPOSITES</b>	59
	Abstract	59
	Introduction	60
	Material and Method	63
	Results and Discussion	65
	Conclusions	69
	Acknowledgements	70
	References	70
<b>V</b>	<b>CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	85
	<b>REFERENCES</b>	86
	<b>APPENDICES</b>	87
	<b>Appendix A</b> Microhardness value	87
	<b>Appendix B</b> Diametral tensile strength value	96
	<b>CURRICULUM VITAE</b>	105

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
	<b>Chapter II</b>	
1	Viscosity of dental resin	25



## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
<b>Chapter II</b>	
1 Structure of monomers used	26
2 DSC thermogram of unfilled dental resin	27
3 SEM micrograph of silanized silica	28
4 (a) FTIR of silanized silica powder (1000-4000 $\text{cm}^{-1}$ )	29
(b) FTIR of silanized silica powder (1000-1300 $\text{cm}^{-1}$ )	30
5 (a) XRD pattern of silanized silica	31
(b) XRD pattern of precipitated silica	32
(c) XRD pattern of fume silica	33
6 DTS of silanized silica reinforced dental composites	34
7 DTS of silanized silica reinforce in UDMA dental composites	35
8 SEM micrograph of cryo-crack surfaces for UD37 at (a) 500X (b) 2000X and for UD46 at (c) 500X (d) 2000X magnifications	36
9 VHN of BT and UT dental composites	37
10 VHN of UD dental composites	38
<b>Chapter III</b>	
1 Structure of monomer used (UDMA)	50
2 XRD pattern of synthesized hydroxyapatite	51
3 (a) SEM micrograph of synthetic CHA at 500X magnification (batch 1)	52
(b) SEM micrograph of synthetic CHA at 2000X magnification (batch 2)	53
4 DTS of CHA reinforced dental composites	54
5 VHN of CHA reinforced dental composites	55
6 SEM micrograph of cryo-crack surface for 20%CHA dental composites	
(a) X500	56
(b) X2000	57
7 TEM micrograph of 15% CHA dental composites	58

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
	<b>Chapter IV</b>	
1	Structure of monomer used (UDMA)	72
2	XRD pattern of TET dental nanocomposites	73
3	XRD pattern of HEXA dental nanocomposites	74
4	XRD pattern of HEXT dental nanocomposites	75
5	XRD pattern of OC dental nanocomposites	76
6	XRD pattern of OCT dental nanocomposites	77
7	TEM micrograph of 1% TET dental nanocomposites	78
8	TEM micrograph of 1% OC dental nanocomposites	79
9	TEM micrograph of 1% OCT dental nanocomposites	80
10	TEM micrograph of 16% OCT dental nanocomposites	81
11	DTS of dental nanocomposites	82
12	VHN of dental nanocomposites	83
13	Prepolymerized dental composites and nanocomposites	84
	(a) 70% silanized silica reinforced dental composites	
	(b) 20% Calciumhydroxyapatite reinforced dental composites	
	(c) 16% TET dental nanocomposites	