

---

# Plastfyllinger og nanoteknologi

HILDE MOLVIG KOPPERUD OG TORE DERAND

Nanoteknologi er et hett forskningsområde for tiden. De mest optimistiske mener at en teknologisk revolusjon er på gang og at nanoteknologien kommer til å føre til større endringer enn dem som dataalderen skapte. I nanoteknologien regner man størrelse i nanometer, som er en milliarddel av en meter. Det er samme forhold mellom en nanometer og en meter, som det er mellom diameteren på en vanlig klinkekule og diameteren på jordklo- den! Utviklingen av nye teknikker innebærer at man kan styre naturens minste byggeklosser, og nanoteknologi foregår på atom- og molekylnivå. Ved å sette sammen atomer på andre må- ter enn naturen selv gjør, kan man lage materialer som har helt nye egenskaper.

## Hva er nanoteknologi?

Nanoteknologi er en ny vitenskap som kun har eksistert i 10-20 år. En av inspirasjonskildene til nanoteknologisk tenkning var fysikeren og nobelprisvinneren R. Feynmann (1918-1988) som allerede i 1959 uttalte: „There's plenty of room at the bottom“. Nanoteknologi omfavner i prinsippet all vitenskap og teknologi som omfatter minst én dimensjon i nanostørrelse, definert til 0,1-100 nm. Ordet nano kommer fra gresk og betyr dverg, og i vi- tenskapen brukes det som en betegnelse på en milliarddel ( $10^{-9}$ ). En nanometer er altså en milliarddels meter og et hårstrå er ca 80 000 nm tykt! En forventning om ny *funksjon* er i tillegg ofte inkludert i begrepet nanoteknologi. De små dimensjonene gir

nanomaterialene helt nye egenskaper, ulikt de egenskapene materialene vil ha i bulk form. Dette skyldes hovedsakelig det store overflate-volum-forholdet som så små partikler har.

Utviklingen går raskt og man kan utpeke tre hovedområder innen nanoteknologi:

- *Nanoelektronikk* som er en fortsettelse av utviklingen innen mikroelektronikk og spesielt viktig når det gjelder datamaskiner, men her handler det om betydelig mindre størrelser. Nye og enda mindre computerchips krever bruk av nanoteknologi i fremstillingsmetodene.
- *Nanobioteknologi* hvor man kombinerer nanoteknologi og biologi for blant annet å manipulere levende organismer, men fremfor alt for å fremstille materialer på molekylnivå med biologien som utgangspunkt. Det er stor forskningsaktivitet innen nanobioteknologi blant annet for å skape målsøkende „torpedoer“ som bærer med seg legemidler og som spesifikt kan oppsøke syke celler. Der vil de så levere sitt produkt, for eksempel cellegift for kreftbehandling, som da ikke vil treffe eller skade friske celler (*targeted drug delivery*).
- *Nanomaterialvitenskap* hvor ett av målene er så eksakt som mulig å kontrollere ulike stoffers og partiklers morfologi for på nanometernivå å fremstille ulike materialer. Kompositter, keramer og metaller er viktige materialer innen forskning og utvikling. Også overflatebehandling av en stor mengde ferdige produkter, for eksempel glassruter, klær og diverse polymerprodukter, er et viktig felt.

Teknologisk snakker man om to grunnleggende metoder innen nanoteknologi: *top-down* som inkluderer de vanligste av dagens teknikker, og *bottom-up* som anses som fremtidens teknikk. *Bottom-up* (nedenfra-og-opp) teknikken kalles også den „kjemiske“ metoden fordi den starter på atom- og molekylnivå og bygger oppover til mer komplekse nanostrukturer. Eksempler på metoden er selvorganisering (*self-assembly*), sol-gel teknikker og

funksjonell molekyl design. Metodene benytter kontrollert vekst av molekyler og strukturer. Top-down (ovenfra-og-ned) teknikken regnes som den „fysiske“ metoden idet den benytter større objekter eller verktøy i produksjonen av små nanostrukturer. Litografiske prosesser som etsing og deponering, samt bruk av laser, er teknikker som brukes, og resultatet er begrenset ut fra det tilgjengelige verktøy. Top-down teknikkene medfører ofte stort tap av materiale under bearbeiding.

## Utviklingen av tannfyllingsmateriale

Plastbaserte fyllingsmaterialer omfatter kompositter, kompomerer og resinforsterkede glassionomerer og har samlet tatt over som de mest brukte fyllingsmaterialene i Norden. Hva er felles kjennetegn for disse materialene? Selv om forpakninger og reklame kan gi inntrykk av at materialene er svært forskjellige, er hovedsammensetningen av materialene likevel svært lik: en organisk polymermatrise (resinet), og et uorganisk fyllstoff. I tillegg til de to hovedkomponentene vil materialene også inneholde ulike tilsetningsstoffer som initiatorer, akseleratorer, koblingsagenter, pigmenter, inhibitorer og stabilisatorer. Dette gir i utgangspunktet to ulike tilnærminger for forbedringer av materialet: forbedring av matrisen, eller forbedring av fyllstoffet. I begge tilfeller kan nanoteknologi gi nye muligheter. Koblingsagenter og pigmenter er andre områder hvor nanoteknologi kan gi forbedrede materialegenskaper.

## Polymermatrisen

Den organiske matrisen i plastbaserte fyllingsmaterialer består av et tredimensjonalt polymert nettverk som helt enkelt binder materialet sammen. Det kan være hydrofobt (vannavstøtende) som i kompositter, eller mer hydrofilt (vannvennlig) som for

glassionomerer. Byggesteinene, eller monomerene, i nettverket for kompositter og kompomerer er som regel ulike metakrylater, benyttet gjennom mange år. Det har vært relativt liten utvikling av nye monomerer, selv om ulike typer monomerer og monomerblandinger blir brukt i de forskjellige materialene for å oppnå best mulig egenskaper. Mest brukt er monomerene Bis-GMA (Bowens monomer), Bis-EMA, UDMA og TEGDMA.

Et stort problem på resinsiden er polymerisasjonskrympingen som skjer når materialet herder. Denne krympingen medfører spenninger i materialet og dermed muligheter for brudd og sprekkdannelser, samt stor risiko for spaltdannelse mellom tann og kompositt. I mange år har man forsøkt å utvikle nye monomertyper, men foreløpig har det ikke resultert i store endringer i markedet, selv om det finnes enkelte materialer med noe alternativ kjemi. Det er blant annet gjort forsøk med å tilsette ringåpnere til plastmatrisen, noe som vil kunne redusere den totale krympingen betydelig. Noen fabrikanter anser seg nå å være nær en løsning, og introduksjonen av nye produkter kan komme snart. Flere eksempler på monomerutvikling er ulike sykliske monomerer<sup>1</sup>, forgrenede monomerer og dendrimerer<sup>2</sup>, siloraner<sup>3</sup> (kombinasjon av siloksan og oksiran – en epoxy-type), og ormo-cer-materialer<sup>4</sup> – en type hybridmaterialer (*organically modified ceramics*) hvor det benyttes nanoteknologiske metoder. Bruken av nye monomertyper vil i seg selv ikke være nok til å forsvare begrepet nanoteknologi, mens utviklingen av spesialdesignede, funksjonelle monomerer kan høre inn under begrepet.

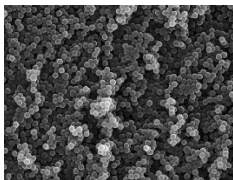
Et problem ved utvikling av nye monomerer og monomer-filler kombinasjoner har vært redusert reaktivitet i forhold til de tradisjonelle metakrylatbaserte systemene. Lav reaktivitet vil medføre flere ureagerte forbindelser og videre potensielt større uønsket utlekking av monomer fra herdet materiale. Fokus på biokompatibilitet er viktig ved utvikling av nye resinsystemer, og man ønsker å oppnå både mer biokompatible monomerer og generelt en redusert utlekking. „Null-utslipp“ bør også for dentale materialer være en målsetting.

## Fyllstoff

Fyllstoffets funksjon er som kjent hovedsakelig å øke materialets mekaniske egenskaper, så som bruddstyrke og slitestyrke. I tillegg vil fyllstoffet gjøre at herdekrympingen og svellingen av materialet i fuktig miljø (munnen) blir mindre. I det uorganiske fyllstoffet ligger også røntgenkontrasten etter tilsetning av spesi- fikke metaller med denne egenskapen. Mengden fyllstoff vil være avhengig av materialtype og bruksområde. For universal- kompositter vil man ofte finne ca 65-80 vektprosent (tilsvarende ca 50-60 volumprosent) fyllstoff i materialet.

Fyllstoffet deles tradisjonelt i ulike størrelsesområder. Vi er kjent blant annet med begrepene makrofill (0,1-50  $\mu\text{m}$ ), mikro- fill (0,01-0,2  $\mu\text{m}$ ) og hybrid (blanding av ulike størrelser). I det siste har også begrepet nanofill blitt vanlig og brukes nå om fyll- stoff i størrelsesområdet 5-100 nm. Er dette ny materialbruk eller bare ny ordbruk? Fyllstoffpartikler i nanostørrelse har blitt be- nyttet i fyllinger (for eksempel mikrofill) i lengre tid enn begre- pet „nano“ har blitt benyttet i dentale materialer. Det er frem- gangsmåten i blant annet produksjonen som skiller gamle og nye materialer – det er med andre ord forskjell på nanopartikler og nanoteknologi.

Nanoteknologi er og vil bli benyttet i forbedringen av fyllstoff i dentale materialer<sup>5</sup>. Nye prosesser gir bedre kontroll på stør- relse og størrelsesfordelingen av fyllstoffet, som igjen kan gi for- bedrede materialeegenskaper. Sol-gel teknikken for produksjon av nanopartikler er et eksempel på en bottom-up metode som er tatt i bruk i produksjon av dentale fyllstoffpartikler. Tradisjonelt er det benyttet maling av fyllstoff til ønsket størrelse. Dette gir vanligvis stor variasjon i størrelsen og mindre grad av kontroll på resultatet. I sol-gel-prosessen vokser partikkelen seg stadig større fra en kjerne, og ved å kontrollere prosessen nøye, og terminere den i rette øyeblikk, kan man få et forutsigbart resultat av sfæri- ske, jevnstore partikler (Fig. 1). Disse nanopartiklene kan stabi- liseres for å opptre mest mulig enkeltvis i fyllingsmaterialet, el-

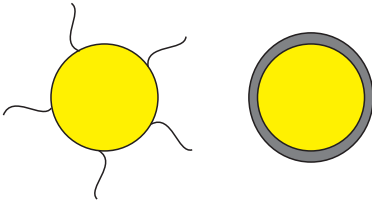


**Figur 1.** Sfæriske nanopartikler produsert med sol-gel metoden (REM-bilde, med tillatelse fra Voco GmbH).

ler de kan aggregere til såkalte nanoclustere. Det er teknisk vanskelig å få enkeltpartikler jevnt fordelt i plastmatrisen, men lettere å fordele clustere. Bevisst bruk av nanopartikler kan blant annet gi forbedret glans og slitestyrke til plastbaserte fyllingsmaterialer. Sol-gel teknikken og liknende prosesser kan også brukes til å produsere partikler av nye materialtyper. Det er nylig blitt publisert effekten av kalsiumfosfat ( $\text{CaPO}_4$ ) nanopartikler i kombinasjon med silikafiller for remineralisering av tannstrukturen<sup>6</sup>. Dette skal gi en ekstra bekjempelse av karies ved utlekking av kalsium- og fosfationer.

For å få et godt og sterkt materiale må bindingen mellom fyllstoffpartiklene og resinene være god. Partiklene er derfor ofte overflatebehandlet (silanisert) og belagt med en koblingsagent som kan danne en kjemisk binding både til det uorganiske fyllstoffet og til den organiske matrisen. Siden den totale overflaten på nanopartikler eller clustere er veldig stor, for eksempel kan 1 g partikler ha en overflate langt over 100 m<sup>2</sup>, blir overflatebehandlingen og bindingen mellom fyllstoff og polymermatrise ekstra viktig. Det finnes to hovedtyper koblingsagenter: de som kan binde seg til både partikkeloverflaten og til polymermatrisen med kovalente bindinger, og de som kan binde seg kovalent til partiklene men kun med intermolekylær attraksjon til polymermatrisen (Fig. 2). Det antydes fra produsenter at en kombinasjon av disse gir bedre mekaniske egenskaper.

Innen pigmentering (farging) kan nanoteknologi også gi forbedringer av materialene. Et moment er matching av brytningsindeksen til fyllstoff og polymermatrise for å oppnå best mulig translucens. Synlig lys har en bølgelengde på 400-700 nm, større enn definisjonen av nanopartikler. Bruk av nanoteknologi til å



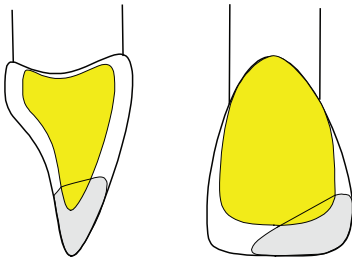
**Figur 2.** Nanopartikler overflatebehandlet med to ulike silaner, en med og en uten mulighet for kovalente bindinger til matrisen.

produsere pigmentpartikler i optimalt størrelsesområde og med spesialdesignet molekylstruktur for ønsket lysbrytning, -refleksjon og -absorpsjon er mulig, og enkelte produsenter snakker om nanopigmentering av materialet.

## Klinisk erfaring

Den kliniske håndteringen av nanokompositter skiller seg i dag ikke nevneverdig fra den av mikrofillmaterialer. Den mest iøynefallende forskjellen er den tydelige lystransparensen og gode polerbarheten til nanokompositter. Dagens materialer er best egnet til fronttannsområdet og mindre fyllinger, men utviklingen er rask og egnede bruksområder vil øke. Skal en skadet fortann repareres kan man etterlikne den naturlige tannens oppbygning og legge emalje-kompositt lingualt, dentin-kompositt sentralt og emalje-kompositt buccalt (Fig. 3). Resultatet kan da i stor grad etterlikne den opprinnelige tannens utseende (Fig. 4). Håndteringen krever en viss læretid, og enkle regler finnes, men fargeoppbyggingen er meget avgjørende for en estetisk god fylling.

Nanokomposittenes motstand mot slitasje kan sidestilles med



**Figur 3.** Oppbygging av skadet hjørne på en fortann i tre lag.



**Figur 4.** *Reparasjon av skadet fortann med nanokompositt oppbygget i tre lag.*

mikrofillermaterialenes, men nanokomposittene beholder overflateglansen bedre. I sidesegmentene egner nanokomposittene seg først og fremst til mindre erstatninger eller fyllinger i ikke-tyggebeltede områder. Ettersom ordet nanokompositt brukes i reklame om ulike produkter, er det bra å ta rede på om det man bruker er et produkt hvor nanofillere inngår sammen med mikrofillpartikler, eller om det er en kompositt oppbygget utelukkende av disse små fillerpartiklene. Produktnavnene kan således i dag være noe misvisende.

Det finnes foreløpig lite vitenskapelig klinisk materiale om nye plastfyllinger med for eksempel nanofillere. Den informasjonen som finnes, omtaler bedre polering og mindre overflateruhet som følge av bruk av fyllpartikler i nanostørrelse<sup>7</sup>. Dette kan igjen gi lavere bakterievekst og mindre misfarging av fyllingen. Det blir også hevdet at plastfyllinger med nanopartikler som fyllstoff kan ha bedre motstand mot slitasje. Dette skyldes at et eventuelt tap av en partikkel i overflaten av fyllingen på grunn av slitasje, kun vil medføre en liten skade i overflaten når partikkelen er så liten. I tillegg demonstrerer enkeltstudier også til dels mindre spaltlekkasje for kompositter med nanofillere.



## Helseeffekter

I kjølvannet av en økende satsing på nanoteknologi er det også knyttet usikkerhet til utviklingen og til mulige negative helse- og miljøeffekter. Kunnskapen om dette er i dag ikke fullstendig. Samtidig som man utvikler de nye mulighetene innen medisin og odontologi som oppstår som følge av den nanoteknologiske utvikling, er det viktig at man følger opp med undersøkelser av eventuelle uønskede biologiske effekter.

Biomaterialvitenskapen er midt inne i den største overgangen i historien med tanke på bruken av nye og moderne teknikker som blant annet gir mulighet for å lage en overgang fra tradisjonelle, syntetiske biomaterialer til ekte biologiske materialer. Man kan spørre seg når det vil bli mulig å dyrke nye, ekte tenner fra stamceller, kanskje direkte i munnen. Men per i dag er det fortsatt plastfyllinger som er det gjeldende materialet i restorativ tannpleie, og et potensial for forbedring av materialegenskapene eksisterer.

Fra reklamen ser vi at begrepet „nano“ allerede er hyppig i bruk. Det brukes om fyllstoffet – nanofiller og nanopartikler, men også andre begreper blir brukt: nano-optimert, nanokeramisk teknologi, nanofillerteknologi, nanopartikulær struktur, nanomer, nanocluster. Nanoteknologi har nok gjort et forsiktig inntog i fremstillingen av dentale materialer, men fremtidens muligheter er langt større. Teknologiutviklingen gir håp om ytterligere forbedringer, men som ellers i verden er pris kanskje den viktigste begrensende faktoren. Mange nanoteknologiske metoder er fortsatt ekstremt kostbare, for eksempel inntil kroner 12 000 per gram nanorør, det vil si hundre ganger dyrere enn gull. Det vil nok derfor ennå drøye før teknikkene kan utnyttes til fulle i noe så dagligdags som tannfyllingsmaterialer.

## LITTERATUR

- 1 Thomson VP, Williams EF, Bailey WJ. Dental resins with reduced shrinkage during hardening. *J Dent Res* 1979; 58: 1522-32.
- 2 Klee JE, Walz U, Hölter D, Frey H, Mülhaupt R. Branched macromonomers and their application in dental composites. 3. Monomers for low-shrinking composites. *Angew Makromol Chem* 1998; 269: 71-5.
- 3 Guggenberger R, Weinmann W. Exploring beyond methacrylates. *Am J Dent* 2000; 13: 82D-84D.
- 4 Wolter H, Storch W, Ott H. New inorganic/organic (ormocer®s) for dental applications. *Mar Res Soc Symp* 1994; 346: 143-9.
- 5 Moszner N, Klapdohr S. Nanotechnology for dental composites. *Int J Nanotechnology* 2004; 1: 130-56.
- 6 Xu HHK, Weir MD, Sun L, Takagi S, Chow LC. Effects of calcium phosphate nanoparticles on Ca-PO<sub>4</sub> composite. *J Dent Res* 2007; 86: 378-83.
- 7 Turssi CP, Ferracane JL, Serra MC. Abrasive wear of resin composites as related to finishing and polishing procedures. *Dent Mater* 2005; 21: 641-8.