

MONIKA DOMARECKA^{1, A–D}, KRZYSZTOF SOKOŁOWSKI^{2, B, C}, MICHAŁ KRASOWSKI^{3, B, C},
MONIKA ŁUKOMSKA-SZYMAŃSKA^{1, C, E}, JERZY SOKOŁOWSKI^{1, E, F}

Naprężenia skurczowe materiałów kompozytowych typu flow o zmodyfikowanej matrycy polimerowej

The Shrinkage Stress of Modified Flowable Dental Composites

¹ Zakład Stomatologii Ogólnej Uniwersytetu Medycznego w Łodzi, Łódź, Polska

² Zakład Stomatologii Zachowawczej Uniwersytetu Medycznego w Łodzi, Łódź, Polska

³ Uczelniane Laboratorium Badań Materiałowych Uniwersytetu Medycznego w Łodzi, Łódź, Polska

A – koncepcja i projekt badania, B – gromadzenie i/lub zestawianie danych, C – analiza i interpretacja danych,
D – napisanie artykułu, E – krytyczne zrecenzowanie artykułu, F – zatwierdzenie ostatecznej wersji artykułu

Streszczenie

Wprowadzenie. Wiązaniu materiałów kompozytowych towarzyszy skurcz polimeryzacyjny, który wywołuje naprężenia skurczowe w materiale i otaczających go tkankach zęba i jest przyczyną powikłań klinicznych. Podczas wykonywania wypełnień kompozytowych ważne jest ograniczenie naprężeń skurczowych powstających na granicy wypełnienie–tkanki zębów. W celu ograniczenia naprężeń generowanych przez sieciujący materiał kompozytowy proponuje się wykorzystanie nowo opracowanych materiałów kompozytowych o zmodyfikowanym składzie matrycy polimerowej. O wartości powstałych naprężeń decyduje wielkość skurczu polimeryzacyjnego, ale także sprężystość materiału kompozytowego. Nieliczne analizy oceniające naprężenia skurczowe powodowane przez materiały o zmienionej matrycy polimerowej skłoniły autorów do podjęcia badań w tym temacie.

Cel pracy. Ocena wartości naprężeń skurczowych powstających podczas polimeryzacji różnych materiałów kompozytowych typu flow o zmodyfikowanej matrycy polimerowej w porównaniu z półpłynnymi kompozytami o tradycyjnym składzie matrycy polimerowej.

Materiał i metody. W badaniach elastooptycznych na płytkach z optycznie czulej żywicy epoksydowej przeprowadzono elastooptyczne pomiary wielkości naprężeń zredukowanych oraz analizę stanu naprężeń wokół wykonanych wypełnień. Pomiary przeprowadzono z użyciem polaryskopu kołowego FL200/Gunt, wykorzystując do analizy komputerowy program Met-Ilo przeznaczony do ilościowej analizy obrazów. Na podstawie wzorów teorii sprężystości obliczono naprężenia spowodowane skurczem wypełnień kompozytowych.

Wyniki. W badaniach uzyskano różne wartości naprężeń generowanych przez poszczególne materiały kompozytowe. Oceniane materiały kompozytowe różniły się istotnie pod względem naprężeń skurczowych powstających podczas polimeryzacji. Najmniejsze naprężenia generowały materiały o zmodyfikowanym składzie matrycy polimerowej 4,7–8,4 MPa w porównaniu z kompozytami o tradycyjnym składzie matrycy 9,5–17 MPa.

Wnioski. Materiały kompozytowe o zmodyfikowanej matrycy polimerowej w porównaniu z materiałami o tradycyjnym składzie matrycy powodują mniejsze naprężenia skurczowe (**Dent. Med. Probl. 2015, 52, 4, 424–433**).

Słowa kluczowe: półpłynne materiały kompozytowe, matryca polimerowa, skurcz polimeryzacyjny, naprężenia skurczowe.

Abstract

Background. Resin composite polymerization is associated with shrinkage that causes shrinkage stress in material and surrounding tooth structure and results in clinical complications. During the placement of composite restoration, it is important to limit shrinkage stress generated at the composite-tooth structure interface. Recently developed composite resins with modified composition of polymer matrix may be indicated to limit stress generated by cross-linking composite resin. The generated stress is determined by the value of polymerization shrinkage and composite elasticity. Only few studies evaluating shrinkage stress generated by materials with modified polymer matrix are available, which encouraged the authors to convey studies in this area.

Objectives. The purpose of this study was to evaluate shrinkage stress generated during polymerization by different flowable composites with modified polymer matrix in comparison to semi-flowable composites with conventional composition of polymer matrix.

Material and Methods. Elasto-optic measurement of reduced stress value and analysis of stress around restorations were performed during elasto-optic studies on photosensitive epoxy resin plates. The measurements were obtained by means of circular polariscope FL200/Gunt and software Met-Ilo, used for quantitative analysis of images. Shrinkage stress of composite restoration was calculated based on the theory of elasticity formulas.

Results. Different values of stress generated by individual composite resin were obtained. The evaluated composites differed significantly in respect of shrinkage stress generated during polymerisation. The lowest stress generated materials with modified composition of polymer matrix (4.7–8.4 MPa) in comparison to composites with conventional polymer matrix (9.5–17 MPa).

Conclusions. Composites with modified polymer matrix in comparison to composites with conventional polymer matrix generated lower shrinkage stress (*Dent. Med. Probl.* 2015, 52, 4, 424–433).

Key words: flowable dental composites, resin matrix, polymerisation shrinkage, shrinkage stress.

W połowie XX wieku opracowano i wprowadzono do leczenia stomatologicznego pierwsze materiały kompozytowe, które szybko stały się niezwykle popularnymi materiałami odtwórczymi o niespotykanych wcześniej właściwościach. Obecnie z nich wykonuje się blisko połowę wszystkich wypełnień. Nieustanne modyfikacje kompozytów dostarczały materiałów o coraz lepszych właściwościach użytkowych. W kompozytach modyfikowano głównie skład wypełniacza, ale także fazę polimerową, układy katalityczne, uzyskując znaczną poprawę właściwości użytkowych [1]. Materiały kompozytowe nie są jednak idealnymi materiałami odtwórczymi, głównie za sprawą występowania zjawiska skurczu polimerizacyjnego towarzyszącego sieciowaniu materiału.

Proces sieciowania matrycy polimerowej materiału kompozytowego jest reakcją chemiczną, w wyniku której dochodzi do przekształcenia monomerów i oligomerów o niewielkiej masie cząsteczkowej w związki wielkocząsteczkowe stanowiące łańcuchy lub sieci polimerowe. W procesie polimerizacji zmniejsza się odległość międzycząsteczkowa z 3–4 Å, w przypadku wolnych cząstek, do 1,5 Å dla wiązań węglowych wewnątrz tak utworzonego polimeru. Procesowi sieciowania towarzyszy skurcz materiału, objętościowy oraz liniowy. Wielkość skurczu objętościowego kompozytów dentystycznych o tradycyjnym składzie matrycy polimerowej szacuje się na 2–3% dla materiałów uniwersalnych i ok. 5% dla materiałów typu flow [1, 2]. Wielkość skurczu jest determinowana przez liczbę wiązań kowalencyjnych utworzonych podczas reakcji polimerizacji w wyniku przekształcenia podwójnych wiązań węglowych monomerów w wiązania pojedyncze, jak również przez wielkość cząsteczek. Większe cząsteczki o wyższym ciężarze cząsteczkowym zajmujące tę samą objętość będą w procesie sieciowania tworzyły mniejszą liczbę wiązań i wykażą niższy skurcz polimerizacyjny w porównaniu z mniejszymi cząsteczkami [2].

W przebiegu skurczu polimerizacyjnego materiałów kompozytowych można wyróżnić dwie

fazy: preżelową i postżelową. W fazie preżelowej, w wyniku odkształcenia plastycznego kompozytu, naprężenia skurczowe powstające w materiale ulegają rozproszeniu [3]. W fazie postżelowej, po osiągnięciu punktu żelowania, sieciujący materiał nie ulega już plastycznemu odkształceniu, co w konsekwencji prowadzi do pojawienia się znacznych naprężeń w materiale, otaczającej go strukturze zęba i miejscu połączenia z materiałem kompozytowym [4]. Wskutek naprężeń skurczowych dochodzi do defektów pobrzeży wypełnień mikroprzecieku, nadwrażliwości pozabiegowej, powikłań zapalnych miazgi zębów, przebarwień pobrzeży wypełnień oraz wtórnej próchnicy zębów [4, 5].

Wiadomo, że o wartości skurczu polimerizacyjnego decyduje wiele czynników, m.in. natężenie światła polimerizacyjnego oraz metoda aktywacji fotopolimerizacji, technika odbudowy – grubość warstw materiału, wielkość i kształt ubytku (współczynnik konfiguracyjny C), skład materiału i kinetyka reakcji polimerizacji żywicy matrycy polimerowej [6]. Uwzględniając ww. czynniki, mające wpływ na proces i efekty sieciowania materiałów kompozytowych, w celu zmniejszenia skurczu polimerizacyjnego i naprężeń skurczowych zwiększono ilość wypełniacza. Przyniosło to jednak umiarkowane rezultaty [7, 8], bowiem wzrostowi ilości wypełniacza towarzyszy zwiększenie sztywności materiału i mimo zmniejszenia wartości skurczu polimerizacyjnego maleje jego sprężystość [8]. Materiały kompozytowe o dużej ilości wypełniacza (kondensowane) wykazywały maksymalne wartości naprężeń skurczowych zbliżone do naprężeń generowanych przez uniwersalne kompozyty hybrydowe. W celu ograniczenia naprężeń proponuje się również zastosowanie warstwowych technik wypełniania [9] czy metod fotopolimerizacji materiałów kompozytowych nakierowanych na spowolnienie kinetyki reakcji polimerizacji i przedłużenie fazy preżelowej, takich jak: soft-start czy pulse-delay [5, 10]. Proponowane metody nie przyniosły jednak znaczące-

go ograniczenia naprężeń skurczowych materiałów kompozytowych. Dopiero w ostatnich latach prace zakończyły się sukcesem. Koncentrowały się one głównie na zmianach składu chemicznego fazy polimerowej oraz układów katalitycznych. Zmiany w składzie monomerów miały na celu poprawę właściwości sprawdzonych klinicznie systemów kompozytowych opartych na metakrylanach, przez m.in.: modyfikację monomeru Bis-GMA, w celu uzyskania monomerów o mniejszej lepkości – podobnych do monomeru Bis-GMA, lecz wolnych od grup hydroksylowych; alifatycznych dimetakrylanów uretanowych (UEDMA); częściowo aromatycznych dimetakrylanów uretanowych lub metakrylanów silnie rozgałęzionych [11]. W badaniach sięgano także do monomerów o słabym skurczu polimeryzacyjnym opartych na związkach cyklicznych podobnych do spiroortowęglanów w połączeniu z dimetakrylanami [12] i żywic epoksydowych – siloranów [13]. Równolegle podejmowano prace nad zastąpieniem wysoko kurczliwych monomerów, takich jak Bis-GMA, TEGDMA, przez nowe, wielkocząsteczkowe monomery o niskim skurczu polimeryzacyjnym [9, 14, 15]. W efekcie pojawiło się wiele materiałów kompozytowych istotnie różniących się składem matrycy polimerowej, ale także właściwościami, m.in. wielkością skurczu polimeryzacyjnego, modulem sprężystości czy przeziernością.

Współcześnie, wraz z rozwojem materiałów kompozytowych, proponuje się zmiany w sposobie rekonstrukcji tkanek na podstawie materiałów półpłynnych, aplikowanych w grubych, 4 mm warstwach (technika *bulk fill*), co może jednak nieść z sobą ryzyko powikłań związanych z pojawieniem się naprężeń skurczowych. Nieliczne publikacje na temat naprężeń skurczowych generowanych przez te nowe materiały skłaniają do przeprowadzenia badań empirycznych w poszukiwaniu odpowiedzi na pytanie, czy rzeczywiście materiały kompozytowe o zmienionym składzie matrycy polimerowej stosowane w technice *bulk fill* będą powodowały niskie naprężenia skurczowe?

Celem pracy była ocena naprężeń skurczowych generowanych przez materiały kompozytowe typu flow o zmodyfikowanej matrycy polimerowej, stosowane w technice *bulk fill*, w porównaniu z kompozytami o tradycyjnym składzie matrycy polimerowej.

Materiał i metody

Do badań użyto materiałów kompozytowych o zmienionej matrycy polimerowej i niskim skurczu polimeryzacyjnym: SDR®/Dentsply, Venus® Bulk Fill/Heraeus, Filtek™ Bulk Fill Flowable Re-

storative/3M-ESPE, Tetric EvoFlow® Bulk Fill/Ivoclar-Vivadent oraz kompozytów opartych na tradycyjnej matrycy polimerowej: X-Flow™/Dentsply, Charisma® Flow/Heraeus, Filtek™ Ultimate Flowable Restorative/3M-ESPE i Tetric EvoFlow®/Ivoclar-Vivadent. W tabeli 1 zestawiono skład chemiczny matryc polimerowych oraz zawartość wypełniacza materiałów kompozytowych użytych w badaniach.

Badania przeprowadzono na płytkach przygotowanych z optycznie czułej żywicy epoksydowej Epidian 53/Organika, Polska, o grubości 4 mm. W płytkach nawiercono otwory o średnicy 3 mm, które imitowały ubytki. Średnica wykonanych otworów (3 mm) została tak dobrana, aby uzyskać ubytek o średniej wielkości i średniej wartości współczynnika konfiguracyjnego, który w przypadku wybranej konfiguracji ubytku wynosił $C = 2,7$. W celu zapewnienia połączenia materiału wypełniającego z żywicą epoksydową wewnętrzną powierzchnię wykonanego „ubytku” piaskowano korundem szlachetnym (50 μm) za pomocą piaskarki klinicznej (Microetcher II/Danville, USA). Następnie aplikatorem w formie walca nanoszono na piaskowaną powierzchnię system wiążący, odpowiedni dla danego materiału (tab. 1.), i polimeryzowano go światłem lampy diodowej Elipar S10/3M-ESPE o natężeniu 1350 mW/cm² przez 10 s. Ubytki wypełniano materiałami kompozytowymi w jednej warstwie i polimeryzowano je światłem diodowej lampy polimeryzacyjnej Elipar S10 przez 40 s, po 20 s z każdej strony płytki. Tak przygotowane próbki (po trzy dla każdego materiału kompozytowego) przechowywano w środowisku powietrza w temperaturze pokojowej. Po 24 godz. oceniono wielkość naprężeń metodą badań elastooptycznych z użyciem polaryskopu kołowego FL200/Gunt, Niemcy. Aparatem cyfrowym Canon EOS 5D Mark II/Canon Inc., Japonia rejestrowano obrazy płytek uzyskane w świetle spolaryzowanym przy równoległym oraz prostopadłym ustawieniu płaszczyzn polaryzacyjnych polaryzatora i analizatora. Następnie, wykorzystując program do komputerowej ilościowej analizy obrazu Met-Ilo, dokonano analizy wielkości i rozmieszczenia prążków interferencyjnych i na podstawie odpowiednich równań wyznaczono stan naprężeń w otoczeniu wypełnień. Naprężenia spowodowane skurczem wypełnień obliczono, opierając się na wzorach teorii sprężystości. Analizę naprężeń i odkształceń przeprowadzono w dwukierunkowym stanie naprężeń oraz trójkierunkowym stanie odkształceń. Przekrój poprzeczny modelu „zęba” wraz z wypełnieniem potraktowano jako tarczę kołową z wewnętrznym wypełnieniem, które ulega skurczowi w wyniku sieciowania (polimeryzacji) żywicy matrycy polimerowej. W bada-

Tabela 1. Skład matryc polimerowych i zawartość wypełniacza materiałów kompozytowych użytych w badaniach**Table 1.** Composition of composite polymer matrix and filler content

Grupa Group	Materiał kompozyto- wy/system wiążący Composite material/ bonding agent	Producent Manufacturer	Skład matrycy Matrix composition	Zawartość wypełniacza w kompozycie (% wag.) Filer amount in com- posite
Grupa badana – materiały o zmienionej matrycy polimerowej Study group – modified ma- terial	SDR/XP Bond	DENTSPLY DeTrey GmbH	SDR™ patentowana żywica dimetakrylanowa EBPADM (bis-EMA) TEGDMA	68
	Venus BulkFill/ /Gluma 2 Bond	Heraeus Kulzer GmbH	UDMA EBADMA (bis-EMA)	38
	Filtek BulkFill Flow- able Restorative/ Single Bond 2	3M, ESPE	bis-GMA UDMA bis-EMA Procrylat	64,5
	Tetric EvoFlow BulkFill/Excite	Ivoclar Vivadent AG	bis-GMA EBADMA (bis-EMA)	61,5
Grupa porównawcza – materiały o tradycyjnej matrycy polimerowej Comparative group – tradi- tional materials	X-Flow/XP Bond	DENTSPLY DeTrey GmbH	UDMA dwu- i trzyfunkcyjne metakrylany	60
	Charisma Opal Flow/ /Gluma 2Bond	Heraeus Kulzer GmbH	UDMA TEGDMA	68
	Filtek Ultimate Flow/ /Single Bond 2	3M, ESPE	bis-GMA TEGDMA Procrylat	65
	Tetric EvoFlow/Excite	Ivoclar Vivadent AG	UDMA dimetakrylan dekanodiolu bis-GMA	62

bis-EMA, EBADMA, EBPADM – etoksylowany dimetakrylan Bisfenolu A; bis-GMA – dimetakrylan glicerolu Bisfenolu A; Procrylat – 2,2-bis[4-(3-metakryloksypropoksy) fenylo]propan; TEGDMA – dimetakrylan glikolu trietylenowego; UDMA – dimeatakrylan uretanowy.

niach przyjęto założenie, że względna zmiana objętości spowodowana skurczem ocenianego materiału powoduje rozciąganie zarówno wypełnienia, jak i materiału podłoża – „modelu zęba” (płytki z żywicy epoksydowej), z którą jest połączone wypełnienie. W związku z powyższym, możliwe było wyznaczenie naprężeń promieniowych, jak i obwodowych na podstawie wzorów (1.1; 1.2) podanych przez Timoshenkę [16]:

$$\sigma_r = \frac{a^2 \cdot p_s}{b^2 - a^2} \cdot \left(\frac{b^2}{r^2} - 1 \right) \quad (1.1)$$

$$\sigma_\theta = -\frac{a^2 \cdot p_s}{b^2 - a^2} \cdot \left(\frac{b^2}{r^2} + 1 \right) \quad (1.2)$$

gdzie:

σ_r oraz σ_θ oznaczają odpowiednio naprężenia promieniowe i obwodowe,

p_s – jest poszukiwanym naprężeniem skurczowym na obwodzie otworu,

a – jest promieniem wewnętrznym otworu w płytce,

b – jest promieniem największej izochromy,

r – jest promieniem zawartym w obszarze od a do b .

Suma i różnica naprężeń głównych wynoszą odpowiednio:

dla wypełnienia:

$$\sigma_r^w + \sigma_\theta^w = 2 \cdot p_s$$

dla zęba wokół wypełnienia:

$$\sigma_r^m + \sigma_\theta^m = -2 \cdot \frac{a^2 \cdot p_s}{b^2 - a^2}$$

$$\sigma_r^m - \sigma_\theta^m = 2 \cdot \frac{p_s \cdot a^2}{b^2 - a^2} \cdot \frac{b^2}{r^2}$$

Na podstawie pomiarów elastooptycznych określono różnicę naprężeń głównych:

$$\sigma_1 - \sigma_2 = k_\delta \cdot m$$

Przyjęto, że dla analizowanego przypadku różnica naprężeń głównych $\sigma_1 - \sigma_2$ jest równa różnicy naprężeń promieniowych i obwodowych $\sigma_r - \sigma_\theta$, zatem naprężenia skurczowe na granicy wypełnienia-wewnętrzny brzeg otworu dla $r = a$ wynoszą:

$$k_\delta \cdot m = 2 \cdot \frac{p_s \cdot b^2}{b^2 - a^2}$$

$$p_s = k_\delta \cdot m \cdot \frac{b^2 - a^2}{2 \cdot b^2}$$

Po obliczeniu naprężeń skurczowych na obwodzie otworu naprężenia promieniowe i obwodowe wyznaczono na podstawie wzorów (1.1) i (1.2).

Wyniki badań poddano analizie statystycznej. Do analizy statystycznej zastosowano elementy statystyki opisowej. Obliczono: średnią arytmetyczną, odchylenie standardowe oraz wartości minimalne i maksymalne. Do oceny zgodności badanej cechy z rozkładem normalnym zastosowano test Shapiro-Wilka. Do weryfikacji hipotez statystycznych, gdy rozkład porównywanych cech nie był zgodny z rozkładem normalnym zastosowano test U Manna-Whitneya. Dane opracowano za pomocą programów Statistica v. 10 nr licencji: AXAP301E504323AR-B oraz arkusza kalkulacyjnego Microsoft Excel 7.0. Przyjęto poziom istotności $p = 0,05$.

Wyniki

W tabeli 2 zestawiono własności materiałowe żywicy modelowej Epidian 53, z której wykonano płytki do badań. Na rycinie 1 zestawiono obrazy izochrom uzyskane w polaryskopie kołowym FL200, a w tabeli 3 wyniki pomiarów izochrom oraz obliczeń naprężeń skurczowych, pro-

mieniowych, obwodowych i głównych materiałów kompozytowych poddanych badaniu. Analiza obrazów uzyskanych w polaryskopie oraz pomiary wartości izochrom, a także analiza wyników obliczeń matematycznych dowiodła różnic w wielkości naprężeń generowanych przez materiały poddane badaniu. W grupie badanej dla materiałów o zmodyfikowanej matrycy polimerowej uzyskano mniejsze średnie wartości naprężeń głównych w porównaniu z wartościami uzyskanymi dla materiałów grupy porównawczej o typowym składzie matrycy polimerowej. Najniższe wartości naprężeń głównych wynosiły zaledwie 4,7 MPa dla materiału kompozytowego SDR, dla pozostałych materiałów o zmodyfikowanej matrycy polimerowej były nieco wyższe i wahały się w zakresie 6,9–8,4 MPa. W przypadku materiałów o tradycyjnym składzie matrycy polimerowej odnotowano wyższe średnie wartości naprężeń głównych, które wahały się od 9,5 MPa dla materiału Tetric EvoFlow do 17,2 MPa dla materiału X-Flow. W tabeli 4 zestawiono średnie wartości oraz charakterystykę naprężeń głównych uzyskanych dla materiałów o matrycach modyfikowanej i tradycyjnej. Średnia wartość naprężeń uzyskanych w grupie badanej wynosiła 7,2 MPa, a w grupie porównawczej 12,8 MPa.

Tabela 2. Własności materiałowe płytki modelowej wykonanej z żywicy Epidian 53

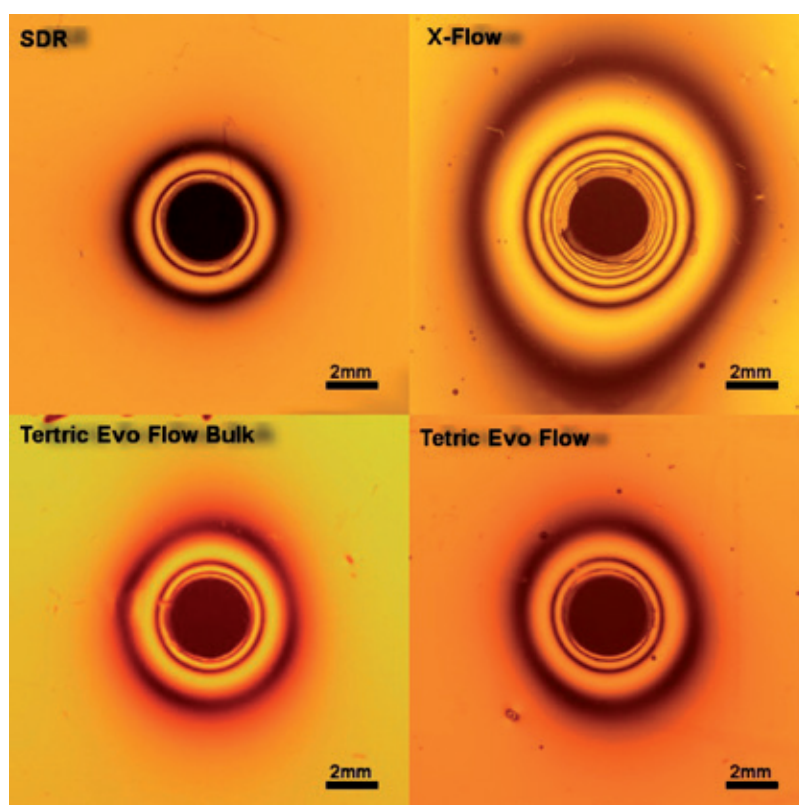
Table 2. The properties of Epidian 53 model material

Materiał Material	Moduł Younga E Young's modulus (MPa)	Współczynnik Poissona ν [1] Poisson ratio	Elastooptyczna stała modelowa w naprężeniach k_σ (MPa)/rz.iz Photoelastic stress intensity factor k_σ	Elastooptyczna stała modelowa w odkształceniach f_ϵ [1]/rz.iz Photoelastic stress intensity factor f_ϵ
Epidian 53	3200	0,36	3,125	$8,093 \cdot 10^{-4}$

Tabela 3. Zestawienie średnich wartości naprężeń generowanych przez materiały kompozytowe w grupie badanej i porównawczej

Table 3. Average values of stress generated by composite materials in the studied groups

	Naprężenie skurczowe p_s (MPa) Shrinkage stress p_s	Naprężenia promieniowe σ_r (MPa) Radial stress σ_r	Naprężenia obwodowe σ_θ (MPa) Circumferential stress σ_θ	Różnica naprężeń głównych $\sigma_r - \sigma_\theta$ (MPa) Difference in main stress $\sigma_r - \sigma_\theta$
Grupa badana / Study group				
SDR	$1,6 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$	$-3,1 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,1$
Venus Bulk Fill	$2,8 \pm 0,3$	$2,8 \pm 0,3$	$-4,1 \pm 0,5$	$6,9 \pm 0,8$
Filtek Bulk Fill Flowable	$3,1 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,1$	$-4,7 \pm 0,1$	$7,8 \pm 0,2$
Tetric EvoFlow Bulk Fill	$3,4 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,1$	$-5,0 \pm 0,1$	$8,4 \pm 0,3$
Grupa porównawcza / Comparative group				
X-Flow	$7,9 \pm 0,5$	$7,9 \pm 0,5$	$-9,3 \pm 0,6$	$17,2 \pm 1,0$
Charisma Flow	$3,8 \pm 0,4$	$3,8 \pm 0,4$	$-5,7 \pm 0,6$	$10,9 \pm 1,0$
Filtek Ultimate Flow	$6,1 \pm 0,4$	$6,1 \pm 0,4$	$-7,9 \pm 0,5$	$14,1 \pm 0,8$
Tetric EvoFlow	$3,8 \pm 0,4$	$3,8 \pm 0,4$	$-5,7 \pm 0,6$	$9,5 \pm 1,0$



Ryc. 1. Obraz izochrom wokół przykładowych wypełnień wykonanych w płytkach z żywicy Epidian 53 w sodowym świetle spolaryzowanym przy równoległym ustawieniu płaszczyzn polaryzacji

Fig. 1. Images of isochromatic patterns around example fillings in Epidian 53 resin plate observed under polarized sodium light parallel to polarization plane

Tabela 4. Charakterystyka naprężeń głównych dla danej matrycy polimerowej

Table 4. The main stress characteristics for the selected polymer matrix

	N	Średnia (MPa) Mean	SD (MPa)	Minimum (MPa) Minimum	Maksimum (MPa) Maximum
Grupa badana (matryca zmodyfikowana) Study group (modified matrix)	12	7,2	1,3	4,7	8,5
Grupa porównawcza (matryca klasyczna) Comparative group (traditional matrix)	12	12,8	3,0	8,5	17,2

N – liczba prób; SD – odchylenie standardowe.

Tabela 5. Tabela istotności statystycznych dla matrycy klasycznej i zmodyfikowanej

Table 5. Table of statistical significance for the standard and modified matrix

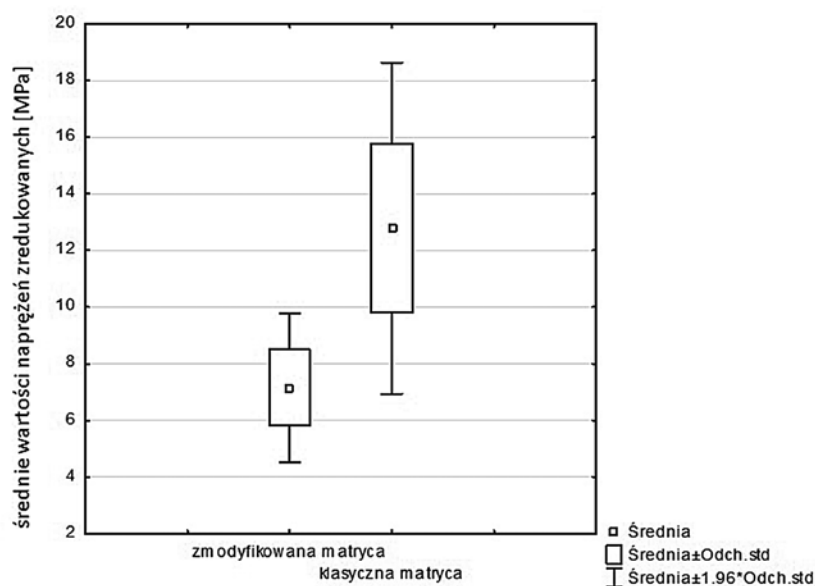
	Sum. rang – matryca zmodyfikowana Sum of ranks – modified matrix	Sum. rang – matryca klasyczna Sum of ranks – traditional matrix	Z	p
Naprężenia główne Main stress	79.00000	221.0000	-4.07032	0.

Z – wartość statystyki; P – poziom istotności.

W toku analizy statystycznej wykazano, iż rozkład cech nie był zgodny z rozkładem normalnym. Do oceny istotności statystycznej wyników zastosowano test U Manna-Whitneya (tab. 5). Wykazano istotną statystycznie różnicę w zakresie naprężeń głównych między matrycą polimerową opartą na „tradycyjnych” monomerach a matrycą zmodyfikowaną poprzez dodatek monomerów, takich jak etoksyłowany Bis-EMA lub modyfikowany UDMA. Zauważono istotnie większe wartości naprężeń głównych (MPa) podczas sieciowania klasycznej matrycy polimerowej.

Omówienie

Jedną z metod pozwalających na ocenę naprężeń generowanych przez polimeryzujące materiały kompozytowe są badania elastooptyczne w świetle przechodzącym, prowadzone na modelach z materiału optycznie czułego. Pozwalają obok wizualizacji naprężeń na ocenę ich wartości w czasie rzeczywistym przy możliwości uwzględnienia dynamiki zmian naprężeń rozwijających się w czasie badania. Do przygotowania modeli wybrano żywicę epoksydową Epidian 53, która jest żywi-



Ryc. 2. Porównanie średnich wartości naprężeń zredukowanych dla danego typu matrycy polimerowej

Fig. 2. Comparison of mean values of the reduced stresses for the selected type of polymer matrices

cą optycznie czynną, pozwalającą na wizualizację stanu naprężeń w materiale, a jej właściwości mechaniczne są porównywalne z właściwościami zębiny, zatem można przyjąć, że szacowane naprężenia są zbliżone do tych, jakich można oczekiwać w warunkach klinicznych. Podobnie inni autorzy w badaniach naprężeń generowanych przez materiały kompozytowe używali żywic epoksydowych [14].

Wyniki badań własnych wskazują jednoznacznie, że oceniane materiały kompozytowe o zmodyfikowanym składzie matrycy polimerowej, zgodnie z oczekiwaniami, powodowały stosunkowo małe naprężenia skurczowe, niższe w porównaniu z materiałami o tradycyjnym składzie matrycy. Najmniejsze wartości naprężeń skurczowych uzyskano dla materiału SDR, co bez wątpienia jest związane z właściwościami jego matrycy polimerowej. Matryca preparatu SDR zawiera obok TEGDMA i UDMA, ale także Bis-EMA i nowy monomer SDR, opatentowany przez firmę Dentsply DeTrey, który jest zmodyfikowanym monomerem UDMA (tab. 1), o wyjątkowo wysokim ciężarze cząsteczkowym [17]. Technologia SDR obejmuje unikalne połączenie dużej, zdolnej do polimeryzacji cząsteczki monomeru uretanowego, z tzw. modulatorem polimeryzacji, chemicznie wbudowanym w cząsteczkę w jej centralnej części. Relatywnie duży rozmiar i masa cząsteczkowa monomeru SDR, w porównaniu z konwencjonalnymi systemami żywicy (ciężar cząsteczkowy monomeru SDR – 849 g/mol, w porównaniu z ciężarem cząsteczkowym monomeru Bis-GMA – 513 g/mol), umożliwia zmniejszenie skurczu objętościowego i naprężeń skurczowych w porównaniu z materiałami o tradycyjnym składzie matrycy polimerowej [18]. SDR w procesie sieciowania, w porównaniu z materiałami zawierającymi wy-

łącznie tradycyjne monomery dimetakrylanowe, tworzy mniejszą liczbę wiązań, co zapewnia małą wartość skurczu polimeryzacyjnego – 3,5% [19]. Dodatkowo modulator wbudowany w cząsteczkę uretanowego monomeru SDR nadaje jej konformacyjną elastyczność, co pozwala na maksymalne obniżenie naprężeń skurczowych. Pozostałe materiały również charakteryzują się zmienionym składem matrycy polimerowej. Materiały Venus Bulk Fill, Tetric EvoFlow Bulk Fill i Filtek Bulk Fill Flow zawierają żywice, takie jak: modyfikowane monomery uretanowe UDMA, a Filtek Bulk Fill Flow dodatkowo EBPADMA – etoksylogowany monomer Bis-EMA (tab. 1). Zawartość wypełniacza w materiałach o zmodyfikowanej matrycy polimerowej jest porównywalna z zawartością wypełniacza materiałów o tradycyjnym składzie matrycy polimerowej, z wyjątkiem materiału Venus Bulk Fill (tab. 1). W związku z tym o relatywnie małych naprężeniach skurczowych tych materiałów decyduje skład i właściwości ich matrycy polimerowej, głównie wielkość skurczu polimeryzacyjnego oraz moduł sprężystości. Materiały grupy porównawczej są materiałami o typowym składzie matrycy polimerowej opartej na dwu- i wielofunkcyjnych żywicach akrylanowych i metakrylanowych, m.in.: Bis-GMA, DEGDMA, UDMA, TEGDMA, Bis-EMA, wykazujących relatywnie wysoki skurcz polimeryzacyjny.

Wyniki obecnych badań są zgodne z rezultatami wcześniejszych prac z zakresu naprężeń generowanych przez materiały kompozytowe SDR i Filtek Silorane, o zmodyfikowanym składzie matrycy polimerowej, w porównaniu z materiałami X-Flow i Spectrum, o tradycyjnej matrycy żywicznej [20]. Nie ma natomiast innych możliwości bezpośredniego porównania wyników badań własnych z pracami innych autorów. Nieliczni au-

torzy podejmują elastooptyczne badania naprężeń generowanych przez materiały kompozytowe, a przyjęte warunki badań, m.in. rodzaj i właściwości mechaniczne żywicy optycznie czynnej, konfiguracja i geometria ubytku czy zastosowane materiały i sposób ich polimeryzacji różnią się od siebie znacząco. Mając jednak na uwadze skład matrycy polimerowej, a ściślej mówiąc zawartość zmodyfikowanych monomerów uretanowych czy etoksylogowanych monomerów Bis-EMA, jest możliwe odniesienie wyników badań własnych do badań Ernsta et al. [14]. Autorzy, na podstawie metody badań elastooptycznych zbliżonej do przyjętej w badaniach własnych, uzyskali po 24 godzinach od wykonania wypełnień niższe naprężenia skurczowe fabrycznych i eksperymentalnych materiałów o zmodyfikowanej matrycy polimerowej, opartych na: siloranach, zmodyfikowanych monomerach uretanowych czy monomerach etoksylogowanych (2,0–3,9 MPa), w porównaniu do kompozytów o tradycyjnym składzie matrycy polimerowej, dla których wartości naprężeń wynosiły 3,7–5,4 MPa. Materiał kompozytowy InTen-S, zawierający, tak jak Filtek Bulk Fill Flow, etoksylogowany monomer Bis-EMA wykazał relatywnie małe naprężenia skurczowe – 3,2 MPa. Podobne zależności można znaleźć w wynikach badań tensometrycznych, w których materiały uniwersalne o zmodyfikowanym składzie matrycy polimerowej powodowały małe naprężenia skurczowe (InTen-S 3,1 MPa, Palfique Estelite LV 0,7 MPa [21], Venus Diamond 2,8 MPa [22]). Wyniki badań własnych są zbieżne także z rezultatami badań tensometrycznych naprężeń generowanych przez materiały będące także przedmiotem badań własnych. Cadena et al. [23] w badaniach tensometrycznych wykazali niższe naprężenia skurczowe materiału kompozytowego o zmodyfikowanej matrycy polimerowej Venus Diamond Flow w porównaniu z materiałami X-Flow i Tetric EvoFlow o tradycyjnym składzie matrycy polimerowej, które wykazały odpowiednio blisko dwu- i czterokrotnie większe naprężenia skurczowe. Autorzy odnotowali także wyższe wartości modułu sprężystości dla materiałów X-Flow i Tetric EvoFlow opartych na tradycyjnych dimetakrylanach, a jak wiadomo występuje dodatnia korelacja między wartością modułu sprężystości a wartością naprężeń skurczowych sieciujących materiałów kompozytowych. Wyniki badań Tiba et al. [24] potwierdzają korzystne właściwości żywic opartych na zmodyfikowanych monomerach uretanowych i etoksylogowanym monomerze Bis-EMA, które mimo relatywnie wysokich wartości skurczu polimerizacyjnego wykazują małe naprężenia skurczowe, niższe w porównaniu z materiałami o tradycyj-

nym składzie matrycy polimerowej. Inni autorzy w badaniach tensometrycznych także stwierdzili wyższe naprężenia skurczowe materiałów o tradycyjnym składzie matrycy polimerowej: Filtek Supreme XT Flowable [25] oraz Filtek Supreme Ultra Flowable [26] w porównaniu z materiałami o zmodyfikowanym składzie matrycy polimerowej: Tetric EvoFlow Bulk Fill [25] oraz Filtek Bulk Fill Flow, SDR i Venus Bulk Fill [26].

W badaniach własnych o wyborze określonego kształtu i geometrii ubytku decydowały dwa czynniki. Regularna geometria ubytku, w formie walca, zapewniała równomierny rozkład naprężeń w otaczającym materiale i ułatwiała ocenę stanu naprężeń – wielkości i rozmieszczenia prążków interferencyjnych. Nieregularny zarys ubytku, ze względu na różną grubość materiału elastooptycznego w różnych miejscach, utrudniłby analizę naprężeń generowanych przez polimeryzujący materiał kompozytowy. Kształt ubytku był zbliżony do ubytku kl. I wg Blacka z dolną powierzchnią niepołączoną z wypełnieniem, a rozmiar ubytku o średnicy 3 mm i głębokości 4 mm spełniał kryterium ubytku średniej wielkości. Wybrane warunki badań zapewniły średnią wartość współczynnika konfiguracyjnego $C = 2,7$. W porównaniu z badaniami elastooptycznymi prowadzonymi przez Ernsta et al. [14] wartość współczynnika konfiguracyjnego była nieco wyższa, więc w badaniach własnych można było oczekiwać wykrycia nawet niewielkich zmian w naprężeniach generowanych przez polimeryzujące materiały kompozytowe.

Ernst et al. [14] w badaniach elastooptycznych łączyli materiały kompozytowe z powierzchnią żywicy, wykorzystując do przygotowania powierzchni płytek z żywicy epoksydowej obróbkę tribochemiczną (Rocatec/3M-ESPE) i silanizację powierzchni, co zapewniło chemo-mechaniczne połączenie. W badaniach własnych nie stosowano obróbki chemo-mechanicznej, a jedynie strumieniowo-ścierną korundem 50 μm i pokrycie piaskowanej powierzchni systemem wiążącym, co zapewniło jednak połączenie o odpowiedniej wytrzymałości, o czym świadczyła obecność regularnych prążków izochromatycznych wokół wykonanych wypełnień.

Materiały kompozytowe użyte w badaniach własnych w czasie polimeryzacji naświetlano 40 s, po 20 s z obu stron płytki epoksydowej, co przy 4 mm głębokości ubytku miało zapobiec niedostatecznej polimeryzacji i zapewnić ocenę naprężeń generowanych przez sieciujący materiał przy możliwie wysokiej konwersji żywicy. Producenci zalecają dla materiałów użytych w badaniach 10–20 s czas naświetlania, a użycie 40 s czasu naświetlania miało zapobiec niedostatecznej polimeryzacji,

szczególnie materiałów o tradycyjnym składzie matrycy polimerowej, dla których podczas wypełniania ubytków zaleca się nanoszenie 1–2 mm warstw materiału.

W badaniach własnych naprężenia oceniono po 24 godzinach od momentu naświetlenia materiału, można więc traktować je jako naprężenia rzeczywiste. Większość żywicy stanowiącej matrycę polimerową kompozytów dentystycznych opartych na dimetakrylanach sieciuje w ciągu 60 s od naświetlenia [27]. Równolegle w czasie sieciowania polimeru rozwijają się naprężenia skurczowe, które w tym samym czasie (60 s) osiągają wartość zbliżoną do ostatecznej [28]. W badaniach elastooptycznych z reguły naprężenia oceniano po 24 godz. od przygotowania próbek, jednak w celu określenia zmian naprężeń w czasie część autorów oceniała także naprężenia natychmiastowe występujące po 1–10 minutach [14, 29].

Wyniki badań dowiodły, że materiały kompozytowe o zmodyfikowanym składzie matrycy polimerowej powodują relatywnie małe naprężenia skurczowe, należy więc oczekiwać, że ich zastosowanie w praktyce klinicznej będzie korzystniejsze w porównaniu z materiałami o tradycyjnej matrycy polimerowej. Trzeba podkreślić, że w badaniach ubytki wypełniano jednocześnie, a materiał naświetlano przez 40 s światłem lampy diodowej o natężeniu 1350 mW/cm². Warunki podania i polimeryzacji materiału stwarzały ryzyko wystąpienia najwyższych wartości naprężeń skurczowych. Zastosowanie zamiast jednoczasowego wypełniania ubytku technik warstwowej aplikacji materiału [9] i utwardzania przy zastosowaniu

metod polimeryzacji spowalniających kinetykę reakcji sieciowania z pewnością pozwoli na dalsze ograniczenie naprężeń skurczowych do wartości minimalnych. Wykazano bowiem, że spowolnienie reakcji polimeryzacji zmniejsza generowane naprężenia skurczowe [10].

W badaniach własnych wartości naprężeń głównych materiałów o zmodyfikowanej matrycy polimerowej nie przekraczają 9 MPa, nie są więc w stanie zagrozić połączeniu materiałów kompozytowych z zębina, bowiem graniczną wartość naprężeń skurczowych, jaka może uszkodzić połączenie kompozyt–zębina określono na 17–20 MPa [30], a wytrzymałość połączenia materiałów kompozytowych z zębina, przy zastosowaniu współczesnych systemów wiążących i technik adhezyjnych, sięga 20–30 MPa. Należy jednak pamiętać, że w badaniach własnych, dla przyjętej konfiguracji ubytków, dla której uzyskano określone wartości naprężeń skurczowych (4,7–8,4 MPa), średnia wartość współczynnika konfiguracyjnego C wynosiła 2,7. Przy niekorzystnych warunkach konfiguracji ubytku, np. kl. I wg Blacka, kiedy współczynnik konfiguracyjny jest wysoki C = 5, należy się liczyć ze zwiększeniem naprężeń skurczowych. Należy się też liczyć ze zmniejszeniem wytrzymałości połączenia materiału kompozytowego z zębina wraz ze starzeniem się połączenia z upływem czasu.

Materiały kompozytowe typu flow o zmodyfikowanym składzie matrycy polimerowej w procesie wiązania (polimeryzacji) generują istotnie mniejsze naprężenia w porównaniu z materiałami o tradycyjnym składzie matrycy polimerowej.

Piśmiennictwo

- [1] FERRACANE J.L.: Resin composite – state of the art. *Dent. Mat.* 2011, 27, 29–38.
- [2] ALVAREZ-GAYOSSO C., BARCELÓ-SANTANA F., GUERRERO-IBARRA J., SÁEZ-ESPÍNOLA G., CANSECO-MARTÍNEZ M.A.: Calculation of contraction rates due to shrinkage in light-cured composites. *Dent. Mater.* 2004, 20, 228–235.
- [3] DAVIDSON C.L., DE GEE A.J.: Light-curing units, polymerization, and clinical implications. *J. Adhes. Dent.* 2000, 2, 167–173.
- [4] FERRACANE J.L., MITCHEM J.C.: Relationship between composite contraction stress and leakage in class V cavities. *Am. J. Dent.* 2003, 16, 239–243.
- [5] CHEN M.Y., MANHART J., HICKEL R., KUNZELMANN K.H.: Polymerization contraction stress in light-cured packable composite resins. *Dent. Mater.* 2001, 17, 253–259.
- [6] BRAGA R.R., FERRACANE J.L.: Alternatives in polymerization contraction stress management. *Crit. Rev. Oral Biol. Med.* 2004, 15, 176–184.
- [7] AW T.C., NICHOLLS J.I.: Polymerization shrinkage of densely-filled resin composites. *Oper. Dent.* 2001, 26, 498–504.
- [8] PRICE R.B., RIZKALLA A.S., HALL G.C.: Effect of stepped light exposure on the volumetric polymerization shrinkage and bulk modulus of dental composites and an unfilled resin. *Am. J. Dent.* 2000, 13, 176–180.
- [9] KARTHICK K., SIVAKUMAR K., GEETHA PRIYA P.R., SHANKAR S.: Polymerization shrinkage of composites – a review. *JIADS*, 2011, 2, 32–36.
- [10] LIM B.S., FERRACANE J.L., SAKAGUCHI R.L., CONDON J.R.: Reduction of polymerization contraction stress for dental composites by two-step light-activation. *Dent. Mater.* 2002, 18, 436–444.
- [11] MOSZNER N., FISCHER U.K., ANGERMANN J., RHEINBERGER V.: A partially aromatic urethane dimethacrylate as a new substitute for Bis-GMA in restorative composites. *Dent. Mater.* 2008, 24, 694–699.
- [12] EICK J.D., ROBINSON S.J., BYERLEY T.J., CHAPPELOW C.C.: Adhesives and nonshrinking dental resins of the future. *Quintessence Int.* 1993, 24, 632–640.

- [13] WEINMANN W., THALACKER C., GUGGENBERGER R.: Siloranes in dental composites. *Dent. Mater.* 2005, 21, 68–74.
- [14] ERNST C.P., MEYER G.R., KLOCKER K., WILLERSHAUSEN B.: Determination of polymerization shrinkage stress by means of a photoelastic investigation. *Dent. Mater.* 2004, 20, 313–321.
- [15] PITEI M.L.: Low-shrink composite resins: a review of their history, strategies for managing shrinkage, and clinical significance. *Compend. Contin. Educ. Dent.* 2013, 34, 578–590.
- [16] TIMOSCHENKO S.: Teoria sprężystości. Arkady, Warszawa, 1962, 69–71, 79–80.
- [17] ALSHALI R.Z., SALIM N.A., SUNG R., SATTERTHWAITE J.D., SILIKAS N.: Qualitative and quantitative characterization of monomers of uncured bulk-fill and conventional resin-composites using liquid chromatography/mass spectrometry. *Dent. Mater.* 2015, 31, 711–720.
- [18] JIN X., BERTRAND S., HAMMESFAHR P.: New radically polymerizable resins with remarkably low curing stress. *J. Dent. Res.* 2009, 88, 1651.
- [19] GIOVANNETTI A., GORACCI C., VICHI A., CHIEFFI N., POLIMENI A., FERRARI M.: Post retentive ability of a new resin composite with low stress behavior. *J. Dent.* 2012, 40, 322–328.
- [20] DOMARECKA M., SOKOŁOWSKA A., SZYNKOWSKA M.I., SOKOŁOWSKI K., SOKOŁOWSKI J., ŁUKOMSKA-SZYMAŃSKA M.: Some properties of flowable low-shrinkage dental composites. *Przem. Chem.* 2014, 93, 775–778 [in Polish].
- [21] ILIE N., KUNZELMANN K.H., HICKEL R.: Evaluation of micro-tensile bond strengths of composite materials in comparison to their polymerization shrinkage. *Dent. Mater.* 2006, 22, 593–601.
- [22] BOARO L.C., GONCALVES F., GUIMARÃES T.C., FERRACANE J.L., VERSLUIS A., BRAGA R.R.: Polymerization stress, shrinkage and elastic modulus of current low-shrinkage restorative composites. *Dent. Mater.* 2010, 26, 1144–1150.
- [23] CADENARO M., CODAN B., NAVARRA C.O., MARCHESI G., TURCO G., DI LENARDA R., BRESCHI L.: Contraction stress, elastic modulus, and degree of conversion of three flowable composites. *Eur. J. Oral Sci.* 2011, 119, 241–245.
- [24] TIBA A., ZELLER G.G., ESTRICH C.G., HONG A.: A laboratory evaluation of bulk-fill versus traditional multi-increment-fill resin-based composites. *ADA Professional Product Review* 2013, 8, 3, 13–25.
- [25] CADENARO M., MARCHESI G., ANTONIOLLI F., DAVIDSON C., DE STEFANO DORIGO E., BRESCHI L.: Flowability of composites is no guarantee for contraction stress reduction. *Dent. Mater.* 2009, 25, 649–654.
- [26] CONTE N.R. JR, GOODCHILD J.H.: Flowable composite resins: do they decrease microleakage and shrinkage stress? *Compend. Contin. Educ. Dent.* 2013, 34, Spec. 4, 1–6.
- [27] CRAMER N.B., STANSBURY W.J., BOWMAN C.N.: Recent advances and developments in composite dental restorative materials. *J. Dent. Res.* 2011, 90, 402–416.
- [28] ISHIKIRIAMA S.K., VALERETTO T.M., FRANCO E.B., MONDELLI R.F.L.: The influence of “c-factor” and light activation technique on polymerization contraction forces of resin composite. *J. Appl. Oral Sci.* 2012, 20, 603–606.
- [29] PIRES-DE-SOUZA F.C., DRUBI FILHO B., CASEMIRO L.A., GARCIA LDA F., CONSANI S.: Polymerization shrinkage stress of composites photoactivated by different light sources. *Braz. Dent. J.* 2009, 20, 319–324.
- [30] HEGDE M.N., BHANDARY S.: An evaluation and comparison of shear bond strength of composite resin to dentin, using newer dentin bonding agents. *J. Conserv. Dent.* 2008, 11, 71–75.

Adres do korespondencji:

Monika Domarecka
Zakład Stomatologii Ogólnej
Uniwersytet Medyczny w Łodzi
ul. Pomorska 251
92-213 Łódź
e-mail: monika.domarecka@umed.lodz.pl

Konflikt interesów: nie występuje

Praca wpłynęła do Redakcji: 4.07.2015 r.

Po recenzji: 27.07.2015 r.

Zaakceptowano do druku: 26.08.2015 r.

Received: 4.07.2015

Revised: 27.07.2015

Accepted: 26.08.2015