

Aus der Poliklinik für Zahnerhaltung und Parodontologie
der Ludwig-Maximilian-Universität München
Direktor: Prof. Dr. R. Hickel

**Die Langzeitstabilität von
Nano-Hybrid-Kompositen mit
neuer Monomierzusammensetzung**

Dissertation
zum Erwerb des Doktorgrades der Zahnmedizin
an der Medizinischen Fakultät der
Ludwig-Maximilians-Universität zu München

Vorgelegt von Christine Schmidt

aus Krumbach

2012

Mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät
der Universität München

Berichterstatter: PD Dr. Nicoleta Ilie

Mitberichterstatter: PD Dr. Dr. Christof Holberg,
PD Dr. Stefan Piltz

Dekan: Dr.med. Dr.h.c. M.Reiser, FACR, FRCR

Tag der mündlichen Prüfung: 19.07.2012

Inhalt

1. Einleitung	4
1.1. Einführung	4
1.1.1. Dimersäure-Dimethacrylate	6
1.1.2. Tricyclo-Dekan-Urethane	7
1.2. Material und Methode	8
1.3. Ergebnisse und Diskussion	113
1.4. Zusammenfassung	24
1.5. Conclusion	25
2. Publikationen	27
2.1. The mechanical stability of nano-hybrid composites with new methacrylate monomers for matrix compositions	28 28
2.2. The effect of aging on the mechanical properties of nano-hybrid composites based on new monomer formulations	55 55
3. Literaturverzeichnis	74

1. Einleitung

1.1. Einführung

Mögen zahnfarbene Füllungskunststoffe auch das mittlerweile unbeliebte Amalgam als Restaurationsmaterial weitgehend abgelöst haben, kämpft man auch bei diesen Füllungsmaterialien mit zahlreichen Nachteilen. Zahnfüllungskunststoffe, oder Komposite, bestehen aus einer organischen Matrix, in die anorganische Füllstoffe eingebettet sind. Der Verbund zwischen Matrix und Füllern wird dabei durch Silanisierung der Füllstoffe erzielt. Bei Anwendung dieses etablierten Systems ist man jedoch mit Problemen wie Polymerisationsschrumpfung, Wasseraufnahme, niedriger Konversionsrate und somit hohen und für den Patienten schädlichen Restmonomergehalten konfrontiert. Dies sind Probleme, die man auch mit der Kombination des bewährten sog. Bowen- Monomers von 1962 mit Verdünnermonomeren wie TEGDMA oder durch Substitution mit UDMA nicht beheben konnte. Die Lösung, bzw. Verbesserung dieser doch erheblichen Nachteile von Dentalkompositen, kann also nur in der Erfindung bzw. Findung neuer alternativer Monomere liegen.

Zunächst wurde in der Forschung jedoch der Fokus vor allem auf die Entwicklung der anorganischen Phase, nämlich der Füller gelegt [1]. Mit der Entwicklung von Hybridkompositen versuchte man sowohl die guten Eigenschaften der mikrogefüllten Komposite (wie z.B. herausragende optische Eigenschaften), als auch der makrogefüllten Komposite (sehr gute mechanische Eigenschaften) [2] zu kombinieren. Ein weiterer Schritt bestand in dem Hinzufügen von Nano-Partikeln, die - kleiner als die Wellenlänge des Lichts -, für eine bessere und homogenere Verteilung der Füller in der Matrix sorgten. Dennoch stellen auch in diesen modernen Kompositen meist immer noch die konventionellen Monomere, wie BisphenolAdiglycidylmethacrylat (BisGMA), BisEMA, oder TEGDMA die Basismonomere dar.

Auf der Suche nach Monomeren, die gegenüber dem BisGMA-Monomer vielversprechende Vorteile bieten sollen, wie niedrige Polymerisationsschrumpfung oder Reduktion der Wasseraufnahme, wurden neue Monomere geschaffen wie TCD - Urethan oder dimersäurebasierte Dimethacrylate.

Das Ziel der Forschungsarbeiten zu dieser Dissertation war zu überprüfen, ob diese beiden neuartigen Monomere entscheidende Vorteile in der Verwendung als Basismonomere von Nano-Hybridkompositen gegenüber rein konventionell basierten Nano-Hybrid Kompositen bieten können. Der Fokus lag dabei auf der Prüfung der Langzeitstabilität der Nano-Hybridkomposite nach Alterung und Lagerung in destilliertem Wasser, in Speichel und Alkohol. Hierfür wurden verschiedene makro- und mikromechanische Parameter von sechs Nano-Hybrid Kompositen untersucht, von denen vier konventionelle Monomere enthielten, und zwei die genannten neuartigen Monomere: N'Durance von der Firma Septodont basiert neben BisGMA auf einem Dimersäuredimethacrylat, Venus Diamond von Heraeus Kulzer auf einem TCD(TriCylcoDekan) - Urethan, einem speziellen Urethanmonomer. So wurden als makromechanische Eigenschaften die diametrale Zugfestigkeit (DTS), das E-Modul und die Biegefestigkeit in einem Drei-Punkt-Biegeversuch untersucht und mikromechanische Parameter, wie das Kriechverhalten, das mikroskopische E-Modul (Emikro) und die Vickershärte, für alle sechs Nano-Hybridkomposite gemessen. Neben der Ermittlung von Referenzwerten nach Lagerung für 24 h in destilliertem Wasser wurden Versuche nach einer Lagerungszeit von vier Wochen unternommen, um die Frage zu klären, ob die Verwendung neuartiger Monomere, wie Dimersäure-basierte Methacrylate oder TCD-Urethan, entscheidende Vorteile für die Langzeitstabilität von Nano-Hybrid-Kompositen mit sich bringt, im Vergleich zu konventionell basierten Produkten derselben Stoffgruppe. Diese Fragestellung verbindet die Thematiken zweier Publikationen: *„The mechanical stability of nano-hybrid composites with new methacrylate monomers for matrix compositions“* von

Christine Schmidt und Nicoleta Ilie, veröffentlicht in *Dental Materials* im Februar 2012, Ausgabe 28(2):152-9, und ‚*The effect of aging on the mechanical properties of nano-hybrid composites based on new monomer formulations*‘ von Christine Schmidt und Nicoleta Ilie, angenommen von *Clinical Oral Investigations* am 24. Februar 2012, publiziert online am 14. März 2012.

Bei jeder der beiden Veröffentlichungen lag der Fokus auf der Untersuchung mechanischer Parameter nach Alterung der gleichen sechs Materialien um Aussagen über den Einfluss der neuen Monomere auf die Langzeitstabilität der Nano-Hybrid-Komposite treffen zu können. In der in *Dental Materials* veröffentlichten Publikation wurden dabei die Ergebnisse der Drei-Punkt-Biegeversuche und der dazu korrelierenden mikroskopischen E-Modul-Messungen präsentiert. So konnten sehr gute Vergleiche der makroskopisch und mikroskopisch gemessenen Werte des Elastizitätsmoduls der sechs Materialien gestellt werden. Für die zweite Publikation in *Clinical Oral Investigations* wurden die Auswirkungen der Alterung auf die Materialien im diametralen Zugversuch, bei Messungen der Vickershärte und des Kriechens ausgewertet und diskutiert. Hierbei konnte der Unterschied des Einflusses der Lagerung auf den makromechanischen Parameter Diametrale Zugfestigkeit (DTS) im Vergleich zur Mikrohärte (HV) herausgestellt werden.

Nano-Hybrid-Komposite als die modernsten Zahnfüllungskunststoffe unserer Zeit basieren meist auf den traditionellen Monomeren, wie BisGMA, UDMA usw. N'Durance und Venus Diamond enthalten beide neuartige Monomere mit patentierter Struktur und hohem Molekulargewicht als Alternative zum etablierten ‚konventionellen‘ - BisGMA-Monomer.

1.1.1. Dimersäure-Dimethacrylate

Dimersäure-Dimethacrylate werden von cycloaliphatischen Carboxylsäuren abgeleitet. Zusätzliche lineare aliphatische Strukturen tragen zu der sperrigen Kernstruktur des Monomers bei [3]. Der Hersteller verspricht sowohl eine geringe

Polymerisationschrumpfung, als auch eine hohe Konversionsrate. Diese beiden Charakteristika scheinen nicht miteinander vereinbar zu sein, sind jedoch äußerst wünschenswert um zum Einen durch einen geringen Restmonomergehalt die Biokompatibilität des Materials zu verbessern, und zum Anderen die Belastung auf den Zahn zu verringern. Aufgrund des hohen Molekulargewichts und der geringen initialen Konzentration von Doppelbindungen, weisen Dimersäure-basierte Monomere eine signifikant geringere Polymerisationschrumpfung auf, trotz der hohen erreichten Konversionsrate [3].

1.1.2. Tricyclo-Dekan-Urethane

Das TCD-Urethan-Monomer besteht aus speziellen aliphatischen Gruppen, die hochreaktive Urethangruppen von Tricyclodecanen enthalten. Diese entstehen bei der Reaktion von Hydroxyalkyl(meth)acrylsäureestern mit Diisocyanaten und nachfolgender Reaktion mit Polyolen [4]. Auch bei diesem neuartigen Monomer wirbt der Hersteller neben dem hohem Molekulargewicht und dem hydrophobem Charakter mit hohen Konversionsraten des speziellen Urethanderivats. Die steife Struktur des TCD-Gerüsts in Kombination mit dem Urethangruppen enthaltenden Acrylsäureester kann laut Patent als Alternative zu Bis-GMA in Dentalkompositen eingesetzt werden [4]. Aliphatische Moleküle gelten als flexibler als aromatische Moleküle [5]. Die freie Rotation um die einzelnen Einfachbindungen beeinflusst die Wahrscheinlichkeit während der Polymerisation einen Reaktionspartner zu finden [6] und steigert somit die Konversionsrate. Hohe Konversionsraten werden mit guten mechanischen Eigenschaften assoziiert [7].

1.2. Material und Methode

Für die Versuchsreihen wurden sechs verschiedene Nanohybridkomposite verwendet: Grandio, N'Durance, Venus Diamond, Miris 2, Premise, Simile. Tabelle 1 wurde nach Herstellerangaben erstellt. Die Gewichts- und Volumen%-Angaben beziehen sich auf die Füller.

Tabelle 1: Material, Hersteller, Farbe, Lotnummer und Angaben der Inhaltsstoffe aller sechs Nano-Hybrid-Komposite.

Material	Hersteller	Farbe	Lot-nr.	Matrix	Füller	Gewichts/ Vol %
Grandio	Voco	A 3	0921103	BisGMA, UDMA, Di- methacrylate, TEGDMA	Flursilizium- glas, SiO ₂	87/71.4
N'Durance	Septodont	A 3	G-9020-11	BisGMA, UDMA, Dimersäuredi- methacrylate	Ytterbium- fluorid, Bariumglas, Quarz	80/65
Venus Diamond	Heraeus	A 3	010029	TCD-DI- HEA,UDMA	Barium- aluminium- fluorid-glas	81/64
Miris 2	Coltène/ Whaledent	S 2	0191818	Methacrylate	Bariumglas, SiO ₂	80/65
Premise	Kerr	A 3	3120178	TEGDMA, BisGMA	Bariumglas, SiO ₂ , präpolymeri- sierte Füller	84/71.2
Simile	Jeneric Pentron	A 3	190633	PCBisGMA, BisGMA, UDMA, HDDMA	Bariumglas, SiO ₂	75/66

Anmerkung: Gewicht- und Volumenprozentangaben beziehen sich auf die Füller. Abkürzungen: Bis-GMA: BisphenolAdiglycidylmethacrylat, UDMA: UrethanDimethacrylat, TEGDMA: Triethylenglycol dimethacrylat, TCD-DI-HEA: 2-Propensäure, (octahydro-4,7 methano-1H-indene-5-diyl) bis(methyleneiminocarbonyloxy-2,1-ethanediyl) ester, PCBisGMA: Pentron Clinical- Bisphenol A diglycidyl methacrylat, HDDMA: HexanDiolDiMethAcrylat

Untersucht wurden sechs verschiedene Nano-Hybrid-Komposite in Bezug auf ihre makromechanischen (Biegefestigkeit, E-Modul, Diametrale Zugfestigkeit) und mikromechanischen Eigenschaften (E-Modul, Vickershärte, Kriechen). Für die

makromechanischen Versuche, also den Versuch der Biegefestigkeit und der Diametralen Zugfestigkeit wurden unterschiedliche Proben hergestellt.

Die Proben für den Biegeversuch an einer Universalprüfmaschine wurden in einer rostfreien Stahlmatrize produziert. Hierbei wurde das jeweilige Komposit mit einem Kugelstopfer in die 2×2×16 mm messende Form appliziert, zwischen zwei planparallelen Glasplatten ausgeformt und durch einen durchsichtigen Frasacostreifen auf Ober – und Unterseite je 3×20 Sekunden mit einer speziell geeichten Polymerisationslampe ausgehärtet. Der Lichtleiter der Lampe (Elipartm Freelight 2, 3M ESPE, Lichtintensität 1241 mW/cm², Seriennr.: 939820013826, 230 V/ 50/60 Hz, 0.045 A, Wellenlängenbereich zur Polymerisation: 430-480µm) wurde dreimal pro Seite auf der Probe aufgesetzt, wobei sich dabei die Durchmesser der Lichtkreise nicht um mehr als einen Millimeter überlappen durften, um eine mehrfache Polymerisation zu verhindern. Anschließend wurden die Proben mit Schleifpapier der Körnung 1200/4000 der Firma Leco aus Siliziumcarbid bearbeitet um eventuelle Kanten zu brechen oder Überschüsse zu entfernen, die beim Versuch zu Ungenauigkeiten führen und die Messungen verfälschen könnten. Pro Material wurden insgesamt 80 solcher Proben hergestellt, die unterschiedlich gelagert wurden.

Die Herstellung der Proben für den diametralen Zugversuch (DTS-Versuch) erfolgte mit Hilfe einer runden Teflonmatrize (3mm Höhe, 6mm Durchmesser). Ebenfalls mit dem Kugelstopfer wurden die einzelnen Nano- Hybrid - Komposite in die Form verbracht und von jeder Seite für zwanzig Sekunden durch eine Frasacofrontzahnmatrize hindurch mit besagter Polymerisationslampe ausgehärtet. Auch hier wurden die Proben mit Hilfe von Schleifpapier nachbearbeitet. Genau wie für den Biegeversuch wurden für jedes Material 80 solcher Scheibchen hergestellt, d.h. 480 Proben insgesamt.

Für die Untersuchung der mikromechanischen Eigenschaften im Universalhärteversuch (Fischerscope - H100C, Fischer, Sindelfingen) wurden die Proben aus dem Biegeversuch

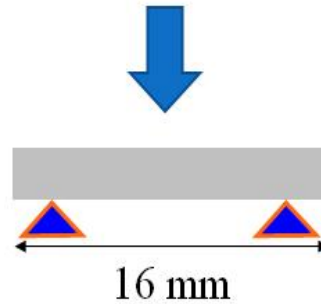
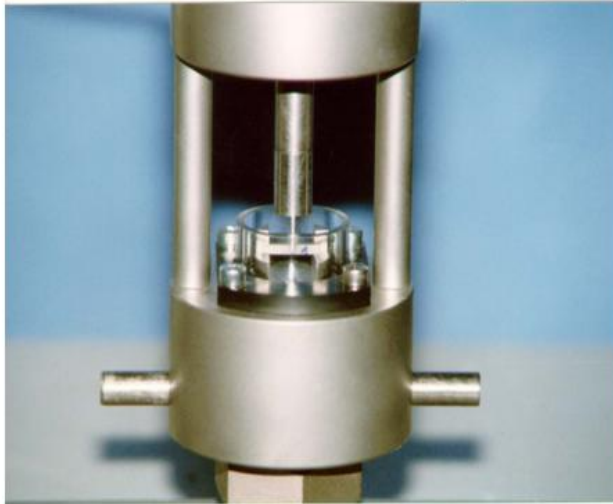
verwendet. Jeweils sechs beim Versuch entstandene Bruchhälften, von unterschiedlichen Stäbchen stammend, wurden nebeneinander mit der zuerst polymerisierten Seite nach oben zeigend, auf einen Objektträger aufgeklebt. Diese wurden mit Hilfe von Schleifpapier der Körnung 4000 und 1µm Diamantspray auf dieselbe Höhe geschliffen und auf Hochglanz poliert.

Alle Proben wurden 24h in einem Wärmeschrank bei 37° Celsius in destilliertem Wasser gelagert. Ein Viertel (n=20) davon wurden bereits nach 24 h den Versuchen unterzogen und dienten als Kontrollgruppe. Die restlichen 60 Proben eines Materials mussten nach 24h Lagerung 5000 Zyklen im Thermowechselbad durchlaufen. Nach diesen 5000 heißen und 5000 kalten, jeweils 30 Sekunden langen Bädern, wurden die Proben zufällig in drei Versuchsgruppen aufgeteilt, von denen eine Gruppe in destilliertem Wasser, eine in künstlichem Speichel und eine in einer Alkohol-Wasser-Mischung (1:1) im Wärmeschrank bei 37° Celsius für 28 Tage aufbewahrt wurde. Die Lagerungsflüssigkeiten (Wasser, Speichel, und Alkohol) wurden über die gesamte Lagerungszeit täglich ausgetauscht. Die Pegelstände in jedem Probengläschen waren pro Material und pro Versuchsgruppe identisch. Mit den 80 Proben für den Biegeversuch wurde genauso verfahren wie mit den 80 Proben für den diametralen Zugversuch.

Zur Untersuchung der makromechanischen Parameter E-Modul und Biegefestigkeit (definiert als die Biegespannung bei Bruch), wurden die stäbchenförmigen Proben vermessen und anschließend in einer Universalprüfmaschine (MCE 2000ST quick test Prüfpartner GmbH, Ulm, Deutschland) in einem Drei-Punkt-Biegeversuch bis zum Bruch mit einer konstanten Geschwindigkeit von 0,5mm/min belastet. Während der gesamten Prüfzeit waren die Proben komplett mit destilliertem Wasser bedeckt. Die Versuche fanden bei Raumtemperatur statt. Gemessen wurde die Prüfkraft in Newton in Abhängigkeit von der Dehnung der Kunststoffe bis zum Versagen der Probe. Aus der linearen Anfangssteigung des Graphen konnte mit Hilfe

einer speziellen Software die Elastizitätsmodule der Komposite berechnet werden.

Versuchsaufbau:



Der diametrale Zugversuch fand ebenfalls an der Universalprüfmaschine statt. Auch hier erfolgte die Belastung der Proben bei kontinuierlicher Geschwindigkeit von 0,5 mm/min bis zum Bruch. Gemessen wurde neben der Geometrie der Proben (Durchmesser und Höhe) auch die zum Probenbruch benötigte Kraft. Die Werte für die Diametrale Zugfestigkeit wurden anhand folgender Formel berechnet:

$$DTS = \frac{F}{rd\pi}$$

mit: F = maximale Kraft [N]

r = Zylinderradius [mm]

d= Zylinderdicke [mm]

Die mikromechanischen Eigenschaften Vickershärte, Kriechen und das E-Modul wurden in einem Universalhärteversuch (Fischerscope H100C, Fischer, Sindelfingen) getestet.



Abbildung 1: Fischerscope H100C, Fischer, Sindelfingen.

Bei diesem Messverfahren wird ein pyramidenförmiger Diamant (Vickersdiamant= Indenter) mit bekannter Geometrie auf die polierten Proben aufgesetzt und mit kontinuierlich gesteigerter Prüfkraft (von 0- 500mN) in diese hineingedrückt. Nach erreichter maximaler Prüfkraft von 500mN wird diese über fünf Sekunden konstant beibehalten, bevor die Prüfkraft wieder kontinuierlich bis auf null reduziert wird. Die wirkende Prüfkraft und die Eindringtiefe des Eindringkörpers werden während des gesamten Prüfvorganges stetig gemessen. Resultat der Messung ist ein vollständiger Prüfkraft-Eindringtiefe-Verlauf für die Be- und Entlastung, aus dem sich die Kenngrößen ableiten lassen. So wird aus der fünf Sekunden konstant gehaltenen Prüfkraft und den dazugehörigen Wertepaaren der veränderlichen Eindringtiefe über die Haltezeit der Parameter ‚Kriechen‘ berechnet. Die Vickershärte wird von der Herstellersoftware durch Umrechnung aus der Universalhärte bestimmt. Das Elastizitätsmodul lässt sich aus der Steigung der Tangente an die Entlastungskurve bei $F = F_{max}$ ableiten.

1.3. Ergebnisse und Diskussion

Die Alterung von Zahnfüllungskunststoffen in Wasser äußert sich auf zwei Art und Weisen. Zum Einen wird der Einfluss von Wasser als Angriff auf die verbindende Silanschicht beschrieben, zum Anderen schwächt Wasser die Matrixmonomere selbst, weicht sie auf [8, 9] und führt so zu einem Herauslösen von Komponenten des Kunststoffs nach Hydrolyse der Silanschicht [10]. Es gibt Studien die diese Überlegungen mit ihren Ergebnissen unterstützen indem sie eine Reduktion der Biegefestigkeits- und E-Modul-Werte von bis zu 20 Prozent nach 90-tägiger Wasserlagerung nachweisen [11]. Ein so erheblicher Abfall der Messwerte konnte nach Alterung der sechs Nano-Hybrid-Komposite Grandio, Venus Diamond, N'Durance, Miris 2, Simile und Premise jedoch nicht bestätigt werden, da für alle untersuchten mechanischen Parameter kein signifikanter Unterschied zwischen den Werten der 24stündigen und der vierwöchigen Wasserlagerung bewiesen werden konnte. In der Weibullanalyse wurde jedoch die Tendenz zu einer Verringerung der Biegefestigkeitswerte deutlich. Im Gegensatz zu den Biegefestigkeitsversuchen konnten bei den E-Modul-Messungen nach vierwöchiger Alterung in Wasser keine Verschlechterung der Werte festgestellt werden. Für Venus Diamond und Simile wurden nach Alterung im Wasser sogar höhere Werte gemessen als nach 24h. Auch Gladys et al. [12] haben leichte Erhöhungen der E-Modulwerte nach einmonatiger Wasserlagerung festgestellt, die jedoch gefolgt waren von einem leichten Abfall der Werte. Die Autoren dieser Publikation erklärten den initialen Anstieg der Werte mit dem bis zu einem Monat andauernden Polymerisationsprozess. Allerdings scheint diese Erklärung auf hiesige Untersuchungen weniger zuzutreffen wenn man die mikromechanisch gemessenen E-Modul-Werte berücksichtigt. Diese wiesen in der statistischen Auswertung hervorragende Korrelationen zu den makromechanischen Werten auf und zeigten wiederum keine Erhöhung nach vierwöchiger Wasserlagerung.

Das Thema der Alterung und der Zersetzung von Kompositen durch Wasser scheint ein sehr kontroverses Thema in der Forschung zu sein. Die Verschlechterung der mechanischen Werte

als Ausdruck für die Schwächung von Kompositen nach Lagerung in Wasser konnte in vielen Studien nicht bewiesen werden [9, 13, 14]. Diese konnten bei Untersuchungen der Biegefestigkeit und des E-Moduls bei indirekten Kompositen [13] und bei Hybrid- und Nano-Hybrid-Kompositen [14] keinen Einfluss der Wasserlagerung auf die mechanischen Werte feststellen. Auch die Idee dass die Lagerung länger als vier Wochen andauern sollte um einen tatsächliche Verschlechterung der Parameter zu erzielen kann dank Langzeitversuchen von Ferracane [9] in Frage gestellt werden. Auch bei seinen Langzeitlagerungsversuchen konnte nur ein sehr geringer Einfluss der Alterung durch Wasserlagerung nachgewiesen werden. Allerdings konnte in einigen Studien von Söderholm [15, 16] gezeigt werden dass sich sowohl nach Lagerung in Wasser als auch nach Alterung in Speichel Füllerpartikel aus Dentalkompositen herauslösen. Dabei spielte die Art der Lagerung eine erhebliche Rolle. Söderholm konnte nach Lagerung in Speichel deutlich mehr herausgelöste Si-, Ba- und Al-Ionen nachweisen, als nach Lagerung in Wasser. Als Grund dafür gab er den Ionenaustausch an der Oberfläche der Füllerpartikel in Speichel an. Bei den Ergebnissen der Versuche zu dieser Dissertation konnte kein signifikanter Unterschied der Werte zwischen den in Speichel oder Wasser gelagerten Proben festgestellt werden. Unterstützt werden diese Messungen durch Daten anderer Versuchsreihen [10], deren statistische Auswertung nur sehr geringe Korrelationen zwischen dem Herauslösen der Füller und der Abnahme von Biegefestigkeits- und E-Modul- Werten zeigen konnten. Desweiteren muss ein Unterschied des Einflusses von künstlichem gegenüber natürlichem, menschlichem Speichel eingeräumt werden. Enzymatische Reaktionen, die im künstlichen Speichel nicht simuliert werden, könnten das Polymernetzwerk angreifen und zerstören. Dabei entstehen möglicherweise gefährliche Neben- und Zwischenprodukte durch Angriffe auf die Seitenketten [17] des Kunststoffes. Speicheleresterasen und -hydrolasen können bewiesenermaßen die Diffusionsraten von plastifizierenden Lagerungsflüssigkeiten in die Materialien steigern [18] und erweichen die Oberfläche von dimethacrylathaltigen Polymeren, was zu einer Verminderung der Härte von

BisGMA und TEGDMA führt [19, 20]. Dieser Effekt des natürlichen Speichels wurde zugegebenermaßen bei den Experimenten mit künstlichem Speichel nicht berücksichtigt aus Gründen der Praktikabilität und Hygiene.

Der Abfall der mechanischen Werte aller sechs Nano-Hybrid-Komposite nach Alterung in Alkohol war erheblich. Diese Tendenz konnte auch von anderen Forschern beobachtet werden [21, 22]. Untersuchungen des mechanischen Verhaltens der Nano-Hybrid-Komposite Tetric Evo Ceram und Filtek Supreme XT [23] wurden unter den gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt wie in den Studien zu dieser Doktorarbeit. Die beiden Nano-Hybrid-Komposite zeigten in der Weibullanalyse das gleiche Verhaltensmuster wie die hier untersuchten sechs Materialien. Es konnte ebenso ein leichter Abfall der Biegefestigkeitswerte nach vierwöchiger Wasser- und Speichellagerung festgestellt werden, und eine umso deutlichere Verschlechterung nach Alterung in Alkohol [23]. Dieser signifikante Abfall der Biegefestigkeits- und der E-Modul-Werte kann zum Einen mit der hohen Löslichkeit der Kunststoffmatrix in Alkohol erklärt werden. Die Lagerungsflüssigkeit Alkohol kann die Matrix so leichter penetrieren und erlangt dadurch besseren Zugang direkt zu den Füllern [10]. Die höhere Penetrationsrate in Alkohol führt zu mehr herausgelösten Monomeren im Vergleich zum Lösungsmittel Wasser und beeinflusst die Biegefestigkeit deshalb sehr viel mehr [22]. Berücksichtigt werden muss auch die Tatsache, dass Nano-Partikel aufgrund ihres kleinen Durchmessers eine sehr große spezifische Oberfläche aufweisen, die die Partikel insbesondere für aggressive Lagerungsflüssigkeiten wie Alkohol angreifbar macht. Alkohol hat desweiteren einen Plastifizierungseffekt auf Kunststoffmaterialien. Aufgrund der geringeren Zwischenräume zwischen kleinen Füllerpartikeln wird angenommen, dass der Plastifizierungseffekt bei kleinen und feinen Füllern geringer ausfallen könnte [21].

Zahnfüllungskunststoffe können unmöglich beide Bestandteile des Zahnes, nämlich Schmelz und Dentin gleichwertig ersetzen, da beide Strukturen unterschiedliche mechanische Eigenschaften besitzen. Messungen des mikromechanischen E-Moduls, die mit dem gleichen Universalhärtegerät (Fischerscope H100C) gemessen wurden wie die Parameter dieser Untersuchungen [24], definierten einen Mittelwert von 17,3 GPa für Dentin und 78,0 GPa für Schmelz. Diese Ergebnisse korrelieren mit der Beobachtung, dass das visko-elastische Verhalten von Dentin dentalen Polymeren sehr viel mehr ähnelt als das Verhalten von Schmelz [25], weshalb Dentin als Referenz- und Modellmaterial [26] für das E-Modul angestrebt wird. Das einzige Material, das die Voraussetzung eines dentin-ähnlichen E-Moduls erfüllt, ist daher Venus Diamond. Grandio übertrifft den Wert von 17,3 GPa sogar. Ein Zahnfüllungskunststoff, der sehr hohe Biegefestigkeits- und E-Modul- Werte aufweist, kann okklusalen Belastungen beim Kauen wesentlich mehr Widerstand leisten als Materialien mit schlechteren mechanischen Eigenschaften. Ebenso deformiert ein steiferes Material mit höherem E-Modul unter funktionalem Stress weniger. Diese Eigenschaft ist daher besonders wünschenswert in stark mechanisch beanspruchten Bereichen wie dem hinteren Seitenzahnbereich. Geringe Deformation des Zahnfüllungskunststoffs bedeutet gleichzeitig geringere Belastung des Verbunds zwischen Füllung und Zahn, und resultiert somit in verminderter Randspaltentwicklung, postoperativer Sensibilität und Sekundärkaries [27].

Werden die Ergebnisse der Weibullanalyse berücksichtigt, dann hat der Weibull-Modus m große Aussagekraft über die Zuverlässigkeit eines Materials. Ein hoher m -Wert, oder eine steile Steigung des Weibullgraphen, stehen für eine enge Verteilung der Werte und für eine geringe Fehlerquote, und weisen daher auf eine gute Verlässlichkeit eines Materials hin [28, 29].

Um Vergleiche der sechs untersuchten Nano-Hybrid-Komposite zu anderen Materialgruppen herstellen zu können, muss man die eigenen Ergebnisse mit denen identisch durchgeführter

Studien gegenüberstellen [30]. Verschiedene Gruppen von dentalen Füllungskunststoffen wurden von Ilie et al. [30] mit den gleichen Versuchsmethoden getestet. Dabei wurden Hybridkomposite, mikrogefüllte Komposite, Flowables, Kompomere sowie fließfähige Kompomere in Hinsicht auf ihr mechanisches Verhalten nach 24stündiger Lagerung in Wasser miteinander verglichen. In der zitierten Studie war die Gruppe der Nano-Hybrid-Komposite charakterisiert durch gute Biegefestigkeitswerte (125,5 MPa für Filtek Supreme Enamel). Grandio, Venus Diamond und Miris 2, zeigen im Vergleich noch bessere Biegefestigkeits- und E-Modul-Werte als die top-platzierten Nano- Hybrid-Komposite in der genannten Studie.

Die Ergebnisse der Korrelationsanalyse zeigte sehr gute signifikante Korrelation zwischen dem im Universalhärteversuch und dem im Biegeversuch gemessenen E-Modul. Beide Messungen repräsentieren den gleichen Parameter, nämlich das Elastizitätsmodul, welches lediglich unter unterschiedlichen Bedingungen gemessen wurde. Deshalb ist eine Diskrepanz in der Höhe der Werte als logisch zu erachten. Die negative Korrelation zwischen dem Volumen der Füller und der Biegefestigkeit könnte das Ergebnis von steigenden Fehlerquoten im Material mit steigendem Füllergehalt sein. Ilie et al. [30] konnten bereits zeigen, dass ein höheres Füllervolumen als 60 Prozent die mechanischen Eigenschaften nicht weiter verbesserte, aber wahrscheinlich zu einer größeren Anzahl von Defekten im Material führte, was wiederum den Effekt einer Verstärkung des Materials durch hohe Füllgehalte entgegenwirkte.

Trotz geringer Korrelationen konnte im Allgemeinen Linearen Modell ein signifikanter Einfluss von Füllervolumen und – gewicht auf die mechanischen Parameter E-Modul und Biegefestigkeit nachgewiesen werden. Obwohl N'Durance und Miris 2 mit identischen Volumen- und Gewichtsprozentanteilen auch ähnliche mechanische Werte aufwiesen, schnitt Premise als das am zweithöchsten gefüllte Material am schlechtesten ab. Der positive Einfluss

eines hohen Füllstoffgehalts auf die mechanischen Materialeigenschaften, der schon häufig beschrieben wurde [1, 31, 32], kann daher nur zum Teil durch die Ergebnisse bestätigt werden. Dies mag vor allem deshalb der Fall sein, da alle untersuchten Materialien eine sehr ähnliche Gewichts- und Volumenprozentzahl der Füller aufwiesen. Desweiteren muss insbesondere bei Premise beachtet werden, dass der Gehalt an präpolymerisierten Füllern den tatsächlichen Füllstoffanteil verringern könnte, und somit zu den schlechteren mechanischen Ergebnissen des Materials beigetragen haben könnte. Der Verbund zwischen den präpolymerisierten Füllern und der Matrix wird nämlich als Schwachstelle im Polymernetzwerk betrachtet. Somit kann nicht nur der Volumen- und Gewichtsanteil eines Materials über das mechanische Verhalten Auskunft geben, sondern es müssen alle Materialkomponenten berücksichtigt werden. So war auch der Faktor ‚Material‘ mit den höchsten η^2 -Werten der größte statistische Einflussfaktor auf die Parameter Biegefestigkeit und das E-Modul. Die mechanischen Eigenschaften werden durch ein Zusammenspiel aller Materialkomponenten, sowohl der Matrix als auch der Füller und nicht zuletzt durch den Verbund von Füller und Matrixmonomeren durch die Qualität der Silanschicht beeinflusst. Jede Komponente eines Zahnfüllungskunststoffs ist letztlich essentiell für den Erfolg der Restauration [1] im Mund des Patienten.

Diese Überlegungen bringen uns zurück zu den zwei neuartigen Monomeren von N'Durance und Venus Diamond und ihren Einfluss auf das mechanische Verhalten der beiden Materialien. Eine Überlegenheit des Materials N'Durance konnte weder für die Biegefestigkeit, noch für das E-Modul nachgewiesen werden. Jedoch waren die Ergebnisse von N'Durance vergleichbar mit zwei anderen getesteten Materialien (Miris 2, Simile). N'Durance und Miris 2, mit identische Volumen- und Gewichtsprozentzahlen der Füller, zeigten bei allen makromechanischen E-Modulmessungen keine signifikanten Unterschiede. Jedoch wies Miris 2 nach allen vier Lagerungarten signifikant bessere Emikro Wert auf. Die

relativ geringe Vernetzungsdichte von Dimethacrylaten als Derivate der Dimersäure [3] könnte für diese Diskrepanz der Werte verantwortlich sein. Im Vergleich zu allen anderen Materialien, zeigte das auf Dimersäure-basierte Nano-Hybrid-Komposit N'Durance nach Alterung und Lagerung ähnliche Tendenzen. Studien von Trujillo-Lemon et al. [3] zufolge, weisen Dimersäure-basierte Monomere im Vergleich zu gängigen Dimethacrylatmonomeren, signifikant höhere finale Konversionsraten auf. Dies soll zu verminderter Wasseraufnahme des Materials führen, aufgrund von weniger freien herauslösbaren Monomeren. Auch der hydrophobe Charakter von Dimersäure Dimethacrylaten soll zusätzlich zu einer verminderten Anfälligkeit des Materials gegenüber Wasser beitragen. Wenn dies in der Tat der Fall ist, so konnte sich dieser Effekt nicht als Vorteil gegenüber den anderen Testmaterialien herausstellen.

Das Patent für Zahnfüllungskunststoffe mit TCD-Derivaten bewirbt die hohen Konversionsraten dieser Materialien, als Konsequenz der gesteigerten Reaktivität der beteiligten Urethangruppen [4]. Man könnte also ganz ähnlich wie bei N'Durance argumentieren, indem man aufgrund der hohen Konversionsrate annimmt, dass weniger freies herauslösbares Monomer vorhanden ist, was wiederum zu einer deutlichen Verminderung der Wasseraufnahme führen könnte. Jedoch muss man nach Vergleich der Ergebnisse mit den rein konventionell basierten Nano-Hybrid-Kompositen feststellen, dass auch Venus Diamond keinesfalls die Studie durch resistenteres Lagerungsverhalten dominieren konnte. Zwar wies Venus Diamond die höchsten Biegefestigkeitswerte auf und bewies sich als zuverlässiges Material mit hohem Weibullmodulus m , konnte aber im Gegensatz zu Grandio weniger zuverlässig nach Alterung abschneiden.

Die diametrale Zugfestigkeit (DTS) ist ein mechanischer Parameter, der Aussagekraft über das Verhalten von spröden Materialien (z.B. Zahnfüllungskunststoffen) hat, wenn diese Zugkräften ausgesetzt werden. Daher ist sie ein klinisch relevanter Faktor, denn man würde

von dentalen Kompositen erwarten, dass sie beim Kauen versagen, wenn sie durch Zugkräfte belastet werden [33]. Obwohl es auch Kritiker gibt, die die Gültigkeit und Aussagekraft von diametralen Zugversuchen in Frage stellen [34], werden sie immer noch als wertvolle Methode angesehen um die mechanischen Eigenschaften restaurativer Materialien zu untersuchen, wie z.B. bei den Siloranen [35].

Die DTS-Werte, die in unserer Studie gemessen werden konnten, wurden durch die vierwöchige Lagerungszeit wenig beeinflusst, und waren selbst nach Alterung in aggressiveren Lösungen wie Alkohol wenig von einer Verschlechterung der Werte betroffen. Lediglich drei Materialien wiesen nach vierwöchiger Wasserlagerung signifikant schlechtere DTS-Werte auf als nach 24h. Die Ergebnisse aller Materialien außer Simile unterschieden sich zwischen allen drei Alterungsarten nicht. Im Allgemeinen Linearen Modell konnten passend zu diesen Ergebnissen auch nur geringe η^2 -Werte für die Variable ‚Alterung‘ nachgewiesen werden, die als geringer Einfluss der Alterung auf den Parameter DTS interpretiert werden können. Auch zeigen Untersuchungen [36] mit röntgendichten Zahnfüllungskunststoffen, dass der Effekt der Alterung in Alkohol Proben im DTS - Versuch nicht so sehr beeinflusste wie die Versuchskörper im Scherfestigkeits- und Mikrohärteversuch, die eine erhebliche Verschlechterung der Werte aufwiesen. Allerdings gibt es auch gegenteilige Studien die eine Abnahme der DTS-Werte von Hybrid- Kompositen nachweisen konnten, nachdem diese in Alkohol gelagert wurden [37].

Der Austausch von BisGMA oder TEGDMA durch UDMA soll aufgrund der erhöhten Konversionsrate des UDMA - Monomers in einer Verbesserung der Zugfestigkeit resultieren [38]. Dies könnte eine Erklärung dafür sein, dass Venus Diamond, das nicht nur UDMA sondern zusätzlich auch das spezielle Urethan-Monomer enthält, die höchsten DTS-Werte erzielen konnte. Premise, das überhaupt kein UDMA enthält, schnitt am schlechtesten ab. Auch konnten Deepa et al. Zeigen, dass die Löslichkeitswerte von Kompositen mit

zunehmendem Urethan-Gehalt dazu neigen abzunehmen [36]. Dies weist wiederum darauf hin, dass Komposite, die viel Urethan enthalten im Vergleich zu BisGMA-basierten Kompositen höhere Konversionsraten aufweisen [36]. Aufgrund von hydrophilen Ethergruppen die in TEGDMA enthalten sind, konnte dem UDMA-Monomer eine geringere Wasseraufnahme in Langzeitversuchen nachgewiesen werden als dem TEGDMA- und dem BisGMA- Monomer [39]. Venus Diamond zeigte während der Alterung in Wasser, Speichel und Alkohol bei den DTS-Messungen ein sehr konstantes Verhalten. Die 24h-Werte unterschieden sich nicht signifikant von denen, die nach einmonatiger Wasserlagerung gemessen werden konnten. Diese Ergebnisse untermauern die Überlegungen der geringen Wasseraufnahme von Urethan-Monomeren.

Hohe Mikrohärtewerte korrelieren mit hohen Konversionsraten [46], welche wiederum das Herauslösen von verbliebenem Restmonomer begrenzen und somit die Biokompatibilität eines Restaurationsmaterials verbessern. Die höchsten HV-Werte (Vickershärte) erzielte Grandio, das auch gleichzeitig den höchsten Füllstoffgehalt aufweist. Im Allgemeinen linearen Modell konnten die Volumen- und Gewichtsprozent der Füller als großer Einflussfaktor auf den Parameter HV nachgewiesen werden. In der Korrelationsanalyse konnte desweiteren eine positive Korrelation zwischen Gewichts- und Volumengehalt der Füller und der Mikrohärtte ermittelt werden. Diese Ergebnisse können durch andere Mikrohärttestudien bestätigt werden, bei denen ebenfalls für die Materialien mit dem höchsten Füllervolumenanteil die höchsten Mikrohärtewerte gemessen wurden (101 bis 117 HV) [41]. Die Abnahme der HV-Werte nach vierwöchiger Lagerung in Alkohol war für alle getesteten Materialien wie auch bei den Messungen des E-Moduls und der Biegefestigkeit beträchtlich. Auch Deepa [36] wies bei Mikrohärtteversuchen mit radioopaken Kompositen nach Lagerung in Alkohol eine Verschlechterung der Werte nach. Auch bei Versuchen von Aguiar [37] konnten für fast alle untersuchten Hybrid- Komposite schlechtere Mikrohärtteergebnisse

ermittelt werden nachdem die Proben in Ethanol gelagert wurden. Hierbei wurde gezeigt, dass die Mikrohärtewerte, die an der Oberfläche der Proben gemessen wurden, wesentlich höher waren als die in der Tiefe. Wie bereits erwähnt, plastifiziert auch Alkohol genau wie Wasser die Matrix von Kompositen. Die Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften, wie z.B. der Härte, entsteht durch Moleküle, die die Polymerketten voneinander trennen, und so Räume wie Fremdkörper einnehmen anstatt chemische Bindungen mit den Ketten einzugehen [42]. Massengrößen wie die diametrale Zugfestigkeit sind von diesem Effekt später betroffen als Oberflächeneigenschaften, wie z.B. die Härte, da anfänglich zunächst die oberflächlichen Schichten angegriffen werden und später erst das komplette Polymernetzwerk [42]. Diese Überlegung wird unterstützt von Mayworm et al. [31], die bei Messungen der Oberflächenhärte mit Nano-Hybrid-Kompositen sinkende Werte nach Lagerung in künstlichem Speichel nachweisen konnten, jedoch erhöhte Härtewerte für den gesamten Probenkörper feststellten. Schwartz et al. [21] stellten bei groben Kompositen im Vergleich zu feinen Kompositen eine deutlichere Verschlechterung der Mikrohärtewerte nach Wasser- und Alkohollagerung fest. Die Forscher nahmen an, dass der Unterschied der Füllergrößen entscheidend die Leichtigkeit beeinflusst, mit der Wasser- und Alkoholmoleküle tiefere Schichten der Komposite durch Diffusion erreichen können. Die Diffusion in tiefere Schichten scheint also bei Kompositen mit feiner Füllerzusammensetzung, in unserem Fall mit Nano-Füllerzusammensetzung, langsamer zu passieren.

Nach Alterung und Lagerung in Alkohol konnten bei den Versuchen im Universalhärteversuch die höchsten Werte für den Parameter Kriechen gemessen werden. Visko-elastische Materialien erfahren eine zeitabhängige Steigerung an Deformation, wenn sie einer konstanten Kraft ausgesetzt werden [23], (in unserem Fall 500 mN für fünf Sekunden lang). Der zuvor erwähnte Plastifizierungseffekt der durch die Lagerungsflüssigkeiten hervorgerufen wird, und am deutlichsten für Alkohol ausgeprägt ist,

führt zu vermehrter Deformierbarkeit von Zahnfüllungskunststoffen und resultiert daher in höheren Werten für die Eigenschaft Kriechen, denn der Indenter der Prüfmaschine kann bei konstanter Prüfkraft tiefer in eine zuvor plastifizierte Materialprobe eindringen.

Ein hoher Füllergehalt sowie eine homogene Füllerverteilung reduzieren den Anteil der Matrix im Komposit und führen offensichtlich zu höherem Widerstand gegenüber dem Kriechen [43]. Grandio zeigt die niedrigsten Kriechwerte nach 24 Stunden und scheint daher viskoelastischer Deformation am besten widerstehen zu können.

Werden die Parameter Kriechen, DTS und Mikrohärtigkeit in Betracht gezogen, so war der Effekt der Wasserlagerung auf das mechanische Verhalten der Materialien nicht bedeutsam. Grandio wies im Vergleich zur 24h Lagerung nach vierwöchiger Wasserlagerung signifikant schlechtere HV- Werte auf. N'Durance, Miris 2 und Premise zeigten nach Alterung in Wasser verschlechterte DTS-Ergebnisse, und Simile schnitt am schlechtesten für die Parameter Kriechen und HV ab. Wie bei den Ergebnissen für die Biegefestigkeit und das E-Modul ergaben sich im Bezug auf die mechanischen Eigenschaften keine signifikanten Unterschiede zwischen der vierwöchigen Wasser- und der Speichellagerung. Einzig und allein Simile wies bei den DTS- Messungen der Speichelproben schlechtere Ergebnisse auf als nach Lagerung im Wasser.

1.4. Zusammenfassung

Alle sechs untersuchten Nano-Hybrid-Kompositen zeigten nach vierwöchiger Lagerung in Alkohol verschlechterte mechanische Eigenschaften. Es ließen sich meist keine signifikanten Unterschiede zwischen vierwöchiger Wasser- und vierwöchiger Speichellagerung feststellen. Die Biegefestigkeitswerte verringerten sich nach Alterung in Wasser geringfügig, aber nicht statistisch signifikant. Das Material konnte als statistisch bedeutsamer Einflussfaktor nachgewiesen werden. Eine Dominanz des Dimersäure-basierten N'Durance oder des TCD-Urethan-haltigen Venus Diamond konnte für keinen mechanischen Parameter bewiesen werden. Alle Materialien, ob mit neuartiger Monomerzusammensetzung oder mit konventionellen Matrixbestandteilen, zeigten nach der Alterung ähnliches mechanisches Verhalten. So konnte das Dimethacrylatmonomer von N'Durance trotz bewiesener signifikant höherer Konversionsrate nicht zu einer verminderten Wasseranfälligkeit im Vergleich zu den konventionell basierten Materialien führen. N'Durance wies die niedrigsten HV-Werte auf, und schnitt am zweitschlechtesten bei den DTS-Messungen ab. Nach vierwöchiger Wasserlagerung fielen die DTS-Werte von N'Durance signifikant ab. So konnten weder der hydrophobe Charakter von Dimersäure abgeleiteten Dimethacrylaten, noch die hohe finale Konversionsrate des Monomers zu einer höheren Beständigkeit des Materials gegenüber dem Alterungseffekt im Vergleich zu den konventionell basierten Nano-Hybrid-Kompositen beitragen.

Die patentierte gesteigerte Reaktivität der Urethangruppen von Venus Diamond führte zwar mitunter zu sehr guten Ergebnissen im DTS- und Biegefestigkeitsversuch. Auch wurde für Venus Diamond der beste Weibullparameter gemessen, jedoch war das Material nach Alkohollagerung genauso wie alle anderen Testmaterialien von einer erheblichen Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften betroffen. Das auf TCD-Urethan basierte

Nano-Hybrid-Komposit wies nach 24h signifikant niedrigere Vickershärteergebnisse und höhere Kriechwerte auf als das Material Grandio .

Eine Überlegenheit der Materialien N'Durance und Venus Diamond kann also kaum festgestellt werden. Trotzdem kann eine Empfehlung für das Material Venus Diamond als Universalkomposit ausgesprochen werden. Gute mechanische Parameter, relativ gute Langzeitstabilität, und nicht zuletzt ein dentinähnliches E-Modul sprechen für die Verwendung dieses neuartigen Materials. Jedoch auch das auf dem konventionellen Monomer BisGMA basierte Grandio empfiehlt sich als Spitzenreiter bei den HV-, E-Modul und Kriechversuchen als Füllungsmaterial. Um jedoch der einleitend angesprochen doch erheblichen Nachteile von Kompositen, wie Polymerisationsschrumpfung, Restmonomergehalt und Wasseraufnahme Herr zu werden, bedarf es wohl der Suche nach weiteren neuartigen Monomeren. In Bezug auf die Untersuchung der Langzeitstabilität anhand von mikro-und makromechanischen Parametern bei der Verwendung der beiden neuartigen Monomere TCD-Urethan und Dimersäure Dimethacrylate konnten keine entscheidenden Vorteile im Vergleich zu konventionell basierten Nano-Hybrid-Kompositen festgestellt werden.

1.5. Conclusion

All of the six examined nano-hybrid composites showed decreased macro- and micromechanical properties after being stored in alcohol for four weeks. For the most part no significant differences could be detected between samples stored in either water or saliva. Values of the flexural strength decreased slightly, but not significantly after storage in water. The parameter 'material' was proven to be a significant factor of influence. A predominance of the dimer-acid based material N'Durance or the TCD-urethane-rich Venus Diamond could not be shown for any mechanical parameter. All materials, whether based on new or conventional matrix formulations, showed similar mechanical behavior after aging. Thus, the

dimer-acid based dimethacrylate monomer could not lead to better water resistance in comparison to the conventional materials, in spite of the high conversion rate and hydrophobic character of N'Durance. N'Durance performed worst for the parameter HV, and showed the second lowest results for DTS. After storage in water for four weeks DTS values for N'Durance decreased significantly.

The patented increased reactivity of the urethane groups of Venus Diamond led to good results in DTS and flexural strength testing. The highest Weibull parameter could furthermore be recorded for Venus Diamond, however the mechanical properties were just as affected by storage in alcohol as all the other materials. After 24h storage in water the TCD-urethane based material showed lower values for HV and higher creep results than the nano-hybrid-composite Grandio. Both of these materials (Grandio and Venus Diamond) can be recommended as universal filling materials.

Taking everything into consideration, a superiority of N'Durance and Venus Diamond can hardly be claimed. Investigations of the long-time stability of the six nano-hybrid-composites by testing mechanical parameters could not prove advantages for the use of new matrix monomers such as TCD-urethane or dimer-acid based dimethacrylates.

2. Publikationen

Zwei Publikationen wurden bei dentalen Fachmagazinen eingereicht und akzeptiert, in Dental Materials und Clinical Oral Investigations (CLOI). Im Dental Materials-Magazin wurde die Publikation bereits veröffentlicht, (*The mechanical stability of nano-hybrid composites with new methacrylate monomers for matrix compositions*‘ von Christine Schmidt und Nicoleta Ilie, Dental Materials, Volume 28, Issue 2, Februar 2012, Seiten 152-159), bei CLOI steht die Drucklegung des Papers noch aus (*The effect of aging on the mechanical properties of nano-hybrid composites based on new monomer formulations*‘ von Christine Schmidt und Nicoleta Ilie, angenommen von Clinical Oral Investigations am 24. Februar 2012, publiziert online am 14. März 2012).

2.1. The mechanical stability of nano-hybrid composites with new methacrylate monomers for matrix compositions

Abstract

Objectives. Dimer acid based methacrylates and TCD-urethane are promoted as new monomers of nano-hybrid resin based composites as alternatives for the conventional BisGMA.

Investigations of this study focused on the mechanical and the storage behavior of nano-hybrid resin based composites (RBCs) composed of these new types of monomers in comparison to RBCs using BisGMA.

Method. Flexural strength and modulus were determined in a three-point-bending test.

Additionally, the modulus of elasticity was measured on microscopic scale (E_{micro}) using an automatic microhardness indenter. Tests were performed on samples after 24h storage in distilled water, as well as after thermocycling and storing the materials for four weeks in either distilled water, artificial saliva or ethanol.

Results. The six measured materials showed a pronounced decrease of flexural strength, flexural modulus and E_{micro} after four weeks storage in alcohol. Results after four weeks storage in water and saliva could not be proven to be significantly different. The most sensitive factor of influence on all test parameters was the material.

Significance. Nano-hybrid composites with new or conventional monomers performed similar in regard to the mechanical properties and the behavior of the materials after aging.

Introduction

The current trend toward minimizing filler size in order to achieve great optical qualities, and toward maximizing filler loading is an attempt to satisfy all of the requirements for dental composites [1]. Advantages named within the context of high filler loading of RBCs are improved mechanical properties [1- 3], high wear resistance [4], and reduced polymerization shrinkage [1]. Nano-hybrid RBCs contain a range of different filler sizes, also large filler particles besides the eponymous nano scale sized fillers. The varying particle sizes provide for a homogenous filler distribution within the matrix, since the small nano fillers are able to occupy the spaces between the larger particles perfectly and therefore help to generate RBCs with filler loadings that are comparable with the conventional hybrid composites. Nano-hybrid RBCs are claimed to combine both the positive characteristics of macro-filled composites, (such as excellent physical and mechanical properties) and of micro-filled ones (e.g. excellent finishing and polishing qualities) and thus can be recommended as universal filling materials for anterior and posterior restorations [5]. The matrix of most of these new types of composites still consists of the conventional BisGMA monomer developed by Bowen, yet new types of monomers have recently been introduced in the matrices of nano-hybrid composites, like the dimer acid based dimethacrylate monomer (N'Durance, Septodont), and a special urethane monomer, namely TCD-urethane (Venus Diamond, Heraeus Kulzer). The core structure of the dimer acid based monomer is composed of both linear and cyclic aliphatic structures [6]. "Dimer acid" means any of the class of cycloaliphatic carboxylic acids that are high-molecular-weight dibasic acids which are liquid (viscous), and which can be polymerized directly with alcohols and polyols to form polyesters [7]. The manufacturer promises both low volumetric shrinkage, and a high conversion rate. Two characteristics that do not seem compatible, but desirable in order to reduce stress on the tooth and in case of the conversion rate limit the elution of any residual monomer and thus enhance

the biocompatibility of the material. This controversy is explained by the bulky nature of the core structure of the dimer acid based dimethacrylates. Because of their high molecular weight and a low initial double bond concentration, dimer acid monomers still have significantly lower polymerization shrinkage, despite of the high conversion rate achieved [6].

Only little information is available about the TCD-urethane monomer. According to information provided by the manufacturer, a low shrinkage crosslinker monomer with a special aliphatic structure has been synthesized. The new methacrylic acid derivatives, containing urethane groups of tricyclo - decanes are prepared by reaction of hydroxyalkyl (meth)acrylic acid esters with diisocyanates and subsequent reaction with polyols [8]. Similar to Bisphenol-A, the structure of the TCD-urethane backbone was proven to be rigid [9]. In combination with the high reactivity of the urethane groups of the molecule, the new monomer is seen to be an alternative to BisGMA [9].

The aim of this study was to compare two nano-hybrid RBCs composed of new matrix monomers to conventional nano-hybrid RBCs available on the market, with regard to macro-mechanical properties, such as flexural strength and flexural modulus, and micromechanical measurements of the modulus of elasticity (E_{micro}). Furthermore the focus was laid on the behavior of nano-hybrid RBCs after aging and storage in three different solutions: distilled water, artificial saliva and a 1:1 alcohol-water mixture for 28 days, compared to 24h water storage. Following null hypotheses were tested: Nano-hybrid RBCs composed of new monomers, such as TCD-urethane or dimer acid based methacrylates, show no differences in the mechanical properties when compared to nano-hybrid RBCs using conventional BisGMA monomers. The behavior of all six measured materials is similar in the three storing conditions.

Materials and methods

The six measured materials were nano-hybrid RBCs. Material composition, lot numbers, colors and manufacturers are shown in table 1.

Flexural strength and flexural modulus were determined in a three-point-bending test, using a universal testing machine (Zwick/ Roell Z 2.5, AST.GmbH, Ulm, Germany). The bar- shaped specimen, measuring 2×2×16 mm, were produced by applying the composites to a stainless steel mould, and were then shaped between two parallel glass plates, covered with transparent matrix strips prior to light curing. Irradiation occurred on top and bottom of the specimens, with three light exposures of 20 seconds per side, overlapping one irradiated section no more than one mm of the diameter of the light guide (Elipartm Freelight 2, 3M ESPE), in order to prevent multiple polymerization. After removal from the mould the specimens were grinded with silicone carbide paper (grit size P 1200/4000 (Leco)) in order to get rid of disturbing edges or bulges. 80 such specimens of each material were produced and then stored in distilled water for 24h at 37° Celsius, twenty of them being loaded to fracture right after the 24h water storage. The remaining 60 samples were thermocycled for 5000 cycles at 5-55°C, before being randomly divided into groups of 20 specimens, stored in either distilled water, commercial artificial saliva (see table 4 for composition) or a 50:50 mixture of 96% ethanol and distilled water for four weeks. The storage solutions were exchanged daily, keeping the volume of liquid constant. During testing all samples were immersed in distilled water at room temperature, and were loaded until failure at a crosshead speed of 0.5mm/min, the distance between the supports of the three-point testing device being 12mm. A force-deflection diagram was recorded during bending by using a strain gage to measure the deformation of the beam. The flexural modulus was calculated from the slope of the linear part of this graph.

The modulus of elasticity was also determined on microscopic scale (E_{micro}), using the fragments of the three-point-bending test-specimens. Six such fragments were used for each measurement, recording 10 measuring points on each sample with an automatic microhardness indenter (Fischerscope H100C, Fischer, Germany according to DIN 50359-1:1997-10 [29]). Before measuring the surfaces of the samples were polished with silicone carbide paper (grit size P 1200/4000 (Leco) and 1 μm diamond spray. The test procedure was carried out force controlled, where the increase and decrease of the test load happened at a constant speed between 0.4 and 500 mN. The load and the penetration depth of the indenter were recorded continuously during the load-unload hysteresis. The indentation modulus, (E_{micro}), which can be compared to the modulus of elasticity, could be detected from the slope of the tangent of the indentation depth curve during unloading at the maximum force of 500 mN.

Statistical analysis

Data were statistically analyzed by using one-way ANOVA and Tukey HSD post hoc test ($\alpha=0.05$), allowing a comparison of the results within each material and among all materials and storage conditions. Also a Pearson correlation analysis was performed (SPSS Statistics 17, Chicago, Illinois). The influence of the parameters filler volume, filler weight, storage solution and material were deduced from the information of a multivariate analysis (general linear model). Additionally, for the evaluation of the flexural strength data, a Weibull analysis was carried out in order to obtain the parameters m , Weibull modulus, expressing the variation in the distribution of strength values, and σ_0 , the characteristic strength, representing the stress that causes 63.2% (= F , the failure probability) of the samples to fail.

Results

After 24 hours Venus Diamond showed the highest values for the flexural strength, followed by Grandio and a statistically homogenous group of N'Durance, Miris 2 and Simile, leaving Premise last position. Grandio and Venus Diamond switched places in the ranking for the flexural modulus. The best results in concern of E_{micro} were also reached by Grandio. The other five materials showed significantly lower values for E_{micro} , in the descending order of Venus Diamond, Miris 2, Simile, Premise and N'Durance.

As for the effect of storage the statistical post hoc comparisons, illustrated in table 2, showed a clear trend. In comparison to the 24h test results, a significant decrease of flexural strength, flexural modulus and E_{micro} could be found after storage of the materials in alcohol for four weeks. Grandio showed only significantly decreased values for E_{micro} . Considering the flexural strength values, the materials Miris 2, Premise and Simile were most affected by the deterioration in ethanol, while the Venus Diamond specimens stored in alcohol did not differ significantly from the ones stored in saliva, and Grandio results were even comparable within all three long-term storage conditions. For all six materials no significant difference could be noticed between storage in saliva and water after four weeks, and also none between 24h and four weeks-water storage, while the 24h results of Grandio, Venus Diamond and Miris 2 were shown to be significantly better than the ones of the saliva samples.

Focusing on the data of the flexural modulus and E_{micro} , changes on both parameters were similar. For the most part, results for the 24h and four weeks-storage in water and saliva were comparable, while the decrease of the values of the alcohol storage was considerable for most materials. An exception to this behavior showed Grandio, whose results for the flexural modulus were all very consistent. The flexural moduli of Venus Diamond and Simile were significantly higher after four weeks water storage compared to the 24 hour results.

Regarding all four storage conditions for all materials, except Grandio, which was not greatly influenced by the storage conditions, a decrease of flexural strength values, being best for the 24h storage, followed by water, saliva and alcohol was shown in the Weibull analysis. This behavior pattern is illustrated by Fig.1 (graphs a-f) representatively for all materials except Grandio. The materials Grandio, Simile and Miris 2 showed a decrease in the values for the Weibull modulus m after four weeks-storage of the materials. This decline was most pronounced for the alcohol storage. Venus Diamond presented the highest values for m after the 24h water storage.

The influence of the material, storage, and volume and weight percentages of the fillers was furthermore analyzed in a general linear model, and shown to be significant (with significance values lower than 0.05). Flexural strength, flexural modulus and E_{micro} were affected most by the variable 'material', reaching the highest values for eta squared ($= \eta^2$). The influence of the volume and weight percentage of the fillers was more pronounced on the flexural modulus and E_{micro} than on the flexural strength. Results are shown in table 3.

Pearsons correlation analysis was performed using all measured data and showed great significant correlation between flexural modulus and E_{micro} (.85), moderate correlation between flexural modulus and flexural strength (.57), and low correlations between volume (.43) and weight percentages (.23) of the filler and the flexural modulus. As for E_{micro} , correlations to filler volume (.49) and weight (.34) were similar. No correlation was found between filler weight and flexural strength. Correlation between filler volume and flexural strength was inverse (-.28).

Discussion

The degradation of dental composites induced by water has been observed in two ways: first, described as the effect of water on the silane interface, and second, recognized as a softening and weakening of the matrix itself due to an absorption of water by resin components [10, 17], followed by hydrolysis of the silane bond and leaching of the filler [11]. Both effects result in a decrease of the mechanical properties of a material [10-12]. There are studies supporting this, showing a decrease in the fracture strength and elastic modulus of up to 20 % after 90 days water storage of a direct restorative composite [13]. Such a pronounced decrease however could not be acknowledged by our data since results for all examined parameters concerning the mechanical properties did not differ significantly from 24 h to four weeks-water storage. However a slight tendency towards a decrease of flexural strength could be detected in the Weibull analysis. The values of the flexural modulus however were not affected by water storage in our study. In fact, 24h results of Venus Diamond and Simile were significantly lower than after four weeks-storage in water. This has also been observed by Gladys et al. [14], who found a slight increase in the moduli of composites after one month watering, followed by a slight decrease. The authors explained the initial increase by the fact that the polymerization process lasts up to one month, which might be interpreted as an increase of conversion during the period between one day and one month. In our study this idea seems less applicable, since measurements of the flexural modulus on the microscopic scale (E_{micro}), which proved excellent correlations to the macroscopical measurements of the flexural modulus (.851), showed no such tendencies. It is therefore not very probable that the observed behavior of the flexural modulus is characteristic for the materials Venus Diamond and Simile. However, since E_{micro} was measured at the surface of the specimens, the lack of change in this parameter might be explained by the fact, that no further cure occurred at the surface. Saturation at the surface might have been reached during or right after light curing

and the competing effects of water uptake and further conversion for hardening also might have resulted in no change of E_{micro} .

The degradation of composites in water expressed by a decrease of the mechanical properties could not be proved in many other studies [15-17]. This topic seems to be a controversial issue among researchers. Studies confirm our findings, claiming that aging in water does not affect the flexural strength or the flexural modulus (such as tested with indirect composites [15] or observed on hybrid and nano-hybrid composites [16]). The idea that storage needs to proceed longer in order to show a meaningful decrease of the mechanical properties is questioned by long-term water-aging studies by Ferracane [17] who showed that water storage had merely little effect on dental composites. A fact that could be proved is the leaching of filler particles of dental composites during the storage in water or artificial saliva. However there is a significant difference between storage in these two solutions. Söderholm et al. [18, 19] proved leakage of Si, Ba and Al ions to be higher in artificial saliva than in distilled water, due to ion exchange at the surfaces of the fillers. However, as mentioned above, in our study no such difference between water and saliva storage could be concluded from the results. Data from other studies imply only little correlation between leaching of the filler and the decrease of flexural strength and modulus [11], which might again attribute to our results. Furthermore, considering the clinical applicability of our results, a difference in the effect of natural and artificial saliva on the polymeric structure of dental materials must be admitted. Enzymatic reactions, which cannot be simulated in artificial saliva, may lead to a degradation of the polymer network and produce potentially harmful by-products through attacks on the side chains [20]. This effect is missing in our study and might lead to a significant difference between the data of the two different storage conditions.

The deterioration of the mechanical behavior of the six nano-hybrid composites after storage in alcohol is considerable. This tendency has also been observed in previous studies [21, 22].

Investigations on the mechanical behavior of the nano-hybrid composites Tetric Evo Ceram and Filtek Supreme XT [23], were not only performed identically as in this study, but also revealed the same behavior pattern of the materials using Weibull analysis: a decrease in strength after storing for four weeks in water or saliva and an even more pronounced decrease by storing in alcohol [23]. This decline of flexural strength and modulus of our tested composites might for one part be explained by the high solubility of the resin matrix in alcohol, which enables the solution to penetrate easier into the matrix and therefore allows for greater access on the filler directly [11]. This higher penetration rate leads to more eluted matrix monomers in alcohol than in water and thus impairs the flexural strength much more [22]. Also the large surface to volume ratio of nano-sized fillers, which was observed to increase the water uptake of composites [10], might contribute to the great impact of the alcohol solution. Other authors mention the plasticizing effect of alcohol on the material, discussing the possibility that fine filler particles might attribute to a lower plasticizing effect [21]. This is explained by a low interparticle spacing between smaller particles which might lead to a reduced diffusion of plasticizing agents.

RBCs as substitutes for two different structures of the tooth (enamel and dentin) with varying elastic properties can impossibly be an equal replacement for both constituents of the tooth. Measurements of E_{micro} [25] using the same microhardness indenter as in our study, defined a mean value of 17.3 GPa for dentin and of 78.0 GPa for enamel. These measurements correlate with the observation that the viscoelastic behavior of dentin is more similar to that of dental polymers [30] than the behavior of enamel, so dentin is used as the model material [31] for the elastic modulus of RBCs. The only material that meets the requirement of offering a dentin like modulus is therefore Venus Diamond. Grandio even exceeds this value. A RBC proving high flexural strength and modulus of elasticity, shows better resistance to occlusal stress than materials with low mechanical properties. Furthermore, a stiff material offering a

higher modulus of elasticity than a less stiff material is desirable since it is less likely to deform under functional stress. Thus the tooth structure is prevented from catastrophic failure, and also the bond between tooth and filling might be less compromised, leading to reduced marginal gap deformation, post-operative sensitivity and secondary caries [24].

Regarding the results of the Weibull analysis, the Weibull modulus m provides important information about the reliability of a material. A high value for m , or steep slope of the Weibull graph, suggests a narrow distribution of values and therefore a small error range, indicating great reliability of a material [26, 27].

Comparisons of the nano-hybrids to other material groups can be made by views at identically conducted studies [28]. Test methods were exactly the same, when various groups of dental composites (hybrid, micro-filled, packable, ormocer-based and flowable composites, compomers and flowable compomers) were compared to each other, regarding to their mechanical behavior after 24h water storage. In this study the nano-hybrids were characterized by a good flexural strength (125.5 MPa for Filtek Supreme Enamel), but a low flexural modulus in comparison to the other material types. Grandio, Venus Diamond and Miris 2, measured in our study showed even better results for both flexural strength and modulus than the top-ranked nano-hybrids in the cited study.

As for the results of the correlation analysis, the great significant correlation between E_{micro} and flexural modulus can be explained by the fact, that both parameters represent the modulus of elasticity. Since E_{micro} and flexural modulus were measured under different conditions a discrepancy of values is logical. The negative correlation between filler volume and flexural strength might be a result of more defects and flaws within the material with increasing filler content. Previous studies [28] observed that introducing a higher volume of filler than 60% did not enhance the mechanical properties, but probably resulted in a higher amount of

defects within the material, diminishing the expected effect of reinforcement by adding high filler contents.

Trying to explain the differences between the behavior of the six nano-hybrid composites, it must be said that although a significant influence of the filler volume and weight was shown on all three test parameters, correlations were rather low. Although N'Durance and Miris 2 showed similar values presenting identical volume and weight percentages, Premise is only taking last place, but has the second highest amount of filler of all materials tested. The positive influence of a high filler content on the mechanical properties of a material described by many researchers [1- 3] can therefore not be completely applied to our results. This might especially be the case, because the filler weight and volume percentages of all materials are very similar. Furthermore the use of prepolymerized fillers in Premise might result in an actual lower percentage of the anorganic phase and contribute to lower mechanical properties of the material, since the bond between prepolymerized fillers and the polymer matrix is regarded as a weak spot. We can rather confirm theories, stating that the whole material composition influences the behavior of a composite. In our case, the material is the most sensitive statistical influence on flexural strength and flexural modulus showing the highest value for η^2 (see table 3). The mechanical properties are influenced by several factors due to an interaction of all material components, both the matrix and the filler and in addition the bond between the two as mediated by the quality of the silane coupling agent. Each component of a composite is critical to the success of the final dental restoration [1].

These considerations bring us back to the new monomers of N'Durance and Venus Diamond and their influence on the mechanical behavior of the materials. A superiority of N'Durance could not be shown concerning all test parameters, however results were comparable to two other tested materials (Miris 2, Simile). N'Durance and Miris 2 having identical volume and weight percentages of the filler, showed no statistically significant differences for all

measurements of the flexural modulus. However, E_{micro} results of Miris 2 were significantly better for all four storage conditions. The relatively low crosslink density of dimethacrylates conducted from dimer acid [6] might be an explanation for these differing results. Regarding the behavior of the dimer acid based material during storage it showed identical tendencies as the other nano-hybrid composites. According to studies performed by Trujillo-Lemon et al. [6] the significantly higher final double bond conversion of dimer acid monomers, compared to common dimethacrylate monomers, results in reduced water uptake due to the decreased amount of leachable free monomer. This is supposed to be even more minimized by the hydrophobic character of the dimer acid dimethacrylates. In fact if this is the case, it seems not to be an advantage compared to all other measured materials.

The patent for dental composites with TCD - derivatives claims high degrees of conversion for these materials, as a consequence of the increased reactivity of the urethane groups involved [9]. One could therefore argue similarly as for N'Durance, presuming decreased water uptake of the material due to less disposable, leachable monomer. However, just like N'Durance, Venus Diamond showed no different behavior after aging and storage as all other test materials. Reaching the highest values for flexural strength and the Weibull modulus m , its results were not as consistent as for Grandio which also yielded the better values for the flexural modulus and E_{micro} .

Therefore our null hypotheses can be confirmed: The nano-hybrids with new types of monomers showed similar mechanical properties and storage behavior as all other measured materials.

Conclusion

All six nano-hybrid composites showed reduced mechanical properties after storage in alcohol for four weeks, significant differences between storage in water and saliva could not be observed for any measured material. Values for flexural strength decreased slightly, but not significantly after storage in water for four weeks. The influence of the material was statistically shown to be meaningful. A superiority of the dimer acid monomer of N'Durance or the TCD urethane monomer of Venus Diamond could not be proven.

References

- [1] Ferracane JL. Current trends in dental composites. *Crit Rev Oral Biol Med*, 1995; 6:302-318.
- [2] Mayworm CD, Camargo SS Jr, Bastian FL. Influence of artificial saliva on abrasive wear and microhardness of dental composites filled with nanoparticles. *J Dent*, 2008; 36:703-710.
- [3] Beun S, Glorieux T, Devaux J, Vreven J, Leloup G. Characterization of nanofilled compared to universal and microfilled composites. *Dent Mater*, 2007; 23:51-59.
- [4] Turssi CP, Ferracane JL, Serra MC. Abrasive wear of resin composites as related to finishing and polishing procedures. *Dent Mater*, 2005; 21:641-648.
- [5] Mitra SB, Dong Wu, Holmes B. An application of nanotechnology in advanced dental materials. *J Am Dent Assoc*, 2003; 134:1382-1390.
- [6] Trujillo-Lemon M, Ge J, Lu H, Tanaka J, Stansbury JW. Dimethacrylate derivatives of dimer acid. *J Polymer Science*, 2006; 44:3921-3929.
- [7] Stansbury Jeffrey W, Bowman N, Trujillo M. Dimer acid-derived dimethacrylates and use in dental restorative compositions. United States Patent US 2008/0318188A1, 2008; assignee: The Regents of the University of Colorado, Boulder, CO, USA.
- [8] Reiners Dr. Juergen, Podszun Dr. Wolfgang, Winkel Dr. Jens. (Meth)acrylic acid derivatives, containing urethane groups, of tricyclo[5.2.1.0^{2.6}]decanes. European Patent EP0254185, 1990; assignee: BAYER AG.
- [9] Utterodt Dr. Andreas et al. Dental composites with Tricyclo[5.2.0^{2.6}]decane derivatives. European Patent EP1935393, 2008; assignee: Heraeus Kulzer GmbH.
- [10] Curtis AR, Shortall AC, Marquis PM, Palin WM. Water uptake and strength characteristics of a nanofilled resin-based composite. *J Dent*, 2008; 36:186-193.

- [11] Drummond JL, Andronova K, Al-Turki LI, Slaughter LD. Leaching and mechanical properties characterization of dental composites. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, 2004; 71:172-180.
- [12] Lohbauer U, Frankenberger R, Krämer N, Petschelt A. Strength and fatigue performance versus filler fraction of different types of direct dental restoratives. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, 2006; 76:114-120.
- [13] Lohbauer U, Frankenberger R, Krämer N, Petschelt A. Time-dependent strength and fatigue resistance of dental direct restorative materials. *J Mater Sci Mater Med*, 2003; 14:1047-1053.
- [14] Gladys S, Van Meerbeek B, Braem M, Lambrechts P, Vanherle G. Comparative physico-mechanical characterization of new hybrid restorative materials with conventional glass-ionomer and resin composite restorative materials. *J Dent Res*, 1997; 76:883-894.
- [15] Cesar PF, Miranda WG Jr, Braga RR. Influence of shade and storage time on the flexural strength, flexural modulus, and hardness of composites used for indirect restorations. *J Prosthet Dent*, 2001; 86:289-296.
- [16] Sideridou ID, Karabela MM, Micheliou CN, Karagiannidis PG, Logothetidis S. Physical properties of a hybrid and a nanohybrid dental light-cured resin composite. *J Biomater Sci Polym Ed*, 2009; 20:1831-1844.
- [17] Ferracane JL, Berge HX, Condon JR. In vitro aging of dental composites in water- effect of degree of conversion, filler volume, and filler/matrix coupling. *J Biomed Mater Res*, 1998; 42:465-472.
- [18] Söderholm KJ, Yang MC, Garcea I. Filler particle leachability of experimental dental composites. *Eur J Oral Sci*, 2000; 108:555-560.

- [19] Söderholm KJ, Mukherjee R, Longmate J. Filler leachability of composites stored in distilled water or artificial saliva. *J Dent Res*, 1996; 75:1692-1699.
- [20] Bettencourt AF, Neves CB, de Almeida MS, Pinheiro LM, Oliveira SA, Lopes LP, Castro MF. Biodegradation of acrylic based resins: A review. *Dent Mater*, 2010; 26:171-180.
- [21] Schwartz JI, Söderholm KJ. Effects of filler size, water, and alcohol on hardness and laboratory wear of dental composites. *Acta Odontol Scand*, 2004; 62:102-106.
- [22] Zhang Y, Xu J. Effect of immersion in various media on the sorption, solubility, elution of unreacted monomers, and flexural properties of two model dental composite compositions. *J Mater Sci Mater Med*, 2008; 19:2477-2483.
- [23] Ilie N, Hickel R. Macro-, micro- and nano-mechanical investigations on silorane and methacrylate-based composites. *Dent Mater*, 2009; 25:810-819.
- [24] Papadogiannis DY, Lakes RS, Papadogiannis Y, Palaghias G, Helvatjoglu-Antoniades M. The effect of temperature on the viscoelastic properties of nano-hybrid composites. *Dent Mater*, 2008; 24:257-266.
- [25] Magni E, Ferrari M, Hickel R, Ilie N. Evaluation of the mechanical properties of dental adhesives and glass-ionomer cements. *Clin Oral Investig*, 2010; 14:79-87.
- [26] Rodrigues SA Jr, Ferracane JL, Della Bona A. Flexural strength and Weibull analysis of a microhybrid and a nanofill composite evaluated by 3- and 4-point bending tests. *Dent Mater*, 2008; 24:426-431.
- [27] Quinn JB, Quinn GD. A practical and systematic review of Weibull statistics for reporting strengths of dental materials. *Dent Mater*, 2010; 26:135-147.
- [28] Ilie N, Hickel R. Investigations on mechanical behaviour of dental composites. *Clin Oral Investig*, 2009; 13:427-438.
- [29] DIN-50359-1. Testing of metallic materials - Universal hardness test - Part 1: Test

method, 1997

[30] Mesquita RV, Axmann D, Geis-Gerstorfer J. Dynamic visco-elastic properties of dental composite resins. *Dent Mater*, 2006; 22:258-267.

[31] Watts DC. Elastic moduli and visco-elastic relaxation. *J Dent*, 1994; 22:154-158.

Table 1: Materials, manufacturers, chemical composition of the matrix and the filler and filler content by weight and volume % (content (w/v))

Material	Manufacturer	Color	Lot-no.	Matrix	Filler	Content (w/v)
Grandio	Voco	A 3	0921103	BisGMA, UDMA, dimethacrylate, TEGDMA	fluorosilicate glass, SiO ₂	87/71.4
N'Durance	Septodont	A 3	G-9020-11	BisGMA, UDMA, dicarbamate dimethacrylate dimer acid	ytterbium-fluorid, bariumglass, quarz	80/65
Venus Diamond	Heraeus	A 3	010029	TCD-DI-HEA, UDMA	barium-aluminium-fluoride-glass	81/64
Miris 2	Coltène/Whaledent	S 2	0191818	methacrylates	bariumglass, SiO ₂	80/65
Premise	Kerr	A 3	3120178	TEGDMA, BisGMA	bariumglass, SiO ₂ , pre-polymerized fillers	84/71.2
Simile	Jeneric Pentron	A 3	190633	PCBisGMA, BisGMA, UDMA, HDDMA	barium silicate-glass, circonium-silicate, SiO ₂	75/66

Data are provided by the manufacturers;

Bis-GMA: Bisphenol A diglycidyl methacrylate, UDMA: urethane dimethacrylate, TEGDMA: triethylene glycol dimethacrylate, TCD-DI-HEA: 2-Propenoic acid, (octahydro-4,7methano-1H-indene-5-diyl) bis(methyleneiminocarbonyloxy-2,1-ethanediyl) ester, PCBisGMA: Pentron Clinical- Bisphenol A diglycidyl methacrylate, HDDMA: HexaneDiolDiMethAcrylate

Table 2: Macroscopical properties: mean flexural strength σ , Weibull parameters - characteristic strength σ_0 and m – and flexural modulus FM; Micromechanical property: E_{micro}

Material	Storage	σ (MPa)	σ_0 (MPa)	m	FM (GPa)	E_{micro} (GPa)
Grandio	24h-water	141.8 ^{gh} (16.0)	149.3	10.6	8.8 ^{kl} (1.2)	23.5 ^m (1.5)
	4 weeks-water	134.7 ^{efgh} (21.4)	140.3	10.2	9.7 ^{lm} (1.0)	23.5 ^m (1.6)
	4 weeks-saliva	130.4 ^{defg} (20.0)	139.6	8.8	9.9 ^m (0.7)	23.0 ^m (1.0)
	4-weeks-alcohol	131.4 ^{defgh} (21.0)	142.2	5.9	9.2 ^{lm} (1.0)	21.3 ^l (2.0)
N'Durance	24h-water	123.5 ^{cdef} (15.0)	130.1	9.4	5.3 ^{efgh} (0.7)	10.7 ^l (0.5)
	4 weeks-water	112.3 ^c (14.0)	118.3	9.5	6.0 ^{ghhi} (0.9)	11.8 ^{ef} (0.3)
	4 weeks-saliva	116.2 ^{cd} (14.6)	122.5	9.2	6.0 ^{ghhi} (1.1)	11.9 ^{ef} (0.4)
	4-weeks-alcohol	83.4 ^b (12.2)	88.4	8.1	3.9 ^{bc} (0.5)	9.0 ^b (0.4)
Venus Diamond	24h-water	161.1 ^l (12.5)	168.4	17.2	6.5 ^l (1.2)	17.3 ^k (0.7)
	4 weeks-water	148.4 ^{hi} (11.5)	154.3	14.7	8.0 ^{jk} (0.7)	16.8 ^k (0.6)
	4 weeks-saliva	139.6 ^{efgh} (14.5)	146.8	10.9	7.7 ^l (0.8)	16.6 ^l (0.8)
	4-weeks-alcohol	130.2 ^{defg} (8.4)	134.4	19.0	5.1 ^{def} (0.6)	12.0 ^{fg} (0.9)
Miris 2	24h-water	131.3 ^{defgh} (15.2)	138.0	9.9	5.9 ^{ghhi} (1.3)	15.0 ^l (0.8)
	4 weeks-water	121.7 ^{cde} (16.4)	129.0	8.2	6.2 ^{ghhi} (0.6)	14.7 ^l (0.6)
	4 weeks-saliva	111.8 ^c (21.6)	120.2	6.1	5.6 ^{efghhi} (0.8)	14.5 ^{hi} (0.6)
	4-weeks-alcohol	55.5 ^a (15.6)	61.1	4.1	3.8 ^b (0.4)	9.6 ^c (0.8)
Premise	24h-water	91.0 ^b (10.2)	95.6	10.0	4.8 ^{cde} (0.8)	12.5 ^g (0.5)
	4 weeks-water	82.0 ^b (10.9)	86.6	8.8	5.3 ^{defg} (0.6)	11.5 ^{ef} (0.4)
	4 weeks-saliva	79.8 ^b (10.4)	84.4	8.6	4.9 ^{de} (0.8)	11.5 ^{ef} (0.7)
	4-weeks-alcohol	51.4 ^a (5.7)	54.0	10.6	2.7 ^a (0.3)	7.3 ^a (0.4)
Simile	24h-water	136.4 ^{efgh} (10.9)	141.6	14.9	5.4 ^{efgh} (0.7)	14.1 ^h (0.2)
	4 weeks-water	126.5 ^{cdefg} (15.4)	132.9	9.9	6.4 ^l (0.6)	14.0 ^h (0.4)
	4 weeks-saliva	122.1 ^{cdef} (21.0)	128.9	7.0	6.2 ^{hi} (0.7)	14.0 ^h (0.3)
	4-weeks-alcohol	59.4 ^a (20.6)	65.8	3.6	4.3 ^{bcd} (0.6)	11.4 ^e (0.4)

Superscript letters indicate statistically significant subgroups; standard deviations in brackets; Tukey HSD post hoc test ($\alpha= 0.05$)

Table 3: Multivariate analysis (general linear model): The influence of the material, storage, and volume and weight percentages of the fillers

Variables	Material	Storage	Vol%	Weight%
Flexural strength	.674	.562	.421	.421
Flexural modulus	.810	.522	.646	.646
E _{micro}	.975	.875	.786	.786

The higher the partial η^2 values, the higher is the influence of the selected variables on the mechanical properties

Table 4: Composition of the artificial saliva

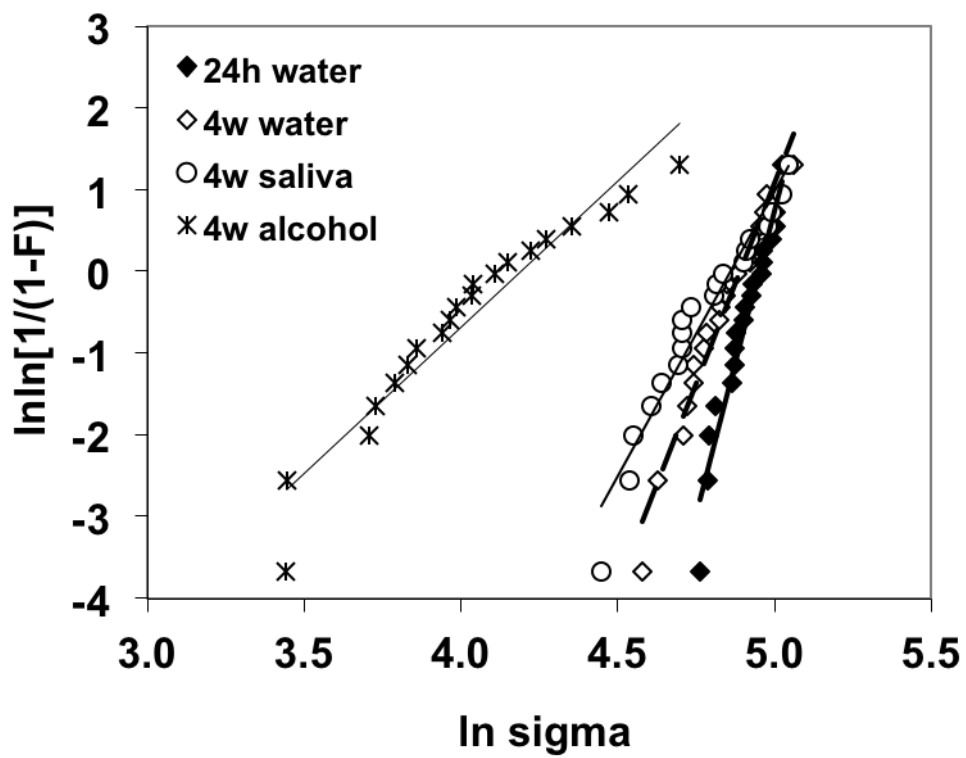
pH 6,9	
composition of 1000ml:	
potassium chloride	1,20 g
sodium chloride	0,84 g
potassium phosphate	0,26 g
calcium- chloride- dihydrate	0,14 g

Fig.1 :

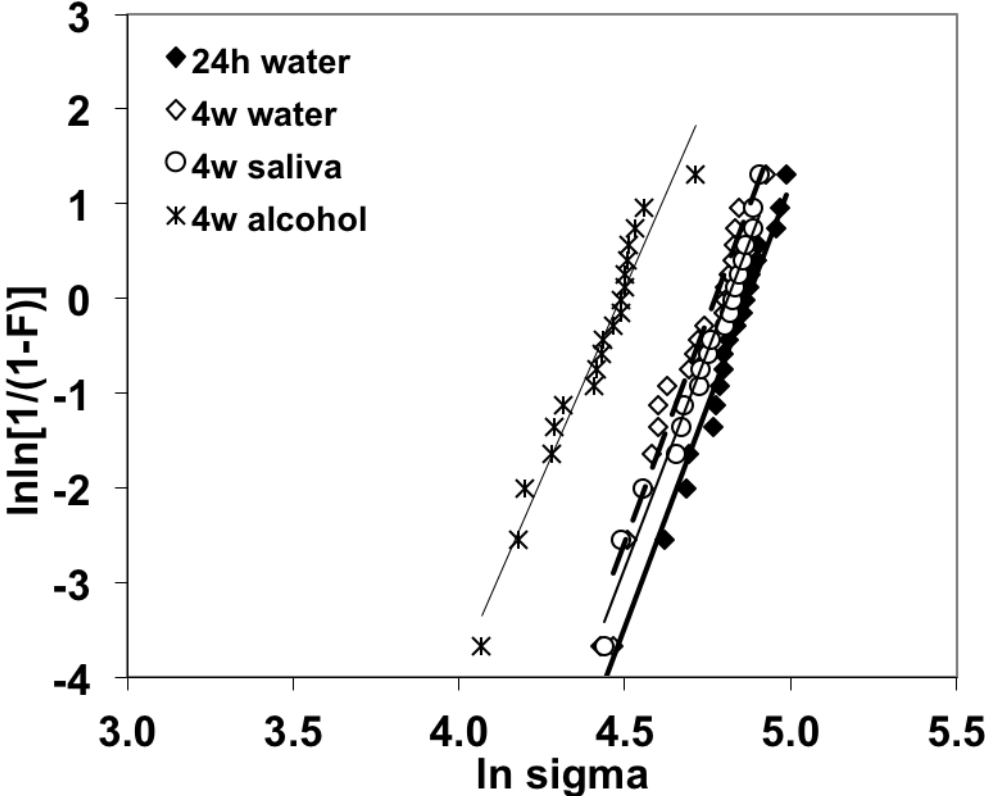
Weibull distribution as function of storage for a) Simile, b) N'Durance, c) Premise, d) Miris 2, e) Venus Diamond, f) Grandio;

F represents the failure probability (63.2%)

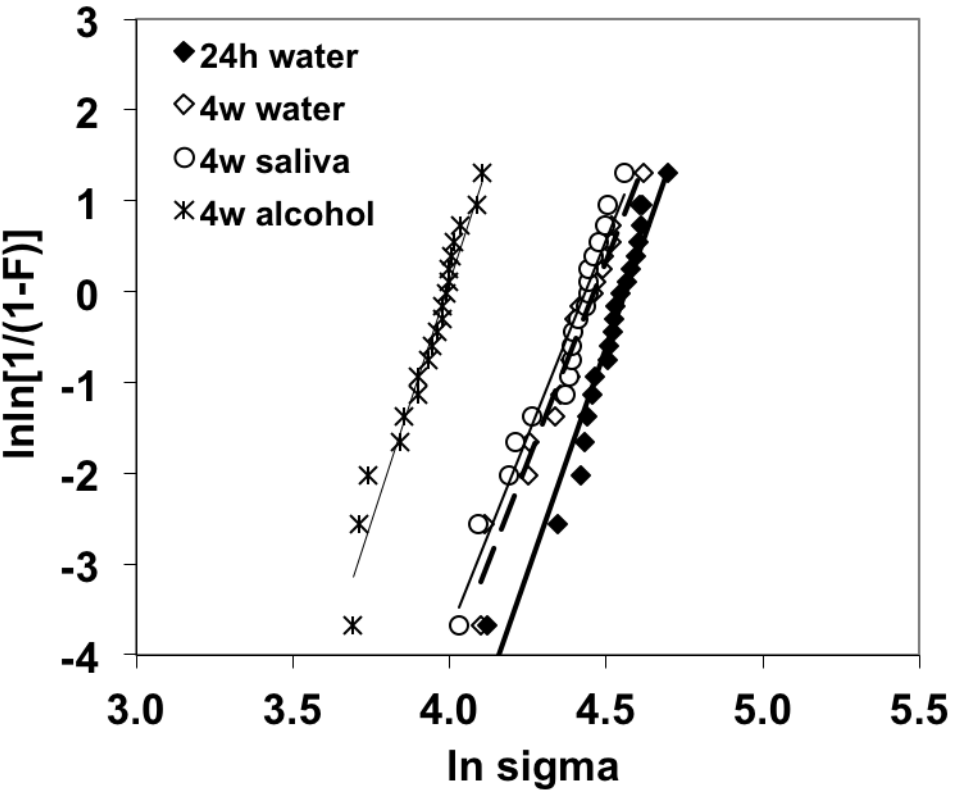
a) Simile



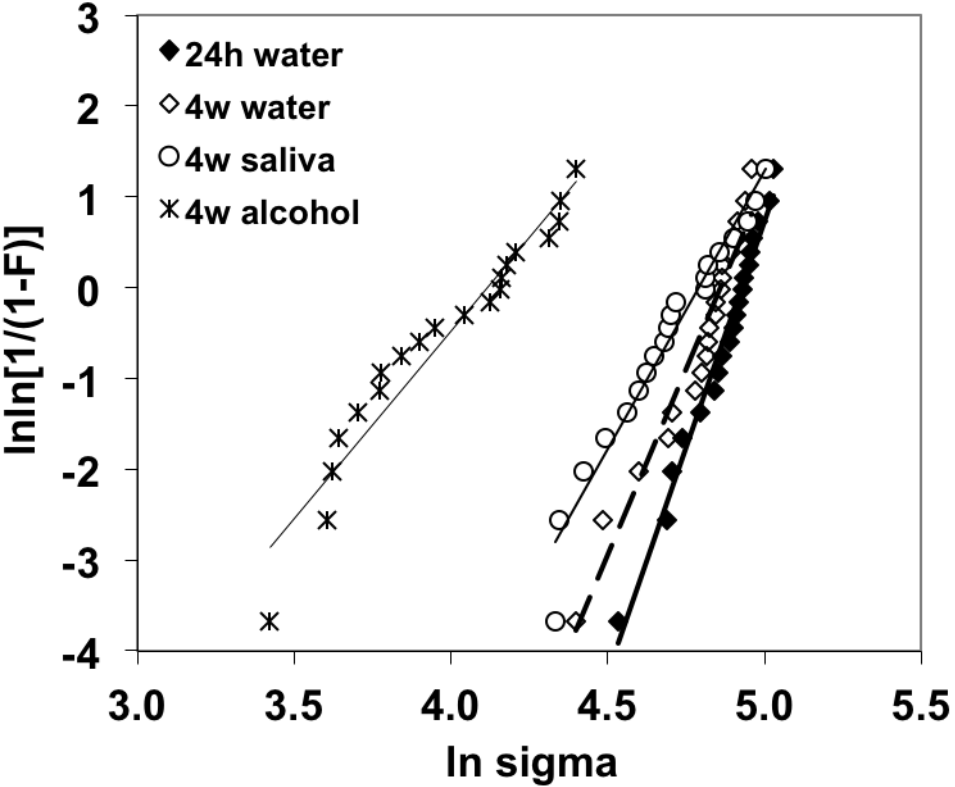
b) N'Durance



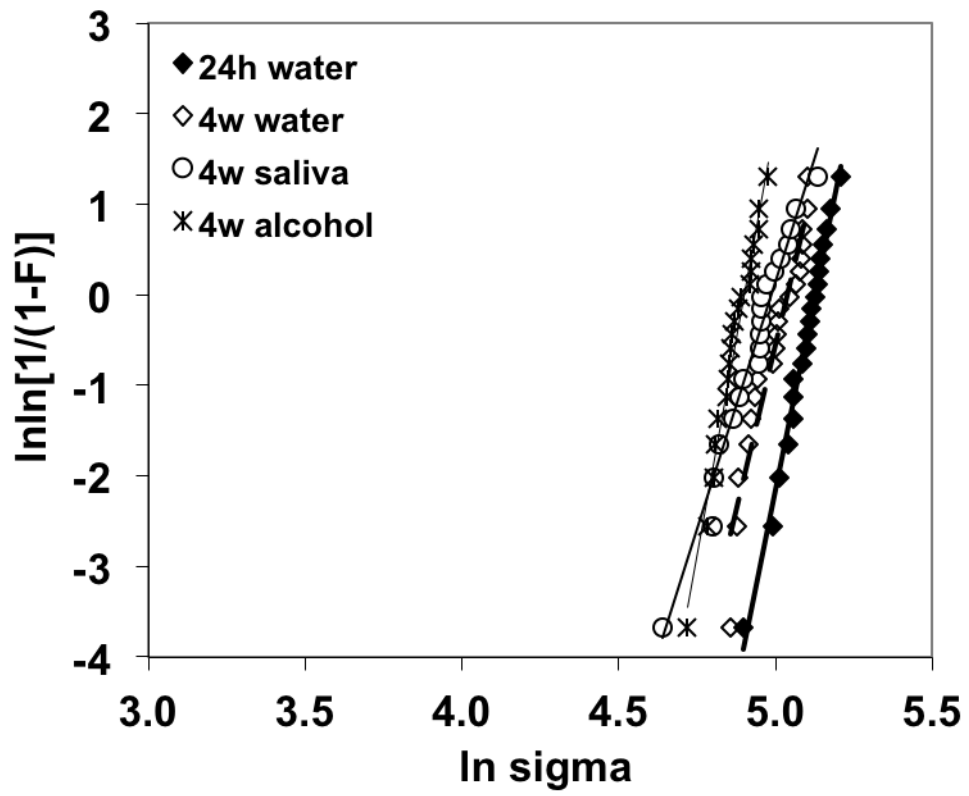
c) Premise



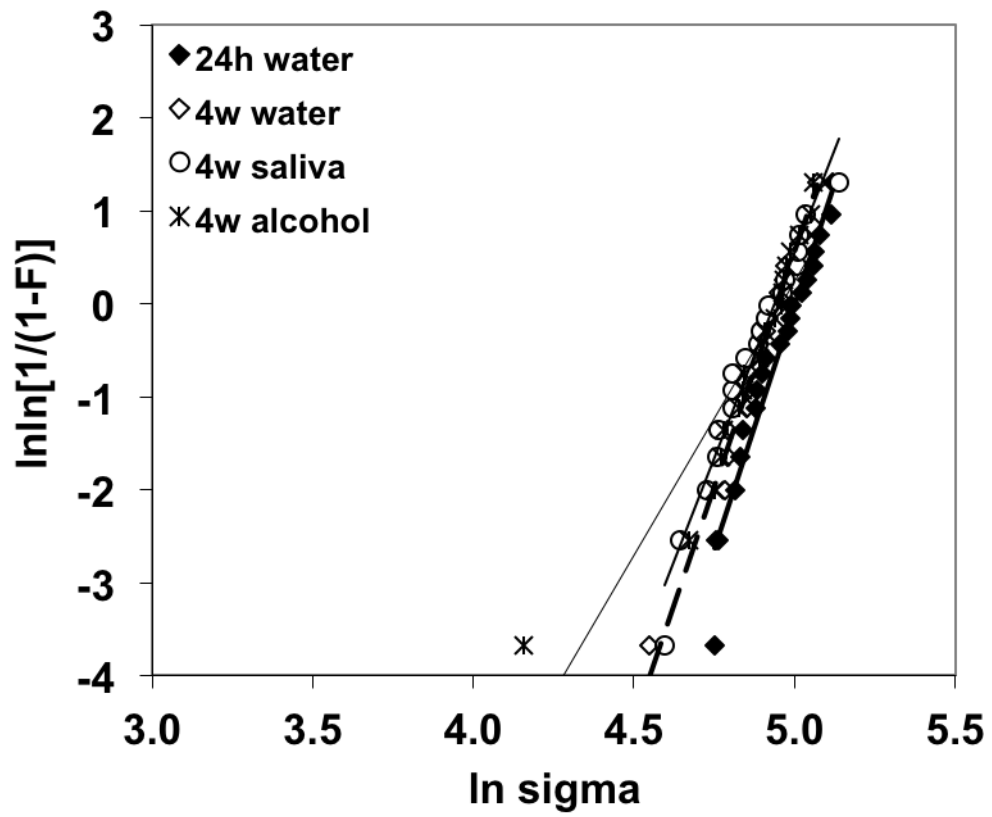
d) Miris 2



e) Venus Diamond



f) Grandio



2.2. The effect of aging on the mechanical properties of nano-hybrid composites based on new monomer formulations

Abstract

Nano-hybrid resin based composites (RBCs) containing new types of matrix monomers such as dimer acid based dimethacrylate or tricyclodecane (TCD) -urethane are assumed to show decreased water uptake and therefore better resistance to hydrolytic degradation than RBCs using BisGMA, due to their hydrophobic nature. Our study aimed to analyze the effect of aging on six nano-hybrid RBCs, two of them using these new types of monomers, with regard to differences in the mechanical properties of the materials.

Diametral tensile strength (DTS), Vickers hardness (HV), and creep (Cr) were measured. Mechanical tests were performed after storing samples for 24h in distilled water, as well as after aging (thermocycling for 5000 cycles at 5-55° C and storage for four weeks in either distilled water, artificial saliva or ethanol).

The effect of aging on all test parameters was lower than the effect of the material. This information was provided by a general linear model, showing higher partial η^2 values for the influence factor material than for the factor aging. The influence of aging on the micromechanical properties HV and creep was proven to be more sensitive than on the macromechanical property (DTS). This was also illustrated by lower η^2 values for the variable aging for DTS. An increase of the creep of all materials was observed after storage in alcohol.

The use of new types of monomers could not be shown to be a significant advantage to the other examined materials containing BisGMA.

Introduction

The effects of water on resin based composites (RBCs) are known to be responsible for a decrease of the mechanical properties caused by degradation of the silane interface [1]. The

extent to which RBCs are influenced by this water dependent degradation seems to be different for each material, but the physical and mechanical properties of dental polymer networks may be significantly altered by the effects of solvent uptake and component elution [2] such as the leaching of fillers or unreacted monomers. Although clinical data indicates that hydrolytic and hygroscopic effects are not the most common reasons for the failure of composite restorations, since the principal reason for the replacement of restorations of amalgam and composite has remained secondary caries as diagnosed clinically [3], the long-term stability of RBCs within the wet oral environment is a matter of concern. Schwartz and Söderholm assumed that finer filler particles and consequently shorter filler spacing slow down the diffusion of plasticizing agents such as water and ethanol and contribute to a lower plasticizing effect [4]. Nano-scale sized fillers, which are smaller than the wavelength of light, prove the most decreased filler particle size and have been utilized in composites to provide a combination of the good mechanical properties of macrofilled composites with the excellent optical qualities of microfilled RBCs [5]. More recently nano-hybrid composites have been introduced containing a range of different sizes of macro- and micro-fillers to which some nano-scale sized fillers have been added, which occupy the spaces between the larger particles and therefore may lead to shorter particle spacing.

Changes within matrix compositions of RBCs promise improvements of mechanical properties, reduction of water uptake, polymerization shrinkage and increased degree of conversion. Such new types of matrix monomers, e.g. dimer acid based dimethacrylates (N'Durance, Septodont, which is based on a patented resin matrix system owned by the University of Colorado[6]) or special urethane monomers such as TCD-urethane (Venus Diamond, Heraeus Kulzer, European Patent 1935393 [9]) incorporated in nano-hybrid composites, are promoted as alternatives to the conventional BisGMA monomers. Dimer acid dimethacrylates are derived from cycloaliphatic carboxylic acids with high molecular weight

[6]. Additional linear aliphatic structures contribute to the bulky core structure of the monomer (see Fig1a). Fig 1b illustrates the chemical structure of the TCD- urethane monomer. It consists of a special aliphatic structure containing high reactive urethane groups of tricyclodecanes which are prepared by reaction of hydroxyalkyl (meth)acrylic acid esters with diisocyanates and subsequent reaction with polyols [7]. Dimer acid monomers were proven to have significantly higher final double bond conversion than common dimethacrylate monomers [8] and TCD- urethanes are also claimed to have high degrees of conversion [9] which might, besides the hydrophobic nature of these two new monomers, contribute to a reduction of their water uptake due to a reduced amount of free leachable monomer. Furthermore high degrees of conversion are associated with improved mechanical properties [10]

These considerations led to the following null hypotheses of our study: All examined nano-hybrid RBCs, whether containing BisGMA or new types of matrix monomers such as dimer acid based dimethacrylates or TCD-urethane, show no differences with regard to the mechanical properties, and their behavior is similar after aging (thermocycling and storage in three different solutions, namely distilled water, artificial saliva and a 1:1 mixture of ethanol and distilled water).

Materials and methods

All six measured materials were nano-hybrid RBCs. Information about material composition, lot numbers, colors and manufacturers are summarized in table 1.

Tests for diametral tensile strength (DTS) were performed using a universal testing machine (MCE 2000ST, Quicktest Prüfpartner GmbH, Langenfeld, Germany). The disc-shaped specimens were loaded until fracture at a crosshead speed of 0.5 mm/ min, being compressed between the two supporting plates of the machine, while the outside surfaces of the specimens

were in contact with the plates. The samples, measuring 3 mm in height and 6 mm in diameter, were produced in a round Teflon mold. The materials were therefore applied into the mould, shaped between two parallel glass plates and were then light cured for 20s per side (Elipartm Freelight 2, 3M ESPE, light intensity 1241 mW/cm²) through transparent plastic sheets. 80 such specimens were made for each nano-hybrid RBCs and finished with silicon carbide sand paper (Leco, grit size 1200/4000) in order to secure smooth surfaces. Besides the geometry of the specimens (diameter and height) the force causing fracture was measured. According to the formula $\sigma = \frac{F}{r \cdot d \cdot \pi}$ (r and d being diameter and height of the samples, F the force needed for failure) the diametral tensile strength σ was calculated.

Rectangular specimens measuring 2×2×8 mm were used for the micromechanical tests. These samples were produced in a stainless steel mould. Irradiation occurred overlapping for 20 s per side using the same light guide as for the DTS-samples. The parameters Vickers hardness (HV), and creep (Cr) could be determined for each material by carrying out a force controlled test procedure using an automatic microhardness indenter (Fischerscope H100C, Fischer, Germany). Prior to testing the bars were polished with P 4000 grit silicon carbide sandpaper (Leco) and 1µm diamond spray. During the tests, the load increased and decreased with a constant speed between 0.4 and 500 mN. The load and the penetration depth of the diamond indenter were continuously recorded during the load-unload-cycle. The test force divided by the apparent area of the indentation under the applied force is defined as the universal hardness. In order to obtain the more familiar Vickers hardness units from the universal hardness data, a conversion factor between these two parameters could be calculated from a multiplicity of measurements stored in a database supplied by the manufacturer and integrated in the software. The value for the creep of the six nano-hybrid RBCs was expressed by the relative change in indentation depth for five seconds while the test force was kept at the constant level of the maximum 500 mN.

All samples for both DTS and micromechanical tests were first stored for 24h in distilled water at 37 degrees Celsius. Twenty samples of each material were, as a reference, measured after 24 h storage time. The remaining 60 specimens were thermocycled for 5,000 cycles at 5-55°C, before being randomly divided into groups of 20. These three groups of each material were stored either in distilled water, artificial saliva, or a 50:50 mixture of 96% ethanol and distilled water for 28 days at 37 degrees Celsius. Solutions were renewed daily.

Statistical analysis

One-way ANOVA and Tukey HSD post hoc test ($\alpha=0.05$) were used for statistical analysis, allowing a comparison of the results within each material, among all materials and storage conditions. A Pearson correlation analysis was also performed (SPSS Statistics 17, Chicago, Illinois). Furthermore a multivariate analysis (general linear model) gave information about the influence of the variables filler volume, filler weight, aging and material on all tested parameters (DTS, HV, Cr). Results of this analysis are to be interpreted by the partial η^2 values for the variables. The higher the partial η^2 (= η^2) value, the higher is the impact on the tested parameters.

Results

The statistical analysis showed different trends for each test parameter. Results are illustrated in table 2.

Venus Diamond showed the highest values for the diametral tensile strength after 24h, followed by a statistically homogeneous group of Grandio, Miris 2 and Simile. N'Durance and Premise performed worst. No significant differences between the three long-term storage conditions could be detected within one material: Except for Simile, whose results of the saliva and alcohol storage were significantly worse than after storage in water, the specimens showed similar behavior after being stored in distilled water, artificial saliva or ethanol. For

Grandio and Venus Diamond no significant differences could be noticed between 28 days-storage and the control group, 24h-storage.

As for the Vickers hardness results, N'Durance and Premise were also bottom of the table. Grandio proved the highest values for HV. For all six materials there was no significant difference between samples stored in water or saliva for four weeks. However a more pronounced, significant decrease of the Vickers hardness could be noticed for specimens stored in alcohol compared to the other storage conditions. This tendency did not apply to Grandio, whose results after being stored in alcohol were comparable to water and saliva data. 24h results of Grandio and Simile were significantly better than after four weeks storage in water, while these results for N'Durance, Venus Diamond and Miris 2 did not differ from the 24h water storage. Premise showed consistent values for all except the alcohol storage.

The results for the creep of the nano-hybrid composites showed different trends than for the parameter HV. Creep values after storage in alcohol were significantly higher than those of all other storage conditions. Grandio, Venus Diamond, Miris 2 and Premise showed no significant differences between 24h water and four weeks water and saliva storage.

Regarding the information provided by the general linear model, the material, showing the highest partial η^2 values in the multivariate analysis, was proven to be the most sensitive factor of influence on all test parameters. HV and creep were also influenced greatly by thermocycling and the different storage conditions (.770). The impact of the volume and weight percentages of the filler on the Vickers hardness was even more pronounced (.843). See table 3 for all variables.

Pearson correlation analysis showed moderate correlation between Vickers hardness and filler volume (.438) and weight (.469), and inverse correlation between filler volume and weight and Cr (-.411, -.291). Inverse correlations were furthermore registered between DTS and filler

volume (-.338) and between HV and Cr (-.794), while no significant correlation could be noticed between DTS and filler weight (see table 4).

Discussion

The diametral tensile strength is a mechanical parameter providing information about the behavior of brittle materials such as RBCs once exposed to tensile stresses. It is therefore a clinically relevant factor since RBCs would be expected to fail under tensile stresses during mastication [11] because of the forces they are subjected to in functional areas. Although there are critical voices questioning the validity of DTS testing [26], it is still regarded as a valuable method to analyze the mechanical properties of modern restorative resin-based materials [27].

The measured DTS values in our study were not affected greatly by storage for four weeks, not even after storage in more aggressive solutions such as ethanol. Only three materials showed significantly worse DTS values after storage in water for four weeks. All of them except Simile did not differ within all three long term storage conditions. This was also shown in the general linear model by low values for η^2 , for the variable ‘aging’, which are to be interpreted as a low influence of the variable on the test parameter (see table 3). Results of studies on radiopaque dental composites [12] match our data, showing that the effect of aging samples in alcohol was not as dramatic for DTS values compared to a pronounced deterioration in transverse strength and microhardness. Other researchers however were able to show a decrease of DTS values for hybrid composite resins after immersion in ethanol [13]. The substitution of BisGMA or TEGDMA by UDMA has been reported to result in an increase in tensile strength, due to an increased degree of conversion of the UDMA monomer [14]. This might be an explanation for the highest DTS values of Venus Diamond, containing UDMA and a special urethane monomer, namely TCD-urethane, and the lowest DTS values for Premise having no UDMA content at all. Other studies showed that with increasing

urethane content, the solubility values of RBCs tend to decrease, indicating that the degree of conversion and rate of cure is higher for urethane rich composites compared to BisGMA-based composites [12]. Long term water sorption has furthermore been reported to be lower for UDMA than for BisGMA and TEGDMA, due to the presence of hydrophilic ether linkages in TEGDMA [15]. These observations might contribute to the very consistent behavior of Venus Diamond during storage. The 24h results did not differ significantly from the ones stored for four weeks.

High microhardness values correlate with high degrees of conversion [16] which limits the elution of any residual rest monomer and so improves the biocompatibility of a material. The highest values of Grandio for HV might be explained by the high filler content of the material. However also the composition of the inorganic phase, the very nature of the varied filler sizes and distributions are influence factors on the parameter HV, which need to be considered. Also the use of prepolymerized fillers (Premise) might result in an actual lower percentage of the filler and might lead to lower mechanical properties of a material. Showing very high values for η^2 , the filler weight and volume percentages are proven to have great influence on the microhardness. The weight and volume filler content was furthermore shown to be directly correlated to microhardness values and a positive correlation was registered (.469 for weight and .438 for volume content). These findings are confirmed by other studies performing microhardness tests, where composites with the highest filler by volume exhibited the highest hardness values (101 to 117 HV) [17]. However this explanation cannot be applied to all measured materials, since Premise, due to the presence of prepolymerized fillers, showed almost the lowest microhardness values, but presented the second highest filler volume and weight percentages. N'Durance and Miris 2 having identical filler percentages differed significantly in their HV values. A reason for the lower HV values of N'Durance might be the relatively low crosslink density of the dimer acid dimethacrylate matrix monomers [8].

The decrease of HV after four weeks storage in alcohol was pronounced for all measured nano-hybrid RBCs. This observation correlates well with previously conducted studies by Deepa [12], showing deterioration of microhardness for radiopaque dental composites with varying resin matrix ratios after storage in alcohol, and investigations done by Aguiar [13], where samples of hybrid composite resins presented lower microhardness values for almost all groups after immersion in ethanol medium. The microhardness of the top surface was hereby shown to be higher than at the bottom of specimens. Just like water, alcohol serves as a plasticizer of the composite matrix. The reduction of mechanical properties such as hardness is a consequence of the separation of the polymer chains by molecules that serve as space occupiers instead of forming primary chemical bonds with the chain [2]. Bulk properties such as DTS are affected later than surface properties, such as hardness, since the effect initially would be greatest for surface layers, and later involve more of the polymer network [2]. This idea is supported by a study which showed a decrease in surface hardness for nano-hybrid RBCs after storage in artificial saliva, but an increase in the hardness of the materials bulk, which was explained by resin matrix post cure [18].

Schwartz et al. [4], who observed a more pronounced decrease of microhardness values for coarse composites than for fine composites after water and alcohol storage, assumed that the differences in filler sizes affect the ease with which water and ethanol molecules reach deeper layers by diffusion. Due to shorter particle spacing and larger surface area of finer filler particles (in our case nano-sized fillers) diffusion into deeper layers occurs more slowly for fine composites.

The values for the creep of the materials after storage in alcohol were significantly higher compared to all other storage conditions. This was accompanied by a negative correlation between Cr and HV (-.794). When subjected to a constant force (in our study 500 mN for five seconds), visco-elastic materials experience a time-dependent increase in strain [19]. The

above mentioned plasticizing effect of all three storage solutions, being most pronounced for alcohol, leads to an increased deformability of the RBCs and therefore higher creep values, expressed by a deeper sinking of the indenter into the sample under the constant test load. A reduced amount of the resin matrix due to a high filler content and homogeneous filler distribution has been found to lead to higher creep resistance [20]. Grandio showing the lowest creep values after 24h hours therefore seems to be able to withstand viscoelastic deformation best.

Taking all test parameters into consideration the effect of storage in water on the mechanical behavior of all measured materials was not meaningful. Grandio showed significantly worse values for HV after four weeks water storage compared to the 24 h results, N'Durance, Miris 2 and Premise exhibited deteriorated DTS values after four weeks water storage and Simile performed worse for Cr and HV. As for the difference of the two storage conditions water and artificial saliva there was no significant difference for all Cr and HV data. Only the DTS values of the Simile samples stored in saliva were significantly worse compared to the specimens stored in water. Observations by Söderholm et al. [21] about the increased leaching of fillers in saliva compared to water, and therefore more degradation of the materials in saliva cannot be confirmed by our data. However human saliva might impair RBCs much more than artificial solutions, since enzymatic reactions, which lead to attacks on the side chains of RBCs, producing harmful by-products [22], are not simulated in artificial saliva. Salivary enzymes, such as esterase and hydrolase, have been found to be capable of increasing the rate of diffusion of plasticizer from the materials [23] and of softening the surface of dimethacrylate polymers, resulting in a gradual decrease of the hardness of BisGMA and TEGDMA [24, 25].

A superiority of the materials N'Durance and Venus Diamond, containing new types of monomers, can hardly be claimed. N'Durance proved the lowest values for HV, and second

lowest results for DTS, which decreased significantly after 24 h water storage. Therefore neither the hydrophobic character of the dimethacrylates conducted from dimer acid [8], nor the high final double bond conversion of the monomer mentioned above seemed to contribute to predominant mechanical characteristics of the material or consistence after aging compared to the other examined nano-hybrid RBCs. Venus Diamond yielded the highest DTS results after 24 h and showed consistent behavior during all storage conditions, was however just as affected by alcohol as the other nano-hybrids. The TCD-urethane based material showed significantly lower Vickers hardness values and higher creep values than Grandio after 24h. Therefore part of our null hypothesis can be upheld. All examined nano-hybrid RBCs, whether containing BisGMA or new types of matrix monomers such as dimer acid based dimethacrylates or TCD-urethane, showed similar behavior after aging. Disregarding few exceptions, DTS values did not differ significantly within one material for all three storage conditions. HV results of all materials except Grandio were affected by storage in alcohol, and for all materials an increase in Creep values could be detected after the alcohol storage. However, regarding the mechanical properties of all six examined materials, the first part of our null hypothesis needs to be rejected. From the six materials three significantly different groups can be separated for each test parameter (DTS, HV, Cr), even four regarding the creep values. Therefore the examined materials do show significant differences with regard to their mechanical properties.

Conclusion

The effect of aging on all test parameters was lower than the effect of the material. The micromechanical properties HV and creep were proven to be more influenced by thermocycling and storage than the macromechanical property (DTS). An increase of the creep of all materials was observed after storage in alcohol. The use of new types of

monomers could not be shown to be a significant advantage to the other examined materials containing BisGMA.

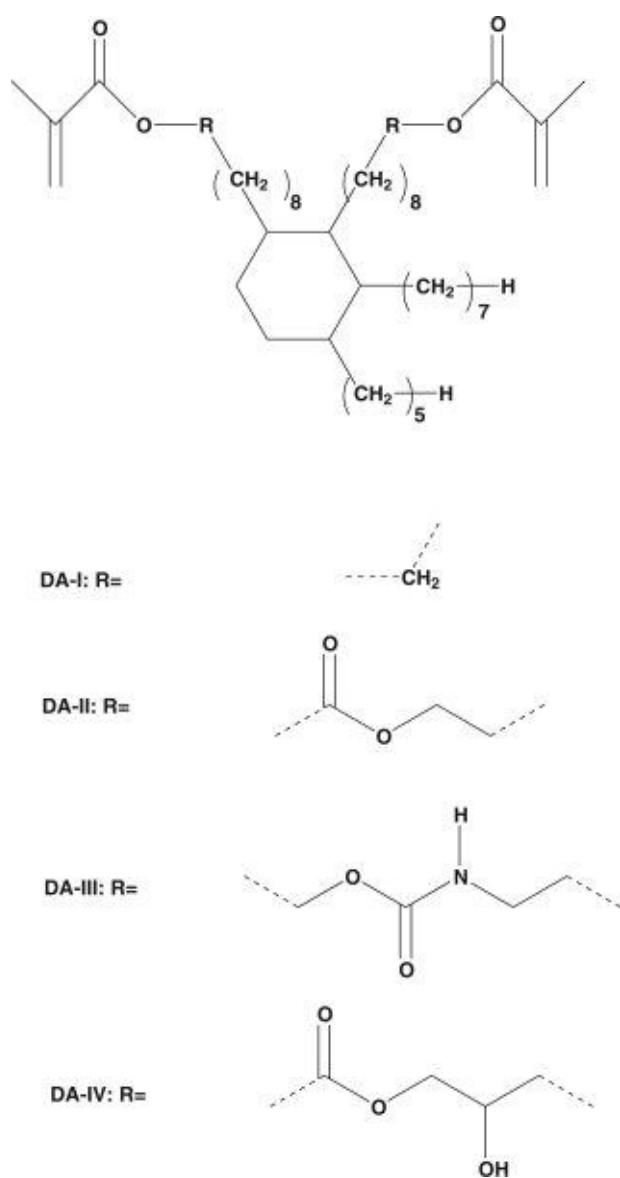


Fig 1a: Dimer acid derived monomer as described in Stansbury JW, Bowman N, Trujillo M (2008) Dimer acid-derived dimethacrylates and use in dental restorative compositions. United States Patent Application US 20080318188 assignee: The Regents of the University of Colorado, Boulder, CO, USA

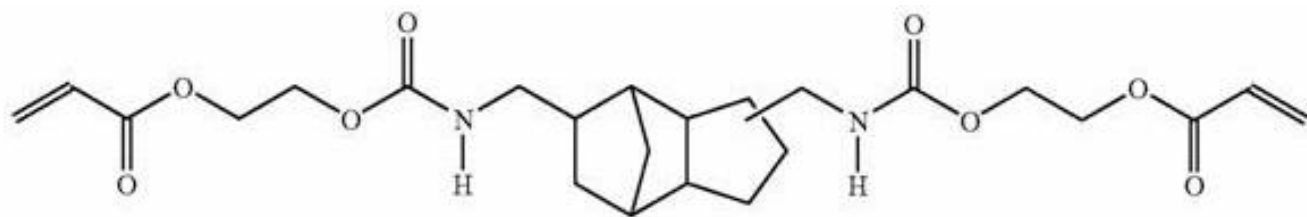


Fig 1b: Urethan diacrylate as described in US 20100076115, Utterodt et al., United States Patent Application Publication, March 23rd, 2010.

Table 1: Materials, manufacturers, chemical composition of the matrix and the filler and filler content by weight and volume % (content (w/v))

Material	Manufacturer	Color	Lot-no.	Matrix	Filler	Content (w/v)
Grandio	Voco	A 3	0921103	BisGMA, UDMA, dimethacrylate, TEGDMA	fluorosilicate glass, SiO ₂	87/71.4
N'Durance	Septodont	A 3	G-9020-11	BisGMA, UDMA, dicarbamate dimethacrylate dimer acid	ytterbium-fluorid, bariumglass, quarz	80/65
Venus Diamond	Heraeus	A 3	010029	TCD-DI-HEA, UDMA	barium-aluminium-fluoride-glass	81/64
Miris 2	Coltène/Whaledent	S 2	0191818	methacrylates	bariumglass, SiO ₂	80/65
Premise	Kerr	A 3	3120178	TEGDMA, BisGMA	bariumglass, SiO ₂ , pre-polymerized fillers	84/71.2
Simile	Jeneric Pentron	A 3	190633	PCBisGMA, BisGMA, UDMA, HDDMA	barium silicate-glass, circonium-silicate, SiO ₂	75/66

Data are provided by the manufacturers;

Bis-GMA: Bisphenol A diglycidyl methacrylate, UDMA: urethane dimethacrylate, TEGDMA: triethylene glycol dimethacrylate, TCD-DI-HEA: 2-Propenoic acid, (octahydro-4,7methano-1H-indene-5-diyl) bis(methyleneiminocarbonyloxy-2,1-ethanediyl) ester, PCBisGMA: Pentron Clinical- Bisphenol A diglycidyl methacrylate, HDDMA: HexaneDiolDiMethAcrylate

Table 2: Diametral tensile strength (DTS) and micromechanical properties Vickers hardness (HV) and creep (Cr)

Material	Storage	DTS [MPa]	HV	Cr [%]
Grandio	24h-water	42.9 ^{igh} (7.3)	161.3 ^l (12.2)	2.6 ^a (0.2)
	4 weeks-water	41.2 ^{etg} (7.7)	150.7 ^k (18.0)	2.6 ^a (0.2)
	4 weeks-saliva	36.3 ^{bcdef} (8.5)	150.6 ^k (11.4)	2.6 ^a (0.2)
	4-weeks-alcohol	41.1 ^{etg} (8.1)	140.1 ^j (14.3)	2.8 ^b (0.3)
N'Durance	24h-water	38.4 ^{cdef} (8.7)	73.5 ^{cd} (6.4)	3.4 ^{de} (0.2)
	4 weeks-water	28.9 ^{ab} (6.9)	77.9 ^{de} (3.5)	3.3 ^{cd} (0.1)
	4 weeks-saliva	30.9 ^{abc} (6.7)	79.1 ^e (2.5)	3.3 ^c (0.1)
	4-weeks-alcohol	32.4 ^{abc} (4.9)	59.5 ^b (2.5)	3.9 ^{ij} (0.1)
Venus Diamond	24h-water	57.3 ^k (9.2)	91.1 ^{gh} (7.1)	3.9 ^{ij} (0.2)
	4 weeks-water	54.9 ^{jk} (4.6)	88.7 ^{fg} (5.1)	3.8 ^{hij} (0.2)
	4 weeks-saliva	53.3 ^{ijk} (5.5)	85.5 ^f (3.9)	3.9 ^j (0.2)
	4-weeks-alcohol	60.5 ^k (5.3)	60.4 ^b (6.7)	4.9 ^m (0.2)
Miris 2	24h-water	49.2 ^{hij} (7.6)	90.3 ^{gh} (3.9)	3.5 ^{ef} (0.1)
	4 weeks-water	38.3 ^{cdef} (6.2)	88.1 ^{fg} (3.9)	3.5 ^{ef} (0.1)
	4 weeks-saliva	34.1 ^{abcde} (5.8)	85.0 ^f (3.4)	3.6 ^f (0.1)
	4-weeks-alcohol	40.5 ^{defg} (3.3)	61.0 ^b (2.8)	4.2 ^k (0.2)
Premise	24h-water	38.1 ^{cdef} (6.0)	73.8 ^{cd} (4.2)	3.7 ^g (0.1)
	4 weeks-water	27.2 ^a (4.3)	69.6 ^c (3.9)	3.7 ^{gh} (0.2)
	4 weeks-saliva	29.7 ^{ab} (4.2)	69.2 ^c (6.1)	3.8 ^{ghi} (0.2)
	4-weeks-alcohol	27.9 ^a (3.7)	49.4 ^a (2.9)	4.4 ^l (0.3)
Simile	24h-water	46.4 ^{ghi} (9.0)	91.9 ^{gh} (2.4)	3.4 ^{de} (0.1)
	4 weeks-water	46.4 ^{ghi} (9.0)	97.7 ⁱ (3.7)	3.2 ^c (0.1)
	4 weeks-saliva	28.9 ^{ab} (6.5)	94.7 ^{hi} (2.7)	3.3 ^c (0.1)
	4-weeks-alcohol	33.1 ^{abcd} (7.3)	73.4 ^{cd} (3.4)	3.8 ^{hij} (0.1)

Superscript letters indicate statistically significant subgroups; standard deviations in brackets; Tukey HSD post hoc test ($\alpha=0.05$)

Table 3: Multivariate analysis (general linear model): The influence of the material, aging, and volume and weight percentages of the fillers on the test parameters. The influence of all parameters was statistical significant ($p < 0.05$), thus only the η^2 values are indicated in the table.

Variables	Material	Aging	Vol%	Weight%
DTS	.616	.218	.474	.474
HV	.965	.770	.843	.843
Cr	.920	.770	.664	.664

The higher the partial η^2 values, the higher is the influence of the selected variables on the mechanical properties

Table 4: Pearson correlation analysis showing correlations between all parameters (n.s. = not significant)

	Vol%	Weight%	Cr	DTS	HV
HV	.438	.469	-.794	.098	1
Cr	-.411	-.291	1	.208	-.794
DTS	-.338	n.s.	.208	1	.098

References

1. Söderholm KJM, Roberts MJ (1984) Influence of water exposure on the tensile strength of composites. *J Dent Res* 63:1248-1254
2. Ferracane JL (2006) Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. *Dent Mater* 22:211-222
3. Deligeorgi V, Mjör IA, Wilson NH (2001) An overview of reasons for the placement and replacement of restorations. *Prim Dent Care* 8:5-11
4. Schwartz JI, Söderholm KJ (2004) Effects of filler size, water, and alcohol on hardness and laboratory wear of dental composites. *Acta Odontol Scand* 62:102-106
5. Mitra SB, Dong Wu, Holmes B (2003) An application of nanotechnology in advanced dental materials. *J Am Dent Assoc* 134:1382-1390
6. Stansbury JW, Bowman N, Trujillo M (2008) Dimer acid-derived dimethacrylates and use in dental restorative compositions. United States Patent Application US 20080318188 assignee: The Regents of the University of Colorado, Boulder, CO, USA
7. Reiners J, Podszun W, Winkel J (1990) (Meth)acrylic acid derivatives, containing urethane groups, of tricyclo[5.2.1.0^{2.6}]decanes. European Patent EP0254185 assignee: BAYER AG
8. Trujillo-Lemon M, Ge J, Lu H, Tanaka J, Stansbury JW (2006) Dimethacrylate derivatives of dimer acid. *J Polymer Science Part A* 44:3921-3929
9. Utterodt A et al (2008) Dental composites with Tricyclo[5.2.0^{2.6}]decane derivatives. European Patent EP1935393 assignee: Heraeus Kulzer GmbH
10. Lovell LG, Newman SM, Donaldson MM, Bowman CN (2003) The effect of light intensity on double bond conversion and flexural strength of a model, unfilled resin. *Dent Mater* 19:458-465
11. Johnson WW, Dhuru VB, Brantley WA (1993) Composite microfiller content and its effect on fracture toughness and diametral tensile strength. *Dent Mater* 9:95-98

12. Deepa CS, Krishnan VK (2000) Effect of resin matrix ratio, storage medium, and time upon the physical properties of a radiopaque dental composite. *J Biomater Appl* 14:296-315
13. Aguiar FH, Braceiro AT, Ambrosano GM, Lovadino JR (2005) Hardness and diametral tensile strength of a hybrid composite resin polymerized with different modes and immersed in ethanol or distilled water media. *Dent Mater* 21:1098-1103
14. Asmussen E, Peutzfeldt A (1998) Influence of UEDMA BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dent Mater* 14:51-56
15. Venz S, Dickens B (1991) NIR-spectroscopic investigation of water sorption characteristics of dental resins and composites. *J Biomed Mater Res* 25:1231-1248
16. Ferracane JL (1985) Correlations between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. *Dent Mater* 1:11-14
17. Kim KH, Ong JL, Okuno O (2002) The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites. *J Prosthet Dent* 87:642-649
18. Mayworm CD, Camargo SS Jr, Bastian FL (2008) Influence of artificial saliva on abrasive wear and microhardness of dental composites filled with nanoparticles. *J Dent* 36:703-710
19. Ilie N, Hickel R (2009) Macro-, micro- and nano-mechanical investigations on silorane and methacrylate-based composites. *Dent Mater* 25:810-819
20. Marghalani HY, Al-Jabab AS (2004) Compressive creep and recovery of light-cured packable composite resins. *Dent Mater* 20:600-610
21. Söderholm KJ, Mukherjee R, Longmate J (1996) Filler leachability of composites stored in distilled water or artificial saliva. *J Dent Res* 75:1692-1699
22. Bettencourt AF, Neves CB, de Almeida MS, Pinheiro LM, Oliveira SA, Lopes LP et al (2010) Biodegradation of acrylic based resins: A review. *Dent Mater* 26:171-180

23. Munksgaard EC (2005) Plasticizers in denture soft-lining materials: leaching and biodegradation. *Eur J Oral Sci* 113:166-169
24. Larsen IB, Freund M, Munksgaard EC (1992) Change in surface hardness of BisGMA/TEGDMA polymer due to enzymatic action. *J Dent Res* 71:1851-1853
25. Larsen IB, Munksgaard EC (1991) Effect of human saliva on surface degradation of composite resins. *Scand J Dent Res* 99:254-261
26. Darvell BW (1990) Uniaxial compression tests and the validity of indirect tensile strength. *J Mater Sci Mater Med.* 25:757-780
27. Lien W, Vandewalle KS (2010) Physical properties of a new silorane-based restorative system. *Dent Mater* 26:337-344

3. Literaturverzeichnis

- [1] Ferracane JL. Current trends in dental composites. *Crit Rev Oral Biol Med*, 1995; 6:302-318.
- [2] Mitra SB, Dong Wu, Holmes B. An application of nanotechnology in advanced dental materials. *J Am Dent Assoc*, 2003; 134:1382-1390.
- [3] Trujillo-Lemon M, Ge J, Lu H, Tanaka J, Stansbury JW. Dimethacrylate derivatives of dimer acid. *J Polymer Science*, 2006; 44:3921-3929.
- [4] Utterodt Dr. Andreas et al. Dental composites with Tricyclo[5.2.0.2.6]decane derivatives. *Europäisches Patent EP1935393*, 2008; Urheber: Heraeus Kulzer GmbH.
- [5] Moszner N, Salz U. New developments of polymeric dental composites. *Prog Polym Sci (Oxford)*, 2001; 26:535-576.
- [6] Kunzelmann K-H. Komposite-komplexe Wunder moderner Dentaltechnologie, Teil 2: Matrixchemie. *Aesthetische Zahnmedizin*, 2008; 1:22-34.
- [7] Lovell LG, Newman SM, Donaldson MM, Bowman CN. The effect of light intensity on double bond conversion and flexural strength of a model, unfilled resin. *Dent Mater*, 2003; 19:458-465.
- [8] Curtis AR, Shortall AC, Marquis PM, Palin WM. Water uptake and strength characteristics of a nanofilled resin-based composite. *J Dent*, 2008; 36:186-193.
- [9] Ferracane JL, Berge HX, Condon JR. In vitro aging of dental composites in water-effect of degree of conversion, filler volume, and filler/matrix coupling. *J Biomed Mater Res*, 1998; 42:465-472.
- [10] Drummond JL, Andronova K, Al-Turki LI, Slaughter LD. Leaching and mechanical properties characterization of dental composites. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, 2004; 71:172-180.

- [11] Lohbauer U, Frankenberger R, Krämer N, Petschelt A. Time-dependent strength and fatigue resistance of dental direct restorative materials. *J Mater Sci Mater Med*, 2003; 14:1047-1053.
- [12] Gladys S, Van Meerbeek B, Braem M, Lambrechts P, Vanherle G. Comparative physico-mechanical characterization of new hybrid restorative materials with conventional glass-ionomer and resin composite restorative materials. *J Dent Res*, 1997; 76:883-894.
- [13] Cesar PF, Miranda WG Jr, Braga RR. Influence of shade and storage time on the flexural strength, flexural modulus, and hardness of composites used for indirect restorations. *J Prosthet Dent*, 2001; 86:289-296.
- [14] Sideridou ID, Karabela MM, Micheliou CN, Karagiannidis PG, Logothetidis S. Physical properties of a hybrid and a nanohybrid dental light-cured resin composite. *J Biomater Sci Polym Ed*, 2009; 20:1831-1844.
- [15] Söderholm KJ, Yang MC, Garcea I. Filler particle leachability of experimental dental composites. *Eur J Oral Sci*, 2000; 108:555-560.
- [16] Söderholm KJ, Mukherjee R, Longmate J. Filler leachability of composites stored in distilled water or artificial saliva. *J Dent Res*, 1996; 75:1692-1699.
- [17] Bettencourt AF, Neves CB, de Almeida MS, Pinheiro LM, Oliveira SA, Lopes LP, Castro MF. Biodegradation of acrylic based resins: A review. *Dent Mater*, 2010; 26:171-180.
- [18] Munksgaard EC. Plasticizers in denture soft-lining materials: leaching and biodegradation. *Eur J Oral Sci*, 2005; 113:166-169.
- [19] Larsen IB, Freund M, Munksgaard EC. Change in surface hardness of BisGMA/TEGDMA polymer due to enzymatic action. *J Dent Res*, 1992; 71:1851-1853.

- [20]Larsen IB, Munksgaard EC. Effect of human saliva on surface degradation of composite resins. *Scand J Dent Res*, 1991; 99:254-261.
- [21]Schwartz JI, Söderholm KJ. Effects of filler size, water, and alcohol on hardness and laboratory wear of dental composites. *Acta Odontol Scand*, 2004; 62:102-106.
- [22]Zhang Y, Xu J. Effect of immersion in various media on the sorption, solubility, elution of unreacted monomers, and flexural properties of two model dental composite compositions. *J Mater Sci Mater Med*, 2008; 19:2477-2483.
- [23]Ilie N, Hickel R. Macro-, micro- and nano-mechanical investigations on silorane and methacrylate-based composites. *Dent Mater*, 2009; 25:810-819.
- [24]Magni E, Ferrari M, Hickel R, Ilie N. Evaluation of the mechanical properties of dental adhesives and glass-ionomer cements. *Clin Oral Investig*, 2010; 14:79-87.
- [25]Mesquita RV, Axmann D, Geis-Gerstorfer J. Dynamic visco-elastic properties of dental composite resins. *Dent Mater*, 2006; 22:258-267.
- [26]Watts DC. Elastic moduli and visco-elastic relaxation. *J Dent*, 1994; 22:154-158.
- [27]Papadogiannis DY, Lakes RS, Papadogiannis Y, Palaghias G, Helvatjoglu-Antoniades M. The effect of temperature on the viscoelastic properties of nano-hybrid composites. *Dent Mater*, 2008; 24:257-266.
- [28]Rodrigues SA Jr, Ferracane JL, Della Bona A. Flexural strength and Weibull analysis of a microhybrid and a nanofill composite evaluated by 3- and 4-point bending tests. *Dent Mater*, 2008; 24:426-431.
- [29]Quinn JB, Quinn GD. A practical and systematic review of Weibull statistics for reporting strengths of dental materials. *Dent Mater*, 2010; 26:135-147.
- [30]Ilie N, Hickel R. Investigations on mechanical behaviour of dental composites. *Clin Oral Investig*, 2009; 13:427-438.

- [31] Mayworm CD, Camargo SS Jr, Bastian FL. Influence of artificial saliva on abrasive wear and microhardness of dental composites filled with nanoparticles. *J Dent*, 2008; 36:703-710.
- [32] Beun S, Glorieux T, Devaux J, Vreven J, Leloup G. Characterization of nanofilled compared to universal and microfilled composites. *Dent Mater*, 2007; 23:51-59.
- [33] Johnson WW, Dhuru VB, Brantley WA. Composite microfiller content and its effect on fracture toughness and diametral tensile strength. *Dent Mater*, 1993; 9:95-98.
- [34] Darvell BW. Uniaxial compression tests and the validity of indirect tensile strength. *Journal of materials science. Materials in medicine.* *J Mater Sci Mater Med*, 1990; 25:757-780.
- [35] Lien W, Vandewalle KS. Physical properties of a new silorane-based restorative system. *Dent Mater*, 2010; 26:337-344.
- [36] Deepa CS, Krishnan VK. Effect of resin matrix ratio, storage medium, and time upon the physical properties of a radiopaque dental composite. *J Biomater Appl* 2000; 14:296-315.
- [37] Aguiar FH, Braceiro AT, Ambrosano GM, Lovadino JR. Hardness and diametral tensile strength of a hybrid composite resin polymerized with different modes and immersed in ethanol or distilled water media. *Dent Mater*, 2005; 21:1098-1103.
- [38] Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of UEDMA BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dent Mater*, 1998; 14:51-56.
- [39] Venz S, Dickens B. NIR-spectroscopic investigation of water sorption characteristics of dental resins and composites. *J Biomed Mater Res*, 1991; 25:1231-1248.
- [40] Ferracane JL. Correlations between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. *Dent Mater*, 1985; 1:11-14.

- [41] Kim KH, Ong JL, Okuno O. The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites. *J Prosthet Dent*, 2002; 87:642-649.
- [42] Ferracane JL. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. *Dent Mater*, 2006; 22:211-222.
- [43] Marghalani HY, Al-Jabab AS. Compressive creep and recovery of light-cured packable composite resins. *Dent Mater*, 2004; 20:600-610.