

## KUNSTSTOF VULMATERIALEN

Uit het laboratorium voor Materia Technica  
der rijksuniversiteit te Groningen.

Hoofd: Prof. Dr. J. Arends.

G. J. FLIM

## 1. INLEIDING

Zelfpolymeriserende of koudpolymeriserende acryl-kunststoffen worden sinds hun ontwikkeling in Duitsland gedurende de Tweede Wereldoorlog als permanente vulmaterialen gebruikt. Eigenschappen als esthetische kwaliteit en onoplosbaarheid maken deze materialen superieur aan b.v. de silicaatcementen. Aan de andere kant hebben inherente zwakheden, die verderop besproken zullen worden, twijfel geworpen op de geschiktheid van acrylaten als permanent vulmateriaal.

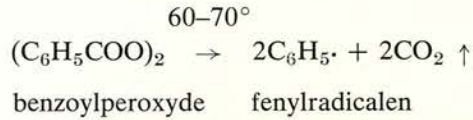
Recente ontwikkelingen, waarbij glasfibers, -korrels en -staafjes of ceramische poeders als vulmiddel aan de kunststoffen worden toegevoegd, waardoor aanzienlijke verbeteringen van de mechanische en thermische eigenschappen verkregen konden worden, hebben de belangstelling voor de kunststof vulmaterialen zeer sterk doen toenemen.

Ook de ontwikkeling van aan tandglazuur en dentine hechtende kunststoffen – waarbij inderdaad sprake is van adhesie tussen de kunststof en de harde tandweefsels – hebben de interesse in kunststoffen als permanente vulmaterialen sterk gestimuleerd.

Het uitgangspunt bij kunststof vulmaterialen is een zelfpolymeriserende kunststof, in de meeste gevallen methacrylaat, hoewel in verband met het verkrijgen van adhesieve eigenschappen ook andere monomeersystemen worden toegepast. In dit overzicht zal daarom eerst enige aandacht worden besteed aan zelfpolymeriserende kunststoffen.

## 2. ZELFPOLYMERISERENDE ACRYLATEN

Bij het aanmaken van kunststoffen wordt een monomeervloeistof met een polymeerpoeder gemengd. Aan het poeder is een initiator, meestal benzoylperoxyde, toegevoegd. Bij prothesebasis kunststoffen wordt de polymerisatiereactie gestart door warmte toe te voegen. Bij 60–70°C gaat het benzoylperoxyde vrije radicalen vormen.



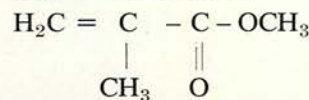
Bij zelfpolymeriserende kunststoffen wordt de startreactie veroorzaakt door een chemische activator, zodat de polymerisatie bij kamertemperatuur reeds kan plaats vinden. Bij voorbeeld een kleine hoeveelheid van een tertiair amine, zoals N,N-dimethyl-p-toluidine, kan aan het monomeer worden toegevoegd, voordat monomeer en polymeer gemengd worden. Na de menging worden vrije radicalen van het peroxyde gevormd door een reactie met het tertiair amine. Het type en de concentratie van zowel activator als initiator beïnvloeden de polymerisatiesnelheid en -graad. De maximaal bruikbare concentratie van het amine blijkt ca. 0.75 % te zijn en die van het peroxyde ca. 2.0 %.

## 2.1. Het polymeerpoeder

Het polymeerpoeder bestaat voornamelijk uit polymethylmethacrylaat, waaraan een initiator is toegevoegd. De grootte van de polymeerdeeltjes is van belang in verband met de snelheid van de monomeer–polymeerreactie. Wanneer kleine poederdeeltjes aanwezig zijn, is het beschikbaar oppervlak voor deze reactie groot en zal de reactie snel plaatsvinden. De verharding van de kunststof zal dus sneller zijn naarmate de polymeerdeeltjes kleiner zijn. Om de pakkingseigenschappen van de kunststof te verbeteren, worden dikwijls poeders met verschillende gemiddelde deeltjesgrootte gemengd.

## 2.2. De monomeervloeistof

Het monomeer bestaat meestal in hoofdzaak uit methacrylaat (M.M.A.) en bevat zeer geringe hoeveelheden van een inhibitor, die voortijdige polymerisatie voorkomt (0.006 % hydrochinon). De chemische formule van MMA is:



In het monomeer is een activator aanwezig. Het gebruik van *N,N*-dimethyl-*p*-toluidine ( $\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) als activator moet worden afgeraden in verband met de nadelige invloeden die deze stof heeft op de kleurstabiliteit van de kunststof. Geschiktere activators zijn *p*-toluyl sulfienzuur ( $\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2\text{H}$ ) of derivaten hiervan.

De monomeervloeistof dient koel en donker bewaard te worden om voortijdige polymerisatie te voorkomen.

### 2.3. De verharding

De verhardingstijd van zelfpolymeriserende kunststoffen wordt in het algemeen verkort door:

1. toename van de initiator- of activatorconcentratie;
2. afname van de deeltjesgrootte van het polymeer;
3. de aanwezigheid van vocht;
4. toename van de temperatuur.

De hoeveelheid warmte, die bij de polymerisatiereactie vrij komt, hangt af van de temperatuur, de snelheid van de reactie en van de hoeveelheid materiaal, die bij de reactie betrokken is. In figuur 1 is de temperatuur als functie van de tijd na het mengen van monomeer en polymeer uitgezet<sup>1</sup>. Na het bereiken van de maximale temperatuur neemt de polymerisatiereactie in hevigheid af en het kan nog dagen duren voordat alle monomeer gepolymeriseerd is. Na drie dagen is er dikwijls nog ongeveer 6 % restmonomeer aanwezig<sup>2</sup>.

Als verhardingstijd kan de tijd na het mengen van monomeer en polymeer, waarin de maximale tempe-

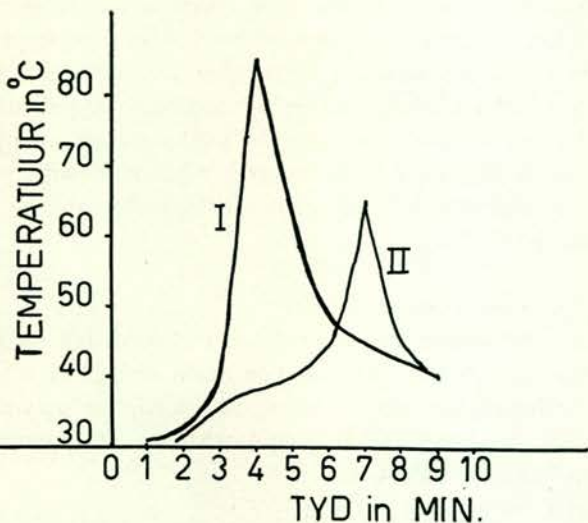


Fig. 1. Temperatuurstijging van twee zelfpolymeriserende kunststof vulmaterialen<sup>1</sup>.

ratuur bereikt wordt, genomen worden. In de kunststof geïncorporeerd water, vóór of tijdens de polymerisatiereactie, veroorzaakt een grotere temperatuurstijging en versnelt de polymerisatie. In kunststoffen die *p*-toluyl sulfienzuur bevatten, is het noodzakelijk dat deze incorporatie van water voorkomen wordt; *p*-toluyl sulfienzuur is namelijk instabiel in water en verliest daarbij zijn activerende werking.

Gedurende de polymerisatie treedt een volumekrimp op van 5–8 %<sup>3</sup>. Deze krimp hangt af van de gebruikte hoeveelheid monomeer. In het algemeen wordt ongeveer 30 % monomeer toegevoegd. Zuivere monomeer krimpt ca. 20 % bij de polymerisatie.

### 3. EIGENSCHAPPEN

In tabel I worden enkele eigenschappen van acrylaat vulmaterialen vergeleken met de eigenschappen van andere restauratiematerialen en harde tandweefsels. De druksterkte en hardheid van de ongevulde („ongewapende”) acrylaten zijn beduidend kleiner dan die van andere materialen. De verhardingskrimp en de thermische uitzettingscoëfficiënt zijn aanzienlijk groter. De oplosbaarheid in water is voor de acrylaten erg klein.

#### 3.1. Percolatie

De lineaire thermische uitzettingscoëfficiënt van tandglazuur is  $11.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ <sup>4</sup>, terwijl die van droog acrylaat  $81 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  is. Als de kunststof vochtig is, kan de thermische expansie 40–65 % groter zijn<sup>5</sup>. Hieruit volgt dat een acryl kunststof 7 of meer keer zoveel krimpt of uitzet dan de tandstructuur voor elke graad temperatuurverandering. De spleet, die tussen de tandstructuur en de acrylrestauratie ontstaat t.g.v. de polymerisatiekrimp van de kunststof, wordt groter bij temperatuurdaling, waardoor vloeistof wordt aangezogen, en wordt kleiner bij temperatuurstijging, waardoor de vloeistof weer naar buiten wordt geduwd. Deze pompende werking van de restauratie, onder invloed van temperatuurvariaties, staat bekend onder de naam percolatie. Percolatie treedt op bij restauraties, die krimpen tijdens de verharding en die een thermische uitzettingscoëfficiënt hebben, die beduidend afwijkt van die van de harde tandweefsels.

Percolaties kunnen een bepaalde marginale lek van de kunststof restauratie veroorzaken; een belangrijk gevolg is het optreden van verkleuring aan de randen van de restauratie, onder invloed van door de percolerende vloeistof meegevoerde chemische stoffen.

Tabel I. Vergelijking van enkele eigenschappen van zelfpolymeriserende acrylaat vulmaterialen met silicaat, amalgaam, goud, dentine en glazuur<sup>21</sup>.

Eigenschappen	Acrylaat	Silicaat	Amalgaam	Goud	Dentine	Glazuur
Lineaire dimensieverandering gedurende verharding (%)	-0.2 tot -0.4	-0.03 tot 0.25	+ 0.03 tot + 0.13	--	--	--
Thermisch geleidingsvermogen ( $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ )	$5.7 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-3}$	$5.5 \times 10^{-2}$	$7.1 \times 10^{-1}$	$1.4 \times 10^{-3}$	$2.1 \times 10^{-3}$
Thermische uitzettingscoëfficiënt ( $/^{\circ}\text{C}$ )	$81 \times 10^{-6}$	$7.6 \times 10^{-6}$	$22-28 \times 10^{-6}$	$14.4 \times 10^{-6}$	$8.3 \times 10^{-6}$	$11.4 \times 10^{-6}$
Druksterkte ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	560-700	1400-2000	3150	--	3000	4000
Hardheid (KHN)	16	65	110	85	68	343
Elasticiteitsmodulus bij druk ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	$21-28 \times 10^3$	$245 \times 10^3$	$200 \times 10^3$	$980 \times 10^3$	$190 \times 10^3$	$840 \times 10^3$
Oplosbaarheid in $\text{mg}/\text{cm}^2$ in 7 dagen	0.56	3.5	--	--	--	--

Vanwege het totaal ontbreken van enige anticario-gene eigenschappen bij kunststof restauratiemateriaal<sup>6</sup> is de marginale lek een bijzonder acuut probleem bij dit type vulmateriaal.

### 3.2. Water ad- en absorptie

De opname van water door een kunststof vindt plaats door:

1. Het naar binnen diffunderen van watermoleculen door de open ruimtes tussen de polymeer macromoleculen. De diffusiecoëfficiënt is ongeveer  $2.3 \times 10^{-8}$   $\text{cm}^2/\text{sec}$ . voor een zelfpolymeriserend acrylaat<sup>7</sup>. Door het binnendringen van het water worden de macromoleculen enigszins uit elkaar gedrukt. Voor elke procent gewichtstoename t.g.v. geabsorbeerd water treedt een lineaire expansie op van 0.23 %<sup>8</sup>. Zoals uit de lage waarde van de diffusiecoëfficiënt blijkt, kan de tijd, die nodig is om verzadiging te bereiken aanzienlijk zijn.

2. Adsorptie aan de macromoleculen, t.g.v. de aanwezigheid van polaire groepen in deze moleculen; deze adsorptie zal vertragend werken op het naar binnen dringen van de watermoleculen door de open ruimtes, met als gevolg een kleine diffusiecoëfficiënt en een langzame penetratie.

Het geïncorporeerde water kan een nadelige invloed hebben op de kleurstabiliteit en -schakering van de

restauraties. De optredende expansie is niet groot genoeg om de polymerisatiekrimp te compenseren. Het effect van waterabsorptie op de mechanische eigenschappen is nog onduidelijk.

### 4. SAMENGESTELDE VULMATERIALEN

Om de mechanische en thermische eigenschappen van kunststof vulmaterialen te verbeteren, is men de kunststoffen gaan verstevigen door toevoegen van glaskorrels, -staafjes en -fibers of ceramische poeders aan de kunststof. De aard van het toegepaste opvulmiddel wordt vastgelegd door de eigenschappen, waaraan het tandheelkundige materiaal moet voldoen. Vulmaterialen moeten een zekere mate van doorschijnendheid bezitten en moeten een lichte, gelige kleur hebben; deze eis beperkt de keuze van opvulmiddel tot transparante, nagenoeg kleurloze poeders. Met verdere eisen als hardheid en laag thermisch en elektrisch geleidingsvermogen is men tot de keuze van glas- en ceramische poeders gekomen.

De grote thermische expansie van kunststoffen kan sterk gereduceerd worden door opvulmiddelen met een zeer geringe thermische expansie te gebruiken. In dit opzicht zijn gesmolten kwarts en ceramische poeders het meest geschikt. Er worden zelfs synthetische

ceramische materialen gemaakt, die in het gebied rond kamertemperatuur een negatieve thermische expansie hebben, zoals  $\beta$ -eucryptiet ( $\text{LiAlSiO}_4$ ).

In de meeste praktische gevallen worden sodaglas of gesmolten kwarts ( $\text{SiO}_2$ , silica) gebruikt, terwijl de laatste tijd ook alumino-silicaten worden toegepast.

De reductie van de polymerisatiekrimp is o.a. het gevolg van het feit dat door het gebruik van vulpoeders minder polymeer en daardoor ook minder monomeer wordt gebruikt.

In eerste instantie werden vulpoeders zonder voorbehandeling aan het polymeerpoeder toegevoegd of in de monomeervloeistof gedispergeerd. Hierdoor werd wel een reductie van de polymerisatiekrimp en de thermische expansie verkregen, maar de sterkte van de materialen werd nauwelijks verbeterd. Verder trad percolatie op langs het gehele oppervlak van de restauraties, met als gevolg een snelle verkleuring.

Om aan deze bezwaren tegemoet te komen, is men de vulmiddelen gaan voorbehandelen om een hechting tussen vulmiddel en polymeernetwerk tot stand te brengen. In de meeste gevallen kregen de poeders een vinylsilaan „coating”. Hoe de hechting tussen polymeer en vulstof kan plaatsvinden is in fig. 2 aangegeven<sup>9</sup>. Ook werden de deeltjes eerst van een silaanaagje voorzien en daarna van een uniforme laag polymeer<sup>10</sup>.

Door gebruik te maken van voorbehandelde deeltjes kon de waterabsorptie verminderd worden en de oppervlakpercolatie worden voorkomen. Ook de mechanische eigenschappen werden gunstiger.

Belangrijk voor de mechanische eigenschappen is vooral de vorm en de deeltjesgrootteverdeling van het

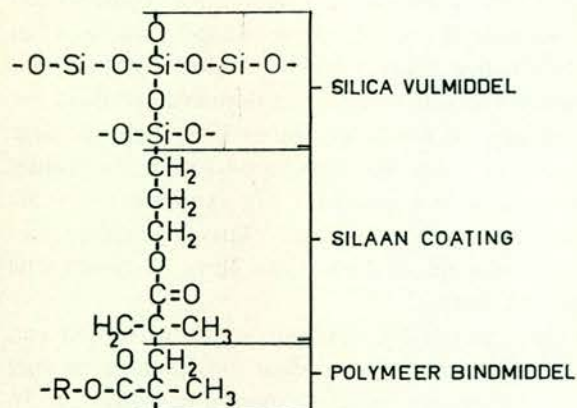


Fig. 2. Hechting van de polymeermatrix aan het silica vulmiddel<sup>9</sup>.

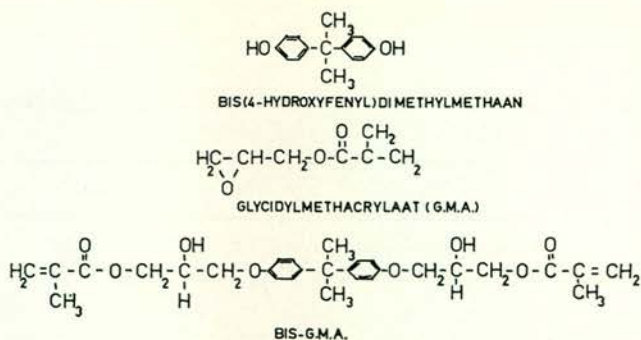


Fig. 3. Structuurformules van BIS en GMA en het additieproduct.

vulpoeder<sup>11</sup>. De beste pakkings eigenschappen worden verkregen met bolvormige deeltjes en met een mengsel van poeders met kleine en grote deeltjes.

Andere polymeersystemen dan acrylaten zijn toegepast, voornamelijk in verband met het verkrijgen van adhesieve eigenschappen.

Als voorbeeld van een samengesteld vulmateriaal zal het door Bowen ontwikkelde systeem behandeld worden<sup>12</sup>.

Het comonomeer (mengsel van verschillende monomeren) bestaat voor 80 % uit BIS-GMA, 10 % MMA en 10 % tetraethylene glycol. BIS-GMA is het additieproduct van bis (4-hydroxy fenyl) dimethylmethaan (BIS) en glycidyl methacrylaat. De structuurformules van deze producten en het eindproduct zijn in figuur 3 gegeven. GMA is een epoxy monomeer met als actieve groep de C - C-groep.



Het BIS-GMA wordt in vacuüm gedroogd en daarna qua viscositeit gereduceerd door toevoeging van 10 % tetraethyleenglycol en 10 % MMA. Deze comonomeeroplossing wordt gestabiliseerd met 0.01 % hydroquinon. Extra N,N-dimethyl-p-toluidine (ca. 0.5 %) wordt toegevoegd om de gewenste verhardingstijd te krijgen.

Het poeder bestaat uit onregelmatig gevormde gesmolten kwartsdeeltjes met afmetingen kleiner dan 150  $\mu$ . De deeltjes zijn behandeld met een vinylsilaan coating. Het kwartspoeder, dat voor de behandeling hydrofyl was, was na de behandeling organofyl.

### 5. EIGENSCHAPPEN VAN COMPOSITIETEN

Voordat een overzicht wordt gegeven van de eigenschappen van een aantal commerciële composieten, zal eerst, voor zover mogelijk, hun samenstelling gegeven worden.

### 5.1. Samenstelling

*Sevriton* (Claudis Ash, Niagara, N.Y.) is een acrylaat, dat polymeriseert d.m.v. een sulfienzuur activator.

*Bonfil* (L. D. Caulk, Co, Mlf. Del.) is een acrylaat met een sulfienzuur activator.

*Mer-Don 7* (American Cons. Mfg. Philadelphia) is een samengesteld acrylaat met een benzoylperoxyde-amine inductiesysteem. De concentratie van het vulmiddel is ca. 25 gew. %.

*Addent 35* (3M, St. Paul, Minn.) is een samengesteld materiaal, dat ca. 72 % anorganisch vulmiddel bevat. Dit vulmiddel bestaat uit glasstaafjes en -korrels, die met silaan behandeld zijn. Het monomeer is waarschijnlijk analoog aan het door Bowen<sup>12</sup> ontwikkelde comonomeer<sup>13</sup>. Polymerisatie vindt plaats d.m.v. een conventioneel peroxyde-aminesysteem.

*Addent 12* (3M, St. Paul, Minn.) is waarschijnlijk analoog aan Addent 35. Het vulmiddel bestaat uit lithium aluminiumsilicaat (72.4 gewichts %).

*Dakor* (L. D. Caulk, Co., Mlf. Del.). Het polymeersysteem van Dakor is analoog aan het door Bowen ontwikkelde systeem<sup>13</sup> en het vulmiddel bestaat uit glaskorrels en calciumfosfaat (ca. 50 gew. %).

*TD 71* (Dental Fillings Ltd., London) bevat een met silaan voorbehandeld en van een uniforme laag polymeer voorzien alumino-silicaatpoeder met een natuur-

lijke korrelgrootteverdeling van 2 tot 75  $\mu$ . Het inductiesysteem is gebaseerd op een alifatisch peroxide en een lange keten mercaptan.

*Adaptic* (Johnson & Johnson, New Brunswick N.J.); het polymeersysteem is volgens de fabrikant noch een acrylaat- noch een epoxysysteem. Het vulmiddel is kwarts, voorzien van een silaancoating.

Van de genoemde materialen bevatten Sevriton en Bonfil geen vulmiddel en bij Mer-Don 7 heeft het vulmiddel geen silaanbehandeling gehad.

### 5.2. Mechanische eigenschappen

#### 5.2.1. Oppervlaktehardheid

In tabel II is het Knoop hardheidsgetal voor vier kunststof vulmaterialen gegeven; hieruit blijkt dat Addent de grootste oppervlaktehardheid bezit. De gegevens suggereren dat de hardheid van de materialen toeneemt met de tijd<sup>14</sup>.

Bij composieten is het moeilijk de microhardheid te meten t.g.v. de inhomogene samenstelling. Een betere methode om de hardheid aan te geven, is het bepalen van de indrukdiepte, wanneer een stempel van 30 kg met een diameter van een half inch op het materiaal drukt<sup>15</sup>. In tabel II zijn de indrukdieptes in het herstel voor vier materialen gegeven<sup>16</sup>.

Tabel II. Mechanische eigenschappen van enkele commerciële composieten en acrylaten.

Materiaal	KHN <sup>1)</sup>		Indruk diepte <sup>2)</sup> ( $\mu$ )	Herstel <sup>2)</sup> %	Stuiksterkte (kg/cm <sup>2</sup> )		Elast. Mod. <sup>2)</sup> (kg/cm <sup>2</sup> )	Veerkr. Mod. <sup>2)</sup> (kg/cm <sup>3</sup> )
	24 u	7 d			24 u	7 d		
Sevriton	9	10	113	74.1	600 <sup>1)</sup>	675 <sup>1)</sup>	24 × 10 <sup>3</sup>	2.5
Bonfil	11	12			675 <sup>1)</sup>	725 <sup>1)</sup>		
Mer-don 7	8	10			475 <sup>1)</sup>	575 <sup>1)</sup>		
Addent 35	27	29	65	69.8	1400 <sup>1)</sup>	1575 <sup>1)</sup>	93 × 10 <sup>3</sup>	1.6
Addent 12			77	67.9			2000	115 × 10 <sup>3</sup>
Dakor			97	62.3			1200	55 × 10 <sup>3</sup>
TD 71					1300 <sup>3)</sup>	1370 <sup>3)</sup>		
Adaptic							2400 <sup>4)</sup>	115 × 10 <sup>3</sup> 7)
Amalgaam <sup>5)</sup>		110					2100 <sup>6)</sup>	140 × 10 <sup>3</sup>
Silicaat <sup>5)</sup>		65					1150 <sup>6)</sup>	170 × 10 <sup>3</sup>
Glazuur <sup>5)</sup>		343					2200 <sup>6)</sup>	420 × 10 <sup>3</sup>
Dentine <sup>5)</sup>		68					1500 <sup>6)</sup>	120-140 × 10 <sup>3</sup>

<sup>1)</sup> Peterson et al. (1966)<sup>14</sup>.

<sup>2)</sup> Macchi en Craig (1969)<sup>16</sup>.

<sup>3)</sup> McLean en Short (1969)<sup>17</sup>.

<sup>4)</sup> Lee et al. (1969)<sup>18</sup>.

<sup>5)</sup> Stanford et al. (1960)<sup>23</sup>.

<sup>6)</sup> Proportionaliteitsgrens.

<sup>7)</sup> Fabrikant (105-125 × 10<sup>3</sup>).

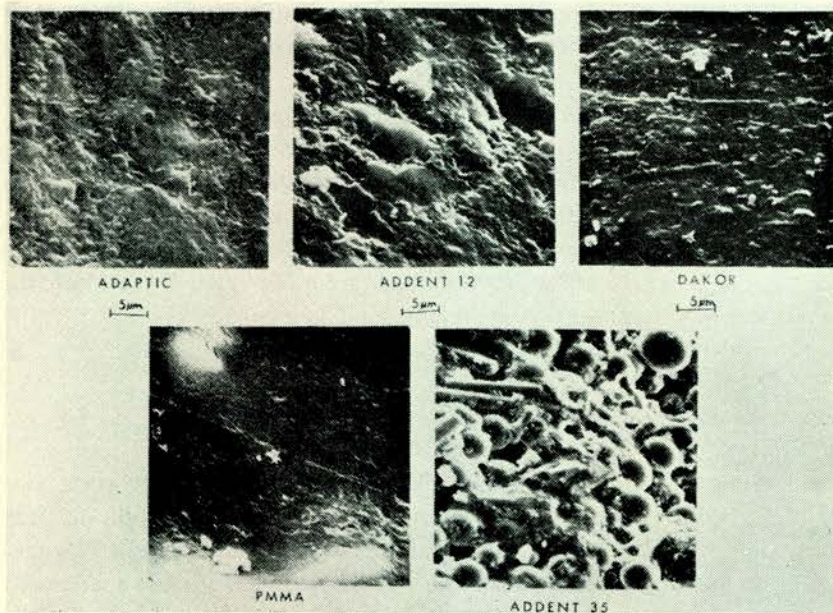


Fig. 4. Scanning electron microfotof's van oppervlakken van kunststof vulmaterialen. Na polymerisatie tegen een acetaat matrix.

### 5.2.3. Druksterkte

Bij veel kunststoffen treedt onder compressie eerder permanente deformatie dan breuk op en de weerstand tegen plastische deformatie is voor praktische toepassingen van meer belang dan de druksterkte. Als maat voor de weerstand tegen deformatie wordt de stuikgrens (yield point) genomen, of stuiksterkte, d.i. de druk die nodig is om een kleine permanente deformatie (b.v. 0.1 %) te veroorzaken. Tabel II geeft de stuiksterktes voor een aantal materialen. Addent 35 en 12 en TD 71 hebben de grootste stuiksterktes. Deze sterktes lijken toe te nemen na 1 week immersie in water<sup>14, 16, 17</sup>.

### 5.2.4. Elasticiteit en veerkracht

De elasticiteitsmodulus geeft het verband tussen de toegepaste druk en de daardoor veroorzaakte deformatie aan. Een hoge elasticiteitsmodulus betekent dat grote drukken nodig zijn om een significante deformatie te veroorzaken. In tabel II zijn de elasticiteitsmoduli van enkele materialen gegeven<sup>16</sup>. Addent 12, dat aanbevolen wordt voor drukdragende restauraties, zoals klasse I en II, heeft een hogere elasticiteitsmodulus dan de andere materialen. Ook Adaptic heeft een hoge elasticiteitsmodulus<sup>18</sup>. De andere materialen kunnen voor klasse V- en kleine klasse III-restauraties gebruikt worden, waar, vanwege de geringe drukken, de elasticiteitsmodulus niet al te belangrijk is.

Vulmaterialen voor klasse IV-restauraties moeten in

staat zijn plotselinge belastingen, zonder permanente deformatie te ondergaan, te weerstaan. Dit vermogen wordt uitgedrukt door de veerkrachtmodulus (resilience). Addent 12 en Sevriton hebben veerkrachtmoduli, die tamelijk dichtbij die van de tandstructuur liggen (tabel II) en kunnen dus voor klasse IV-restauraties gebruikt worden.

### 5.2.5. Polijsteigenschappen

De composieten hebben ruwere oppervlakken dan de onge vulde acrylaten en een verbetering van de oppervlaktegladheid kan nauwelijks door polijsten verkregen worden. Direct na de verharding bevindt zich aan het oppervlak een laag, die relatief weinig vulmiddel bevat, vooral bij polymerisatie tegen een matrixstrip<sup>18</sup>. Deze laag wordt bij polijsten snel afgeschuurd. Na het wegpolijsten zullen de hardere deeltjes gedeeltelijk uit het oppervlak steken en de accumulatie van plaque aan het oppervlak van de restauratie bevorderen<sup>17</sup>. Uit praktisch oogpunt is het verstandig het polijsten tot een minimum te beperken. Van de vier composieten Addent 35, Addent 12, Dakor en Adaptic blijken Adaptic en Addent 12 een gladder oppervlak te hebben, zowel direct na polymerisatie als na polijsten<sup>19</sup>. In de figuren 4 en 5 zijn „scanning electron microscope”-fotof's van de oppervlakken van de vier genoemde materialen en een acrylaat te zien, resp. na polymerisatie tegen een matrixstrip en na polijsten.

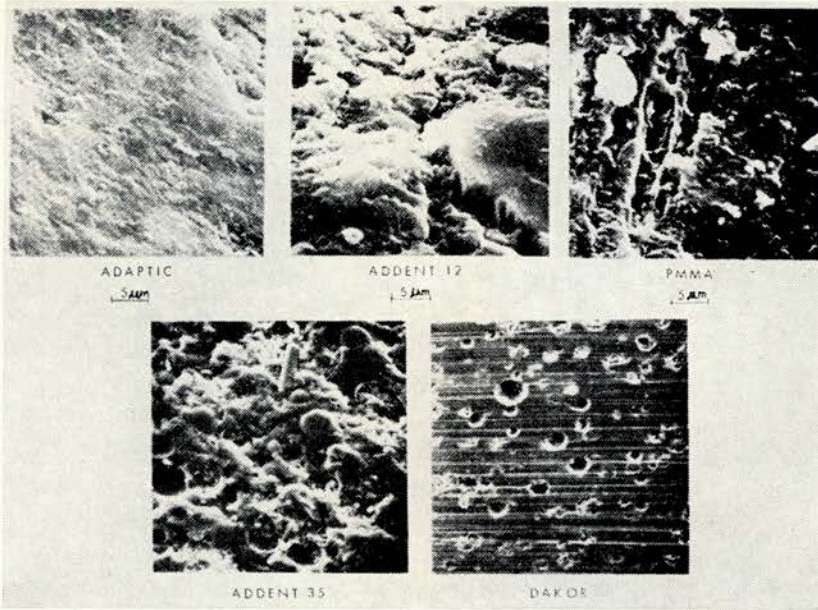


Fig. 5. Scanning electron microfotografen van oppervlakken van kunststof vulmaterialen. Na polijsten<sup>19</sup>.

### 5.3. Polymerisatiekrimp

De verhardingstijd van de commerciële composieten ligt rond de vier minuten, met uitzondering van Dakor dat in 1.5 minuut verhardt<sup>16, 18</sup>. Bij de Addent-soorten kan een snellere verharding verkregen worden door meer katalysatorpoeder toe te voegen.

De volumekrimp gedurende de polymerisatie is bij de composieten een factor 4 kleiner dan bij de ongepulverde kunststof vulmaterialen<sup>16</sup>. (Zie tabel III.)

### 5.4. Thermische expansie

Door de keuze van geschikte vulmiddelen kan de thermische expansie van de kunststof vulmaterialen aanzienlijk gereduceerd worden; dit heeft als consequentie, dat een aanvankelijk verkregen adaptatie aan de caviteitwand minder kans heeft verstoord te worden. Tabel III geeft lineaire thermische uitzettingscoëfficiënten voor enkele materialen.

### 5.5. Waterabsorptie

In figuur 6 is de gewichtstoename per oppervlakte-eenheid t.g.v. wateropname uitgezet voor vier kunststof vulmaterialen<sup>14</sup>. De wateropname van Bonfil en Sevriton is vergelijkbaar: in het begin vindt een snelle opname plaats en de evenwichtswaarde wordt in ca. 50 dagen bereikt. Mer-Don 7 vertoont hetzelfde gedrag, alleen de opgenomen hoeveelheid water is geringer. Bij Addent vindt een langzame wateropname plaats, die echter lang blijft doorgaan. Na 200 dagen is ongeveer

Tabel III. Polymerisatiekrimp en thermische uitzettingscoëfficiënten van enkele kunststof vulmaterialen.

Materiaal	Polymerisatiekrimp		Lineaire uitzettingscoëfficiënt ( $\times 10^6 / ^\circ\text{C}$ )
	Vol % <sup>1)</sup>	Lin % <sup>2)</sup>	
Addent 35	1.3	0.6	33 <sup>1)</sup> 25–90°C 26 <sup>2)</sup> 0–30°C 35 <sup>2)</sup> 30–50°C 45 <sup>3)</sup> 30–60°C
Addent 12	1.2	0.7	27 <sup>1)</sup> 25–90°C 43 <sup>3)</sup> 30–60°C
Dakor	1.5	0.5	41 <sup>1)</sup> 25–90°C 50 <sup>3)</sup> 30–60°C
Sevriton	5.2		92 <sup>1)</sup> 25–90°C
Adaptic		0.5	22 <sup>3)</sup> 30–60°C

<sup>1)</sup> Macchi en Craig (1969)<sup>16</sup>.

<sup>2)</sup> McLean en Short (1969)<sup>17</sup>.

<sup>3)</sup> Lee en Swartz (1969)<sup>19</sup>.

dezelfde waarde als voor Bonfil en Sevriton bereikt, terwijl er nog geen aanwijzingen zijn, dat evenwicht bereikt is. Lee et al.<sup>18</sup> vonden voor Addent 35, Addent 12 en Adaptic een snelle opname van water, de verzadigingswaarde werd na ca. 5 dagen bereikt. De wa-

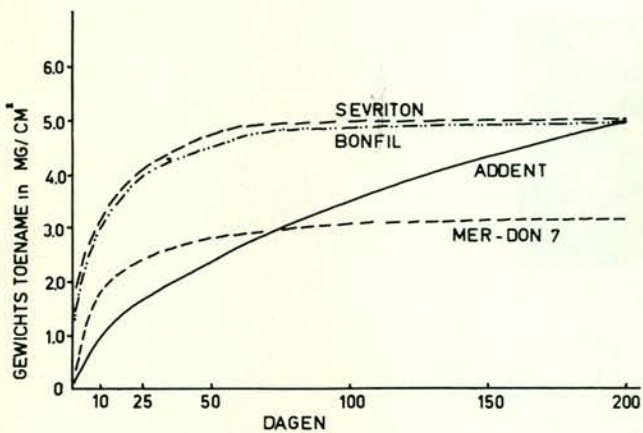


Fig. 6. Wateropname van enkele kunststof vulmaterialen<sup>14</sup>.

teropname was het kleinst voor Adaptic en het grootst voor Addent 35.

### 5.6. Kleurstabiliteit

De kleurstabiliteit van kunststof vulmaterialen wordt meestal getest volgens de ADA-specificatie 12 voor prothesebasis polymeren<sup>20</sup>. Hierbij vindt een bestraling met ultraviolet licht plaats en daarna worden kleurverschillen bekeken.

Op het oog was geen kleurverschil waar te nemen voor en na de bestraling bij Mer-Don 7<sup>14</sup>, Sevriton<sup>14, 16</sup>, Bonfil<sup>14</sup>, Dakor<sup>16, 18</sup> en Adaptic<sup>18</sup>. Bij Ad-

dent 35 en Addent 12 werden wel kleurverschillen waargenomen<sup>14, 16, 18</sup>, waarbij het kleurverschil voornamelijk optrad in het blauw-gele gebied; alle proefmonsters werden geler<sup>14, 18</sup>. De kleurinstabiliteit wordt veroorzaakt door de organische fase van de Addentsoorten, die niet kleurstabiel is<sup>12</sup>.

Een andere belangrijke factor bij de kleurstabiliteit is het optreden van verkleuring onder invloed van (organische) kleurstoffen (stain). Peterson et al.<sup>14</sup> en Lee et al.<sup>18</sup> hebben de invloed van methyleenblauw, cobaltsulfide en lipstick op de kleur van vulmaterialen onderzocht, zowel voor gepolijste als ongepolijste oppervlakken. Het effect van polijsten op de kleurstabiliteit was zeer verschillend voor de verschillende kleurstoffen en voor de verschillende materialen. Voor methyleenblauw was de kleurstabiliteit van gepolijste oppervlakken beter en voor cobaltsulfide en lipstick slechter, met uitzondering van Sevriton, waar polijsten steeds een betere kleurstabiliteit veroorzaakte. De invloed van het type kleurstof op de kleurstabiliteit was sterk afhankelijk van het type vulmateriaal. Zo was het effect van cobaltsulfide het grootst bij Sevriton en Bonfil en dat van lipstick bij Addent. In alle gevallen kon de veroorzaakte verkleuring verwijderd worden door 15 minuten borstelen met een mechanische tandenborstel.

Het mechanisme van de verkleuring is niet bekend, evenmin als de veroorzakers. Metaalionen schijnen een nadelige invloed op de kleur te hebben, b.v. zinkionen uit zinkfosfaatcement<sup>22</sup>.

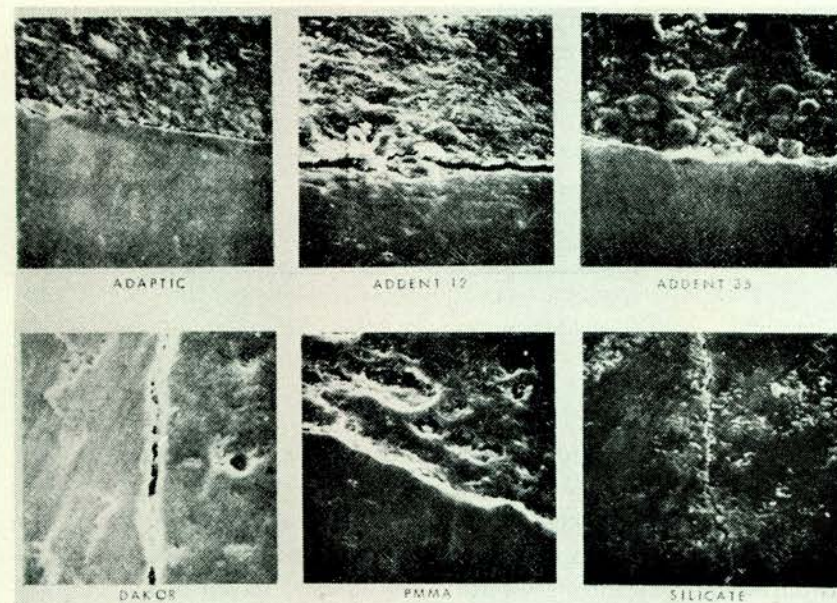


Fig. 7. Scanning electron microfototo's van restauratie/glazuur grensvlakken<sup>19</sup>.



Tabel IV. Spleetbreedtes en isopenlek van enkele composieten<sup>19</sup>.

Materiaal	Spleetbreedte basis rest. ( $\mu$ )		Spleetbreedte glazuur/restauratie ( $\mu$ )			Isotopen lek <sup>1)</sup>	
	W.B. <sup>2)</sup>		W.B.	C <sup>3)</sup>		W.B.	
Adaptic	1	3	0.5	0.5	0.5	0.0	1.0
Addent 12	15	23	0.5	2.0	0.5	1.5	1.0
Addent 35	15	50	0.2	10.0	--	0.8	1.2
Dakor	15	27	5.0	15.0	15.0	0.3	1.3
PMMA	30	25	15.0	20.0	15.0	1.0	1.0

1) <sup>45</sup>Ca lek classificatie.

2) W.B. = na wisselbadbehandeling.

3) Na 60 dagen in water van 37°C.

### 5.7. Lek

Ten gevolge van de polymerisatiekrimp van de kunststofvulmaterialen ontstaat tussen restauratie en tandstructuur een spleet. De grootte van deze spleet kan bij temperatuurschommelingen variëren ten gevolge van het verschil in thermische uitzettingscoëfficiënt tussen tandstructuur en vulmateriaal. De grootte van de spleet blijkt in hoofdzaak af te hangen van de volumetrische krimp, die tijdens de verharding optreedt. Het verschil in thermische uitzetting heeft een veel minder duidelijke invloed op de spleetbreedteverschillen tussen de diverse materialen<sup>19</sup>. De invloed van de temperatuur op de spleetbreedte en op de isotopenpenetratie wordt gewoonlijk getest door juist geëxtraheerde, gave elementen te voorzien van een klasse V-restauratie en

onder te dompelen in temperatuurbaden van afwisselend 10 en 50°C. Enkele resultaten zijn in tabel IV gegeven. Uit deze tabel blijkt dat de wisselbadbehandeling de spleetbreedte en de isotopenpenetratie doen toenemen. Lee en Swartz<sup>19</sup> konden echter geen direct verband vinden tussen deze toename en de thermische uitzettingscoëfficiënten.

De adaptatie aan de caviteitwand bleek voor Adaptic en Addent 12 beter behouden te blijven na wisselbadbehandeling dan voor Addent 35 en Dakor (fig. 7 en 8)<sup>19</sup>. Tussen de mate van isotopenlek en van adaptatie kon geen direct verband worden vastgesteld, hoewel Adaptic, dat de beste adaptatie vertoonde, ook de minste isotopenlek gaf.

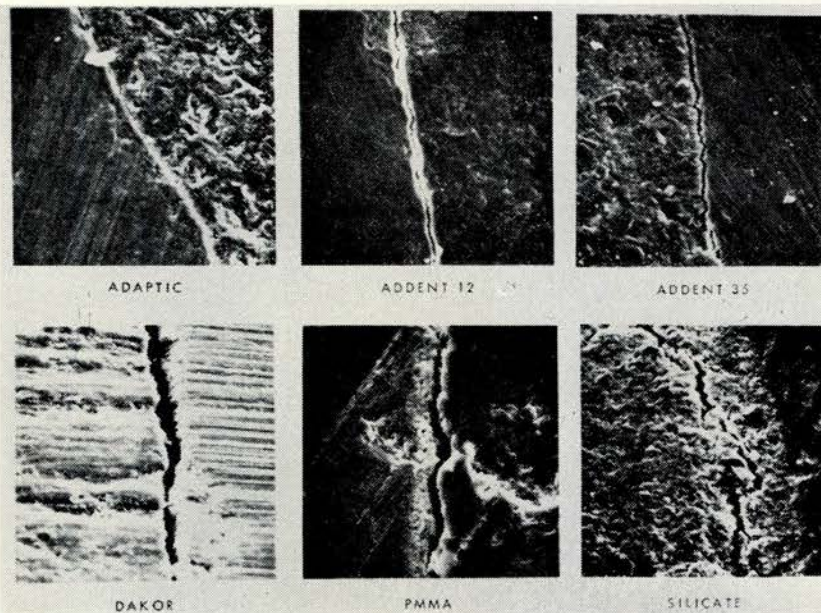


Fig. 8. Scanning electron microfoto's van restauratie/glazuur grensvlakken. Na wisselbadbehandeling (100 cycli van 4 tot 50°C)<sup>19</sup>.

### 5.8. Desintegratie

De oplosbaarheid van composieten in water is verwaarloosbaar klein en is voor Addent 35 en Adaptic het kleinst<sup>14, 18</sup>. De oplosbaarheid in organische zuren, zoals melkzuur en azijnzuur, is nog niet getest. Een zeer voorlopige en globale test van de oplosbaarheid in azijnzuur door ons uitgevoerd, geeft aan dat de oplosbaarheid gering is.

De weerstand tegen afschuring is erg groot voor de composieten; Addent 12 en Adaptic vertonen de geringste afschuring<sup>14, 17, 18</sup>. De afschuring is het grootst in het begin van de test. Dit verschijnsel is karakteristiek voor composieten die tegen een matrixstrip gepolymeriseerd zijn; het oppervlak bevat relatief veel polymeer en weinig harde deeltjes.

De schrijver is dank verschuldigd aan Prof. Dr. J. Arends en Dr. W. P. F. A. M. Omloo voor de stimulerende discussies tijdens de samenstelling van dit artikel.

#### Samenvatting:

In dit artikel wordt een overzicht gegeven van de samenstelling en eigenschappen van kunststof vulmaterialen. De samengestelde kunststof vulmaterialen blijken aanzienlijk betere mechanische eigenschappen te hebben dan de ongewapende, de polymerisatiekrimp en de thermische uitzetting zijn kleiner, zodat een betere adaptatie aan de caviteitwand verkregen kan worden, die ook beter behouden blijft. Aandacht wordt ook besteed aan de oppervlakte-eigenschappen en aan de kleurstabiliteit. De composieten hebben ruwere oppervlakken en zijn door hun hoge hardheid moeilijk af te werken.

#### Summary:

Title: Restorative resins.

A review of the composition and properties of restorative resins is given. The composite resins have much better mechanical properties than the unreinforced ones, the polymerization shrinkage and the thermal expansion are smaller. A better adaption to the cavity wall can be obtained and is better conserved. Attention is given to surface properties and color

stability. The composite resins have rougher surfaces and finishing of restorations is difficult because of the hardness of the materials.

#### Literatuur:

1. Wolcott, R. B., Paffenbarger, G. C., Schoonover, I. C. (1951): J.A.D.A. 42: 253-263.
2. Scheerer, E. W., Swartz, M. L., Norman, R. D., Phillips, R. W. (1964): J. Dent. Res. 43: 672-677.
3. Smith, D. L., Schoonover, I. C. (1953): J.A.D.A. 46: 540-544.
4. Souder, W., Paffenbarger, G. C. (1942): Physical properties of dental materials, NBS Circular C433.
5. Spreter von Kreudenstein, T. (1953): Deutsch. Zahn. Z. 8: 143.
6. Bahn, A. N., Michalsen, R. C. (1961): J. Prost. Dent. 11: 237-243.
7. Braden, M. (1964): J. Prost. Dent. 14: 307-316.
8. Vernoite Work Bench (1947): Vol 6, no. 3.
9. Bowen, R. L. (1966): Adhesive restorative dental materials II, pag. 225. U.S. publ. Health Service Publ. no. 1494.
10. Carter, J. M., Smith, D. C. (1967): J. Dent. Res. abst. 46: 1274.
11. Bowen, R. L. (1964): J.A.D.A. 69: 481-495.
12. Bowen, R. L. (1963): J.A.D.A. 66: 37-64.
13. Guide to Dental Materials and Devices (1968-1969): A.D.A. fourth ed., pag. 96.
14. Peterson, E. A., Phillips, R. W., Swartz, M. L. (1966): J.A.D.A. 73: 1324-1336.
15. Council on Dental Materials and Devices (1967): J.A.D.A. 75: 1426-1427.
16. Macchi, R. L., Craig, R. G. (1969): J.A.D.A. 78: 328-334.
17. McLean, J. W., Short, I. G. (1969): Brit. Dent. J. July 1, 9-18.
18. Lee, H. L., Swartz, M. L., Smith, F. F. (1969): J. Dent. Res. 48: 526-535.
19. Lee, H. L., Swartz, M. L. (1970): J. Dent. Res. 49: 149-158.
20. Guide to Dental Materials and Devices (1968-1969): A.D.A. fourth ed., pag. 155.
21. Peyton, F. A. (1968): Restorative dental materials. Mosby, St. Louis.
22. Godt, H. (1969): D.Z.Z. 24: 529-239.
23. Stanford, J. W., Wiegel, K. V., Paffenbarger, G. C., Sweeney, W. T. (1960): J.A.D.A. 60: 746-756.

Antillenstraat 11-13,  
Groningen.