

■ N. Ilie, K.-H. Kunzelmann, R. Hickel<sup>1</sup>

# Werkstoffkundliche Untersuchungen zu Kompositen

Ziel dieser Studie war es, acht kommerziell erhältliche Hybrid-, mikrogefüllte und Nanokomposite (Z100, Charisma, Tetric, Durafill, Enamel plus HFO, InTen-S, Palfique Estelite Low Flow und Filtek Supreme) durch Bestimmung zahlreicher physikalischer Eigenschaften zu evaluieren. Hierfür wurden Festigkeit und E-Modul im Biege-, Druck- und diametralen Zugversuch, Bruchzähigkeit sowie E-Modul, Vickershärte, prozentualer Anteil der elastischen Energie, plastische Härte und Kriechen in einem Universalhärteversuch gemessen.

Die getesteten Komposite weisen eine große Bandbreite bei den physikalisch-mechanischen Eigenschaften auf. Die untersuchten Hybridkomposite zeigten allgemein höhere Biegefestigkeiten, E-Moduli und Vickershärten als die mikrogefüllten und Nanokomposite, einzelne Materialien der drei Gruppen unterscheiden sich jedoch in vielen Eigenschaften nicht signifikant voneinander.

**Schlüsselwörter:** Komposite, mechanische Eigenschaften, Werkstoffprüfung

## 1 Einleitung

Die Weiterentwicklung der modernen Zahnrestaurationskomposite wird heute vor allem auf die Modifikation von Polymermatrix und Füllkörper fokussiert, mit dem Ziel, die Polymerisationsschrumpfung und -spannung, Abrasion und Verschleiß zu reduzieren, die Umsatzrate der Monomere, die mechanischen Eigenschaften und die Lebensdauer einer Füllung zu erhöhen, sowie eine antibakterielle bzw. antikariogene Wirkung bei gleichzeitiger Verbesserung der biologischen Verträglichkeit zu erlangen.

Die Eigenschaften der organischen Matrix der Kompositmaterialien werden von der molekularen Struktur und der Konversionsrate der Kohlenstoffdoppelbindungen der Acrylgruppen bestimmt. Für eine Lichtaushärtung liegt die Konversionsrate von Bis-GMA-Monomer (=Bisphenyl-A-Glycidyl-Methacrylat) bei 48%. Die Verwendung von Verdünnungsmitteln (= dünnflüssige Acrylate wie Triethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA) und Diethylenglycoldimethacrylat (DEGMA)), die zu einer Steigerung der Molekülbeweglichkeit führt, kann eine Erhöhung der Konversionsrate auf bis zu 70% bewirken. Dadurch nehmen die chemische Resistenz und die Festigkeit zu [3, 4, 8]. Korreliert mit der Polymerisationsschrumpfung muss ein Optimum für das Verhält-

## Investigation on material properties of resin composites.

The aim of this study was to evaluate eight commercially available hybrid, microfilled and nanofilled composites (Z100, Charisma, Tetric, Durafill, Enamel plus HFO, InTen-S, Palfique Estelite Low Flow, and Filtek Supreme) by determining numerous physical properties. Therefore, we measured the strength and modulus of elasticity in bending, compression and diametric tensile tests, fracture toughness as well as modulus of elasticity, Vickers hardness, plastic and elastic part of the indentation work, plastic hardness, and creep in a universal hardness test.

The composites evaluated exhibit a wide range regarding their physical-mechanical characteristics. In general, the hybrid composites showed higher flexural strength, modulus of elasticity and Vickers hardness than the microfilled or nanofilled composites. However, in most of the properties tested no significant differences occurred among the individual materials of one group.

**Keywords:** composite, mechanical properties, materials testing

## 1 Introduction

Nowadays, the main focus in the further development of modern filling composites is put on the modification of polymer matrix or fillers aiming at the reduction of polymerisation shrinkage and stress, abrasion, and durability, at the increase of the degree of conversion of the monomers, the mechanical properties, and the durability as well as at an antibacterial or anticariogenic effect combined with an improvement of the biocompatibility.

The molecular structure and the degree of conversion of the carbon double bonds in the acryl groups determine the features of the organic matrix of composite materials. In case of light polymerisation, the degree of conversion of Bis-GMA monomer (= bisphenyl A glycidyl methacrylate) is 48%. If solvents (= low viscous acrylates as triethylene glycol dimethacrylate, TEGDMA, and diethylene glycol dimethacrylate, DEGMA) which raise the molecular mobility are used, this might cause an increase of the degree of conversion of up to 70%. Thus, the chemical resistance and the strength raise as well [3, 4, 8]. In correlation with the polymerisation shrinkage, it is necessary to find an optimum relation of monomer to thinner. A typical composition consists of 75 mass % Bis-GMA and 25 mass % TEGDMA [5].

<sup>1</sup> Poliklinik für Zahnerhaltung und Parodontologie der Ludwig-Maximilians-Universität München (Direktor: Prof. Dr. R. Hickel)

<sup>1</sup> Division of Operative Dentistry and Periodontology of the Ludwig Maximilians University, Munich (Director: Prof. Dr. R. Hickel)

nis Monomer/Verdünnungsmittel gefunden werden. Eine typische Zusammensetzung besteht aus 75 Masse-% Bis-GMA und 25 Masse-% TEGDMA [5].

Modifizierte Bowen-Kunststoffe (hydroxylfreies Bis-GMA) mit niedrigerer Viskosität wurden entwickelt, um die Nachteile der Verdünnungsmittel zu reduzieren. Durch die Abwesenheit der OH-Gruppen wurde nicht nur die Viskosität gesenkt, sondern auch der hydrophile Charakter des ausgehärteten Kunststoffes reduziert [4].

Im Jahre 1974 entwickeln *Foster* und *Walker* ein Urethandimethacrylat (UDMA) [9]. Die Abwesenheit des Phenolringes in der Monomerkette führt zu einer höheren Flexibilität und Zähigkeit im Vergleich zu Bis-GMA. Durch künstliches Licht und Wasser hervorgerufene Photo-Oxidationsreaktionen führten zu einer Verfärbung des Materials, was den zusätzlichen Einsatz von UV-Stabilisatoren notwendig machte.

Durch die signifikant niedrigere Viskosität und dadurch die höhere Mobilität der UDMA-Monomere, wurde Bis-GMA durch UDMA in vielen kommerziellen Kompositen partial oder sogar total ersetzt. *Reed* et al. [11] zeigten, dass in Comonomer-Mischungen von Bis-GMA und UDMA, Bis-GMA eine erhöhte Reaktivität und UDMA eine höhere Konversionsrate bewirken. Die schnellste Polymerisationsrate wird durch eine äquimolekulare Mischung der beiden Monomere erreicht.

Durch den klinischen Erfolg vieler bereits existierenden Materialien wird die Bemühung für ein fundiertes Verständnis der auf Bis-GMA und UDMA basierende Materialien erhalten [12, 13]. In den letzten Jahren wurden daher mehrere Studien gestartet, um den relativen Effekt der Moleküle in verschiedenen Bis-GMA/UDMA/TEGDMA-Gemischen zu evaluieren [2, 6, 7]. So zeigten *Asmussen* und *Peutzfeldt* [2], dass bei Kompositen, die aus einem Gemisch der drei oben erwähnten Monomeren bestehen, die diametrale Zugfestigkeit mit der Erhöhung des TEGDMA- und UDMA-Anteils steigt. Die Biegefestigkeit steigt mit der Erhöhung des UDMA- und sinkt mit der Erhöhung des TEGDMA-Anteils, und das E-Modul sinkt mit dem UDMA-Gehalt und wird von den TEGDMA-Anteil nicht beeinflusst. Manche verbesserte Eigenschaft erklären die Autoren mit der Steigerung der Konversionsrate und der Flexibilität des Kunststoffes, wenn Bis-GMA durch UDMA oder TEGDMA ersetzt wird. Weiterhin wird gezeigt, dass der höchste Elastizitätsmodulus in einem Gemisch mit gleichen Anteilen von Bis-GMA und TEGDMA ohne UDMA erreicht wird, während die höchste Festigkeit in einem Gemisch von 70% UDMA – und 30% TEGDMA – erreicht wird. *Chowdhury* et al. [6, 7] zeigten, dass die Synthese von polyfunktionellen Urethanen, die mit TEGDMA gemischt werden können, im Vergleich zu Bis-GMA/TEGDMA-Gemischen, eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bewirkt. Die Erklärung dafür fanden die Autoren in einer verbesserten Vernetzung und Konversionsrate. Trotz dieser Erkenntnisse aus Laboruntersuchungen, sind bislang kaum bzw. keine signifikanten Unterschiede in dem klinischen Verhalten von Kompositen zu finden, wenn lediglich die Monomerzusammensetzung berücksichtigt wird. Daher werden signifikante Verbesserungen der Komposite in vivo vor allem durch die Entwicklung neuer Monomere erwartet. Die meisten Kunststoffe, die heute in der Zahnmedizin verwendet werden, bestehen aus einer Mischung komplexer mono- und polyfunktionaler Acrylate. Die neueren Entwicklungen suchen nach Monomeren mit einer reduzierten Polymerisationsschrumpfung, besseren mechanischen Eigenschaften und Umsatzraten, geringer Wasseraufnahme, Löslichkeit und Anfälligkeit für enzymatische Spaltung sowie verbesserten antimikrobiellen Eigenschaften.

Modified Bowen resins (hydroxy-free Bis-GMA) with low viscosity were developed to limit the disadvantages of the thinners. The lack of hydroxy groups not only lowered the viscosity but also reduced the hydrophilic character of the cured composite [4].

In 1974, *Foster* and *Walker* developed a urethane dimethacrylate (UDMA) [9]. The missing phenol ring in the monomer chain results in higher flexibility and viscosity than Bis-GMA. Photo oxidation reactions caused by artificial light and water resulted in a discolouration of the material requiring the addition of UV stabilisers.

In many commercial composites Bis-GMA was partly or completely replaced by UDMA due to the significantly lower viscosity and the thus increased mobility of the UDMA monomers. *Reed* et al [11] proved that, in comonomer mixtures of Bis-GMA and UDMA, Bis-GMA caused an increased reactivity whereas UDMA raised the degree of conversion. The use of an equimolecular mixture of these two monomers offers the fastest polymerisation rate.

Thanks to the clinical success of many existing materials, an approach has been achieved to soundly understand Bis-GMA- and UDMA-based materials [12, 13]. Therefore, several studies were initiated within the last few years in order to evaluate the relative effect of the molecules in different Bis-GMA/UDMA/TEGDMA mixtures [2, 6, 7]. *Asmussen* and *Peutzfeldt* [2] showed that, in composites out of a mixture of all three monomers mentioned above, the diametric tensile strength improves when increasing the TEGDMA and UDMA content. The tensile strength increases by extending the UDMA content and decreases by extending the TEGDMA content. If the UDMA content is reduced, the modulus of elasticity sinks as well, but it remains unaffected by changing the TEGDMA content. The authors explain that some of the improved features account for the increase of the degree of conversion and of the flexibility of the composite in cases where Bis-GMA was replaced by UDMA or TEGDMA. Furthermore, they found out that a mixture of equal parts of Bis-GMA and TEGDMA but no UDMA results in the highest modulus of elasticity while a mixture of 70% UDMA and 30% TEGDMA results in the highest strength. *Chowdhury* et al [6, 7] showed that, compared to Bis-GMA/TEGDMA-mixtures, the synthesis of polyfunctional urethanes, which might be mixed with TEGDMA, improves the mechanical features. Their explanation for this was the better netting and degree of conversion. Despite of these findings gained in lab tests, no or merely insignificant differences are known so far about the clinical behaviour of composites if considering the monomer contents only. Therefore, significant improvements of composites in vivo are especially expected from developing new monomers. Most of the currently used composites in dentistry consist of a mixture of complex monofunctional or polyfunctional acrylates. The latest researches have been searching for monomers with reduced polymerisation shrinkage, improved mechanical properties and degree of conversion, reduced water absorption, solubility, and proneness to enzymatic separation as well as improved antimicrobial features.

Using fillers allows to increase the strength, to lower the coefficient of expansion, to improve the handling features of the material, to reduce the polymerisation shrinkage, and last but not least to benefit from radiopacity. It is required that the fillers provide a good chemical resistance and that they are atoxic, colourless, and bioinert. Such materials are glasses, glass ceramics as well as some silicates.

Early composites contained E-glass fibres, SiO<sub>2</sub> glass particles, sodium carbonate, or calcium phosphate [14].

Der Einsatz von *Füllkörpern* ermöglicht die Erhöhung der Festigkeit, Herabsetzung des Ausdehnungskoeffizienten, Verbesserung der Handhabbarkeit des Materials, Verringerung der Polymerisationsschrumpfung und nicht zuletzt die Ausnutzung der Röntgenopazität. Die Füllkörper müssen eine gute chemische Beständigkeit aufweisen, nicht toxisch sein, farblos und bioinert. Als solche Materialien eignen sich Gläser, Glas-Keramiken sowie einige Silikate.

Die früheren Komposite enthielten E-Glas-Fasern, SiO<sub>2</sub>-Glaspartikel, Natriumcarbonat oder Calciumphosphat [14]. Später wurde Quarz das Material der Wahl, bedingt durch seinen mit Bowens Kunststoff (= Bis-GMA) vergleichbaren Brechungsindex und aufgrund seiner chemisch und biologisch inerten Eigenschaften. Am Anfang der 80er Jahre wurde Quarz von verbesserten Füllkörpern verdrängt. Einige dieser Materialien (vorwiegend Gläser) enthielten Schwermetalle wie Barium oder Strontium. Dadurch war es auch möglich, Defekte (Karies, Randspaltbildung) mittels Röntgenaufnahmen festzustellen. Die hydrolytische Instabilität des Barium-Glases im Mundmilieu und die mögliche Toxizität machen den Einsatz dieser Stoffe zum Problem. Daher fanden viele andere schwere Elemente Einsatz wie z.B. Zn, Zr, La, Yb. Ytterbiumtrifluoridpartikel als Füllkörper zeigen nicht nur gute Röntgenopazität, sondern auch eine langsame Abgabe von Fluoridionen [4].

Die moderne Forschung für die weitere Entwicklung der Füllkörper für Komposite umfasst ein breites Spektrum: Verstärkung durch Fasern, poröse Füllkörper und dreidimensionale Strukturen, die Einbeziehung von Füllkörpern mit anti-kariogener Wirkung, alternative Silanbehandlungen für die Steigerung der Stabilität, Nanotechnologien und modifizierte Füllkörper für eine reduzierte Schrumpfspannung. Bedeutende Modifikationen der Füllkörper, wie z. B. die Verbesserung der Polierbarkeit der Komposite durch die Generierung von kleinen Partikeln oder die Sol-Gel-Prozesse für die Herstellung kleiner Füllkörper, dominierten die Forschung der vergangenen Jahre. Modifikationen der bereits existierenden Materialsysteme führten zu der Entwicklung neuer Produktarten wie fließbare oder stopfbare Komposite. Auch vergessene Forschungsbereiche, wie z.B. die faserverstärkten Komposite, wurden neuentdeckt und erlebt, speziell als indirekte Restaurationsmaterialien in der Prothetik, eine neue Ära.

Typische Füllkörper für Komposite bestehen aus amorphem SiO<sub>2</sub> (Mikrofüller), Quarz, Bariumglas, Strontiumglas und ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Der kennzeichnende Füllergehalt für mikrogefüllte und Hybridkomposite variiert zwischen 60 Masse-% bis 88-Masse % mit einer Partikelgröße zwischen 0,05 und 20 µm [5]. Eine Studie der letzten Jahre bezüglich kommerzieller stopfbarer und fließbarer Komposite zeigt, dass der Füllkörpergehalt dieser Materialien zwischen 44% und 88% und die Partikelgröße zwischen 0,5 und 20 µm variiert [15]. Viele Komposite beinhalten zusätzlich noch Mikrofüller mit einem mittleren Durchmesser von ca. 0,4 µm. Im Allgemeinen wird, durch die Erhöhung der Füllkörpergröße eines Komposits, die Festigkeit und der Elastizitätsmodul erhöht, während die Polierbarkeit und Ästhetik abnehmen. Aus diesem Grund ist die Herstellung eines echten „Universalkomposits“ bisher nicht gelungen.

Ziel dieser Studie war es, kommerziell erhältliche Hybrid-, mikrogefüllte und Nanokomposite durch Bestimmung zahlreicher physikalischen Eigenschaften zu evaluieren und zu vergleichen.

Material	Hersteller/ Manufacturer	Chargen-Nummer/ Batch No.
Z100™	3M ESPE	2EG
Charisma®	Heraeus Kulzer	10023
Tetric®	Vivadent	C16884
Durafill	Heraeus Kulzer	121
Enamel plus HFO	GDF	2000002388
InTen-S	Vivadent	RZB 033
Palfique Estelite Low Flow	Tokuyama	506
Filtek Supreme	3M ESPE	RBX

Tabelle 1 Materialien, Hersteller und Chargen-Nummer

Table 1 Materials, manufacturers, batch numbers

Then, quartz was the means of choice due to its fracture index similar to Bowen's resin (= Bis-GMA) and to its chemically and biologically inert features. In the beginning of the 80s, improved fillers replaced the quartz. Some of these materials (mainly glasses) contained heavy metals as barium or strontium allowing to detect defects (decays, gap formation) by means of x-rays. However, the hydrolytic instability of barium glass in the oral environment and the potential toxicity of some of the contents meant a big problem. Therefore, several other heavy elements as Zn, Zr, La, Yb were used; using ytterbium trifluoride particles as fillers offered not only good radiopacity but also a slow release of fluoride ions [4].

A wide range of improvements was necessary to further develop the fillers for composites: reinforcement with fibres, porous fillers and three-dimensional structures, inclusion of fillers with anticariogenic effect, alternative silanisation to increase stability, nanotechnologies, and modified fillers to reduce the shrinkage stress. Important modifications of the fillers, e.g. improvement of the polishability of the composites by generating small particles or sol-gel processes for the manufacturing of smaller fillers, dominated the research in the last years. The modification of existing material systems resulted in the development of new product categories as flowable or condensable composites. And even forgotten fields of research as the fiber-reinforced composites were newly discovered and experienced a new era, especially as indirect restoration materials in prosthetic dentistry.

Typical fillers for composites consist of amorphous SiO<sub>2</sub> (microfiller), quartz, barium glass, strontium glass, and ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. The filler content of microfilled and hybrid composites varies between 60 mass % and 88 mass % at a particle size of 0.05 to 20 µm [5]. A recent study regarding commercial condensable and flowable composites proved that the filler content of these materials ranges from 44% up to 88%, and the particle sizes vary from 0.5 to 20 µm [15]. Many composites contain also microfillers with a mean diameter of approx. 0.4 µm. In general, the increase of the filler size of a composite increases the strength as well as the modulus of elasticity while reducing the polishability and aesthetics. Therefore, it was not possible so far to produce a real "universal composite".

The aim of this study was to evaluate and compare commercially available hybrid, microfilled or nanofilled composites by determining numerous physical properties.

Komposit	Material-Art	Zusammensetzung	
		Matrix	Füllkörper
Z100	Hybridkomposit	- aromatische DMA (Bis-GMA) - aliphatische DMA (TEGMA)	84,5 Masse-%: SiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> Größe: 0,01 - 3,50 µm
Charisma	Submikrometer-Hybridkomposit	- aromatische DMA (Bis-GMA) - aliphatische DMA (TEGMA)	78 Masse-% (64 Vol.-%): anorganischer Füller, ohne Silan: Ba-Al-Fluoridglas (0,02-2 µm); hochdisperses SiO <sub>2</sub> (0,01-0,07 µm)
Tetric	Hybridkomposit	- aromatische DMA (Bis-GMA; 8 Masse-%) - aliphatische DMA (TEGMA 3,8 Masse-%; Urethandimethacrylat 7 Masse-%)	81 Masse-%: - Ytterbiumtrifluorid (15 Masse-%) - Mischoxid, silanisiert (14,5 Masse-%) - hochdisperses SiO <sub>2</sub> , silanisiert (1 Masse-%) - Bariumglas, silanisiert (50,5 Masse-%)
Durafill	Mikrogefülltes Komposit	- aromatische DMA (Bis-GMA) - aliphatische DMA (TEGMA, UDMA)	56,0 Masse-% (40 Vol.-%): - Splitterpolymerisat SiO <sub>2</sub> -Verbindungen Größe 0,01 - 0,07 µm
Enamel plus HFO	Submikrometer-Hybridkomposit	- aromatische DMA (Bis-GMA) - aliphatische DMA (TEGMA, UDMA)	75 Masse-% (53 Vol.-%): - anorganischer Füller (0,7 µm) - Pyrogenes SiO <sub>2</sub> (0,04 µm)
InTen-S	Hybridkomposit mit Präpolymerisaten	- aromatische DMA (Bis-GMA) - aliphatische DMA (Bis-EMA) (DMA = 17,5 Masse-%)	81,9 Masse-%: - Bariumglasfüller, silanisiert (38,9 Masse-%) - Ytterbiumtrifluorid (3 Masse-%) - Copolymer (40 Masse-%)
Palfique Estelite (LF)	Submikrometer- Hybridkomposit	- Tetrafunktionelle Methacrylate	82 Masse-%: Mikrofüller (0,7 µm), runde SiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> -Füllkörper
Filtek Supreme	Nanokomposit	- aromatische DMA - aliphatische DMA (UDMA, bis-EMA)	78,5 Masse-%: - Nano-Siliciumdioxid (5-75 nm) - Cluster-SiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> ≈ 1 µm

Tabelle 2 Zusammensetzung der Materialien

Composite	Material category	Composition	
		Matrix	Fillers
Z100	hybrid composite	- aromatic DMA (Bis-GMA) - aliphatic DMA (TEGMA)	84.5 mass %: SiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> size: 0.01 - 3.50 µm
Charisma	submicrometer hybrid composite	- aromatic DMA (Bis-GMA) - aliphatic DMA (TEGMA)	78 mass % (64 volume %): anorganic fillers without silan: Ba-Al fluoride glass (0.02 - 2 µm); highly disperse SiO <sub>2</sub> (0.01 - 0.07 µm)
Tetric	hybrid composite	- aromatic DMA (Bis-GMA; 8 mass %) - aliphatic DMA (TEGMA; 3.8 mass %; Urethane dimethacrylate 7 mass %)	81 mass %: - ytterbium fluoride (15 mass %) - hybrid oxide, silanised (14.5 mass %) - highly disperse SiO <sub>2</sub> , silanised (1 mass %) - barium glass, silanised (50.5 mass %)
Durafill	microfilled composite	- aromatic DMA (Bis-GMA) - aliphatic DMA (TEGMA, UDMA)	56 mass % (40 volume %): - splinter polymer SiO <sub>2</sub> bonds size: 0.01 - 0.07 µm
Enamel plus HFO	submicrometer hybrid composite	- aromatic DMA (Bis-GMA) - aliphatic DMA (TEGMA, UDMA)	75 mass % (53 volume %): - anorganic fillers (0.7 µm) - pyrogenic SiO <sub>2</sub> (0.04 µm)
InTen-S	hybrid composite with prepolymers	- aromatic DMA (Bis-GMA) - aliphatic DMA (Bis-EMA) (DMA = 17.5 mass %)	81.9 mass %: - barium glass fillers, silanised (38.9 mass %) - ytterbium trifluoride (3 mass %) - copolymer (40 mass %)
Palfique Estelite (LF)	submicrometer hybrid composite	- tetrafunctional methacrylates	82 mass %: microfillers (0.7 µm), round SiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> filler particles
Filtek Supreme	nanofilled composite	- aromatic DMA - aliphatic DMA (UDMA, bis-EMA)	78.5 mass %: - nano silicium oxide (5 - 75 nm) - cluster SiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> ≈ 1 µm

Table 2 Composition of the materials

## 2 Material und Methode

Für die Durchführung der Experimente wurden acht kommerziell erhältliche Hybrid-, mikrogefüllte bzw. Nanokomposite selektiert. Tabelle 1 fasst die acht Materialien, sowie die Hersteller und Chargen-Nummern zusammen. Die Zusammensetzungen der untersuchten Materialien nach Herstellerangaben werden in der Tabelle 2 dargestellt. Die Auswahlkriterien der Composite orientierten sich in erster Linie an Unterschieden in der Materialherstellungstechnologie und der Zusammensetzung. Mit Z100 wurde ein Material gewählt, dass sich durch eine extrem schnelle Polymerisation und einen sehr hohen E-Modul charakterisiert. Als Submikrometer-Hybridkomposit mit klassischen Füllkörpern aus Ba-Al-F-Si-Glas wurde Charisma getestet. Tetric, ein langbewährtes Hybridkomposit, wurde als Referenz eingesetzt. Weiterhin wurden das erste kommerziell erhältliche Nanokomposit Filtek Supreme, sowie zwei Materialien, die Präpolymerisate enthalten, InTen-S und Durafill, untersucht. Bei InTen-S handelt es sich um einen Hybridkomposit, bei dem der Verbund Matrix-Präpolymerisat die Festigkeiten beeinflussen könnte, Durafill ist ein mikrogefülltes Komposit mit Präpolymerisaten auf Mikrofüllerbasis. Außerdem wurde das erste „Submikrometer-Hybridkomposit“ (=Füllkörper < 1 µm) Enamel plus HFO und ein Submikrometer-Hybridkomposit mit sphärischen Füllkörpern, Palfique Estelite Low Flow, ausgedacht.

Für die acht Composite wurden Festigkeit und E-Modul im Biege-, Druck- und diametralen Zugversuch, Bruchzähigkeit, sowie E-Modul, Vickershärte, prozentualer Anteil der elastischen Energie, plastische Härte und Kriechen in einem Universalhärteversuch bestimmt.

Die *Biegefestigkeit* wurde in einem Drei-Punkt-Biegeversuch ( $n = 8$ ) nach ISO/DIN 4049:1988 [10] bestimmt. Die dazu verwendeten stäbchenförmigen Proben ( $L = 16$  mm,  $B = 2$  mm,  $H = 2$  mm) wurden in einer Matrice aus rostfreiem Stahl hergestellt. Das Material wurde zwischen zwei parallelen Glasplatten gepresst, die durch einen Streifen transparenter Folie (US-120 KE, Frasco, Tettang) isoliert waren. Die Polymerisation erfolgte in einem Lichtofen (Dentacolor XS, Kulzer, Wehrheim) und nicht durch eine überlappende Polymerisation mit konventionellen Lichtgeräten. Dadurch soll ein gleichzeitiges und homogenes Aushärten der gesamten Oberfläche gewährleistet sein.

Die Proben wurden auf beiden Seiten je 40 s polymerisiert und anschließend mit Schleifpapier der Körnung P4000 (FEPA) geschliffen, um überschüssiges Material und Kantendefekte zu eliminieren. Nach 24 h Lagerung in destilliertem Wasser bei 37 °C wurden die Proben in einer Universalprüfmaschine (MCE 2000ST, quick test Prüfpartner GmbH, Langenfeld, Deutschland) in einem Drei-Punkt-Biegeversuch mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit von 0,5 mm/min bis zum Bruch belastet. Auch während der Prüfung lagen die Proben im destillierten Wasser bei Raumtemperatur. Aus der Steigung der Kurven  $F = f(\Delta l)$  (Belastungskraft als Funktion der Längenänderung) wurde, im linearen Bereich unter Berücksichtigung der Zusammenhänge von Festigkeit und Dehnung im Drei-Punkt-Biegeversuch, der E-Modul bestimmt. Da das Diagramm Kraft als Funktion der Dehnung für Composite, bedingt durch die Kunststoffmatrix, nur näherungsweise linear ist, wurde mit Hilfe eines speziell dafür entwickelten Programms (fit, Gloger, Weilheim), unter Berücksichtigung des visko-elastischen Verhaltens der Materialien (Maxwell-Modell), der *E-Modul* erneut bestimmt.

Für die Bestimmung der *Druckfestigkeit* und des *E-Moduls im Druckversuch* wurden in einer Teflonform zylindrische Probekörper (8 mm Höhe und 4 mm Durchmesser) nach analoger Methode hergestellt und gelagert. Die Proben wurden zwischen

## 2 Materials and methods

For this study, eight commercially available hybrid, microfilled and nanofilled composites were selected. In table 1 all eight materials as well as the names of the manufacturers and the batch numbers are listed. Table 2 shows the compositions of the materials chosen according to the manufacturer's information. The main criteria for selecting these composites were the different production technologies and the different compositions. Z100 distinguishes by an extremely short polymerisation time and a superior modulus of elasticity. As submicrometer hybrid composite with classical fillers out of Ba-Al-F-Si glass we chose Charisma. The well-tried Tetric material with long-term experience served as reference for hybrid composites. Furthermore, we evaluated Filtek Supreme, the first nanocomposite, as well as two materials with pre-polymerised fillers, InTen-S and Durafill. InTen-S is a hybrid composite where the matrix/prepolymers compound eventually influences the strength. Durafill is a microfilled composite with prepolymers on microfiller basis. In addition, the first submicrometer hybrid composite (= fillers that are smaller than 1 µm), Enamel plus HFO, and a submicrometer hybrid composite with spherical fillers, Palfique Estelite Low Flow, were chosen.

The following mechanical properties were determined of all eight composites: strength and modulus of elasticity in bending, compression and diametric tensile tests, fracture toughness as well as modulus of elasticity, Vickers hardness, plastic and elastic part of the indentation work, plastic hardness, and creep in a universal hardness test.

The bending strength was determined in a three-point bending test ( $n=8$ ) according to ISO/DIN 4049:1988 [10]. For this purpose, we used a steel mold to make bar-shaped specimens (length = 16 mm, width = 2 mm, height = 2 mm). The material was pressed between two parallel glass plates isolated by a strip out of transparent foil (US-120 KE, Frasco, Tettang/Germany). In order to ensure that the complete surface cures simultaneously and homogeneously, the materials were polymerised in a light-curing oven (Dentacolor XS, Kulzer, Wehrheim/Germany) and not by overlapping polymerisation with a conventional light-curing unit.

Both sides of the specimens were polymerised for 40 s each and then ground with grinding paper of grain P4000 (FEPA) to remove excess material and edge defects. After storage for 24 h in distilled water at 37 °C, the specimens were loaded into a universal testing machine (MCE 2000ST, quick test Prüfpartner GmbH, Langenfeld/Germany) for a three-point bending test with a crosshead speed of 0.5 mm/min until they fractured. Even during the test, the specimens lay in distilled water at room temperature. The modulus of elasticity was determined  $F = f(\Delta l)$  from the slope of the linear part of the force-deflection diagram. Since for composites the diagram „force-deflection as function of the extension“ is not completely linear due to the plastic matrix, the modulus of elasticity was determined again by means of a specially developed programme (fit, Gloger, Weilheim/Germany) under consideration of the visco-elastic behaviour of the materials (Maxwell model).

According to an analogous method, for assessing the compressive strength and compressive modulus cylindrical specimens (height = 8 mm, diameter = 4 mm) were made and stored in a teflon mold. The specimens were placed between two parallel slabs of the universal testing unit and loaded with axial force at constant crosshead speed of 0.5 mm/min until they fractured.

zwei parallelen Platten der Universalprüfmaschine gesetzt und mit einer axialen Kraft bei einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit von 0,5 mm/min bis zum Bruch belastet.

Die *diametrale Zugfestigkeit* und der *E-Modul* wurde nach analoger Methode auf Probekörper mit einer Höhe von 3 Millimeter und ein Durchmesser von 6 Millimeter bestimmt.

Die Messung der *Bruchzähigkeit* ( $K_{IC}$ ) wurde gemäß der Standardnorm ASTM (ASTM E399-83) im Single-Edge-Notched-Bend-Test durchgeführt. Die Probengeometrie, Herstellung und Lagerung waren identisch dem Biegeversuch. Vor der Belastung wurde mit Hilfe einer Bandsäge (Proxxon MBS 220/E) eine Kerbe in den Proben eingebracht, wobei ein spezialgefertigtes Diamantsägeblatt verwendet wurde, um eine konstante Kerbgeometrie mit einer Breite zwischen 300  $\mu\text{m}$ –400  $\mu\text{m}$  zu gewährleisten.

Weitere mechanische Eigenschaften wurden in einem *Universalhärtemessverfahren* (Fischerscope H100C, Fischer, Sindelfingen) bestimmt. Hierfür wurden der E-Modul, die Vickershärte und das Verhältnis der elastischen Eindringarbeit des Indentors zur totalen aufgetragenen Arbeit ( $W_e/W_{tot}$ ) bestimmt. Die zu diesem Zweck hergestellten Probekörper (10 mm Durchmesser und 2 mm Dicke) wurden, wie alle anderen Proben zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften, in einem Lichtofen (Dentacolor XS, Kulzer, Wehrheim) polymerisiert, anschließend für 24 Stunden in destilliertem Wasser bei 37 °C gelagert und vor der Messung mit Schleifpapier der Körnung P4000 (FEPA) beschliffen und mit Diamantspray (DP-Spray, Struers, 1  $\mu\text{m}$ ) poliert.

Das in dieser Studie angewandte Messsystem (Fischerscope H100C, Fischer, Sindelfingen) ist für die Messung der Universalhärte gemäß DIN 50 359, Entwurf DIN 55 676 und Technical Report ISO TR 14 577 konzipiert. Hierfür wurden Kraft/Eindringtiefe-Wertepaare registriert und neben dem Härtewert weitere Informationen wie Elastizitätsmodul, plastische Härte, Anteil der plastischen und elastischen Verformung, Kriechen, plastische Universalhärte gewonnen.

Ein Eindringkörper aus Diamant in Form einer geraden Pyramide mit quadratischer Grundfläche und mit einem Winkel  $\alpha = 136^\circ$  zwischen gegenüberliegenden Flächen (Vickerspyramide) wurde in die Oberfläche einer Probe eingedrückt. Während des Prüfvorganges wurden die Prüfkraft  $F$  und die Eindringtiefe  $h$  sowohl bei Prüfkraftzunahme als auch -rücknahme gemessen. Da die Geometrie des Vickersdiamanten bekannt ist, konnte aus der Eindringtiefe der Universalhärte  $HU = F/A$  ( $A$  = Oberfläche des Eindrucks) berechnet werden. Durch eine große Reihe von Messungen verschiedener Materialien konnte der Gerätehersteller einen genauen Zusammenhang zwischen der Universal- und Vickershärte in der Software zu Verfügung stellen, was eine Umrechnung erlaubt. Die Messung erfolgte durch eine kontinuierliche Steigerung der Prüfkraft zwischen 0 mN und 500 mN, wobei gleichzeitig die Eindringtiefe des Vickersdiamanten gemessen wurde. Aus der Steigung der Tangente an die Entlastungskurve bei  $F = F_{max}$  wurde der elastische Eindringmodul bestimmt, der mit dem Elastizitätsmodul des Probenwerkstoffes verglichen werden kann. Die Prüfkraft wurde über eine Zeitspanne von 5 s konstant gehalten und die bei konstanter Prüfkraft veränderliche Eindringtiefe in Abhängigkeit von der Haltezeit der Prüfkraft gemessen (Kriechen).

Die beim Eindringen der Diamantpyramide aufgewendete mechanische Arbeit  $W_{total}$  wird nur teilweise als plastische Deformationsarbeit  $W_{plastisch}$  verbraucht. Der Rest wird bei Rücknahme der Prüfkraft als Arbeit der elastischen Rückverformung  $W_{elastisch}$  wieder freigesetzt. Aus der gemessenen Abhängigkeit der Prüfkraft ( $F$ ) und Eindringtiefe ( $h$ ) und entsprechend der Definition der mechanischen Arbeit  $W = \int Fdh$  wurde der plastische und elastische Anteil der Eindringarbeit berechnet.

The *diametric tensile strength* and the *modulus of elasticity* were determined at specimens of a height of 3 mm and a diameter of 3 mm.

According to the ASTM standard (ASTM E399-83), the *fracture toughness* ( $K_{IC}$ ) was measured in a single edge-notch bending test with geometry of the specimens, manufacturing process, and storage identical to the bending test. Before applying load, a notch was cut into the specimens by means of a band saw (Proxxon MBS 220/E) using a custom-made diamond saw blade to ensure a constant geometry of the notch with a width between 300–400  $\mu\text{m}$ .

Further mechanical properties were evaluated by a *universal hardness measuring method* (Fischerscope H100C, Fischer, Sindelfingen/Germany). Therefore, we determined the modulus of elasticity, the Vickers hardness, and the relation of the elastic indentation work of the indenter to the total work applied ( $W_e/W_{tot}$ ). As all other specimens mentioned in this study, the specimens made for this purpose (diameter = 10 mm, thickness = 2 mm) were polymerised in a light-curing oven (Dentacolor XS, Kulzer, Wehrheim/Germany), then stored for 24 hours in distilled water at 37 °C, ground with grinding paper of grain P4000 (FEPA), and polished with diamond spray (DP-Spray, Struers, 1  $\mu\text{m}$ ) prior to the measurement.

The measuring system used for this study (Fischerscope H100C, Fischer, Sindelfingen/Germany) is designed to measure the universal hardness according to DIN 50 359, draft DIN 55 676, and Technical Report ISO TR 14 577 by documenting value pairs of load and indentation depth. Besides the hardness value, further data as modulus of elasticity, plastic hardness, plastic and elastic part of the indentation work, creep, and plastic universal hardness were measured.

A diamond indenter in form of a right pyramid with a square base and an angle  $\alpha = 136^\circ$  between the opposite faces of the vertex (Vickers pyramid) was pressed into the surface of each specimen. During the testing procedure, the test load  $F$  and the indentation depth  $h$  as well as the increase and relief of the test load were measured. Due to the known geometry of the Vickers diamond, it is possible to calculate the universal hardness  $HU = F/A$  ( $A$  = surface of the indentation) with help of the indentation depth. From a multiplicity of measurements stored in a database supplied by the manufacture, a conversion factor between universal hardness and Vickers hardness was calculated and implemented into the software, so that the measurements results were indicated in the more familiar Vickers hardness units. During the measurement, the test load was continuously increased from 0 mN to 500 mN, and at the same time the indentation depth of the Vickers diamond was measured. The elastic indentation modulus, which matches the modulus of elasticity of the according material, was determined from the slope of the tangent of indentation depth-curve at force at  $F = F_{max}$ . While constantly holding the test load for 5 s, the changing indentation depth at constant test load was measured (creep).

The mechanical work  $W_{total}$  applied during the indentation of the diamond pyramid is partly consumed as plastic deformation work  $W_{plastic}$ . Residual work is released as elastic reformation work  $W_{elastic}$  when relieving the test load. Thus, the plastic and elastic parts of the indentation work were calculated out of the dependence of the test load measured ( $F$ ) and the indentation depth ( $h$ ) as well as in accordance with the definition of the mechanical work  $W = \int Fdh$ .

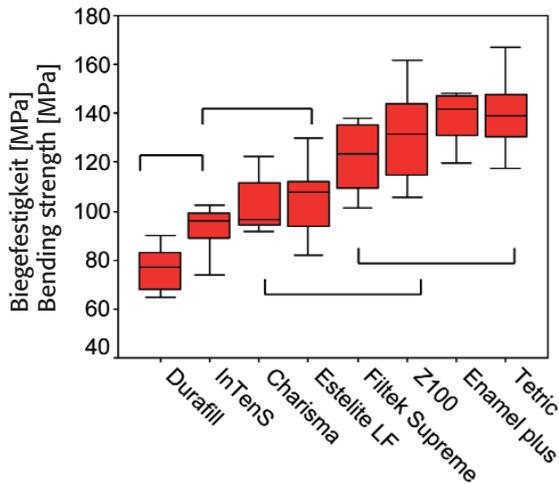


Abbildung 1 Biegefestigkeit

Figure 1 Bending strength

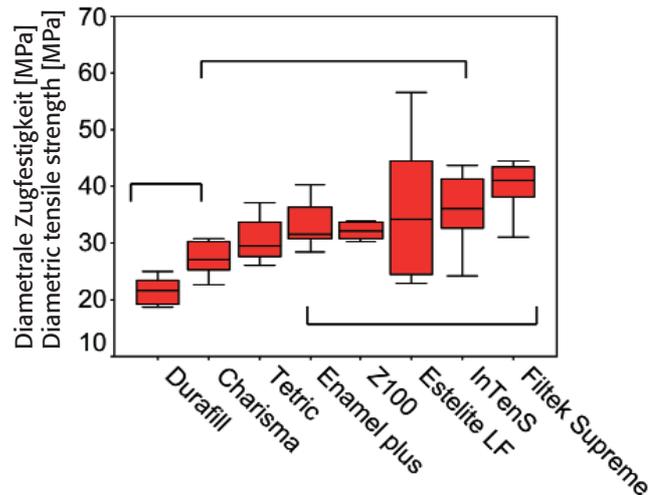


Abbildung 2 Diametrale Zugfestigkeit

Figure 2 Diametric tensile strength

### 3 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Drei-Punkt-Biegefestigkeit sind in Abbildung 1 dargestellt. Im Ranking der Mittelwerte der Biegefestigkeit hat das Material Tetric mit 139,9 MPa den höchsten Wert erreicht, während Durafill mit 76,4 MPa eine um etwa die Hälfte geringere und auch die niedrigste Festigkeit der Serie zeigte. Eine einfaktorielles Varianzanalyse zur Überprüfung der Unterschiede zwischen den getesteten Materialien ergab mit Hilfe des Tukey-post-hoc-Testes ( $\alpha = 0,05$ ) vier eindeutig zu trennende homogene Untergruppen. Dabei zeigt sich, dass die Materialien Tetric, Enamel plus, Z100 und Filtek Supreme die höchsten Mittelwerte der Biegefestigkeiten aufweisen und sich nicht signifikant voneinander unterscheiden. Die weiteren homogenen Untergruppen werden in den Diagrammen gekennzeichnet.

Die Mittelwerte der *diametralen Zugfestigkeit* variieren zwischen 21,5 MPa für Durafill und 41,8 MPa für Filtek Supreme und werden in der Abbildung 2 dargestellt.

Abbildung 3 fasst die Ergebnisse der *Druckfestigkeit* zusammen. Die Rangordnung der Materialien ist in diesem Fall, verglichen mit der diametralen Zugfestigkeit, fast umgekehrt. So erreicht das Material Durafill mit 289,8 MPa in diesem Fall die maximale Druckfestigkeit, während Filtek Supreme mit 103,7 MPa eine um fast ein Drittel geringere Druckfestigkeit und damit auch die niedrigste der Serie aufweist.

Eine nichtparametrische Kendall-tau-b-Korrelationsanalyse der Festigkeiten gemessen in den drei Belastungsarten ergibt, dass zwischen der Biege- und Druckfestigkeit keine Korrelation existiert, die Biege- und diametrale Zugfestigkeit korrelieren nur schwach miteinander. Zwischen Druckfestigkeit und diametraler Zugfestigkeit ist jedoch die Korrelation auf dem Niveau von 0,01 zweiseitig signifikant.

Für die Auswertung der Festigkeitsmesswerte wurde zusätzlich eine Weibull-Statistik verwendet. Tabelle 3 fasst die Weibullparameter  $m, \sigma_0$ , und die Korrelation der Geraden  $R^2$  für die untersuchten Materialien im Biege-, diametralen Zug- und Druckversuch zusammen.

Die Weibullparameter variieren im Biegeversuch zwischen 7,7 für Z100 und 15,6 für Enamel plus. Bezogen auf den Weibullparameter im Biegeversuch, erweist sich daher Enamel plus als das zuverlässigste Material der Serie. Generell schlechtere Weibullparameter wurden im diametralen Zugversuch erreicht (3,4 Estelite – 10,7 Charisma). Mit ei-

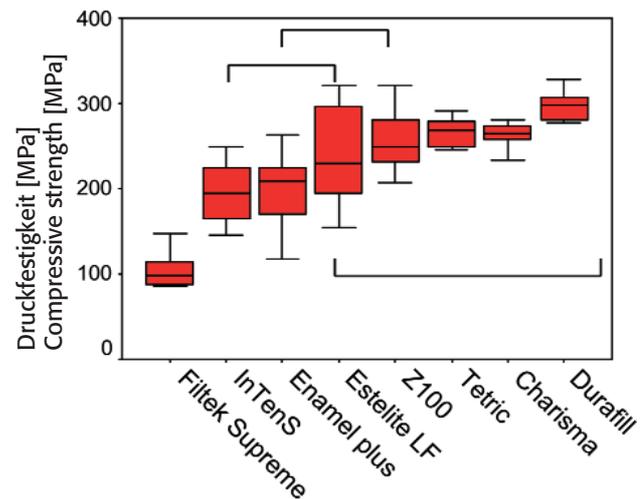


Abbildung 3 Druckfestigkeit

Figure 3 Compressive strength

### 3 Results

Figure 1 shows the results of the three-point *bending strength*. In the ranking of the mean values of bending strength, Tetric reached the highest value of 139.9 MPa while with 76.4 MPa Durafill's value was only half thereof. The latter value is also the lowest strength of the series. By means of the Tukey post-hoc test, the single-variant analysis to evaluate the differences between the materials tested found four clearly separate, homogeneous subgroups. This also proves that the materials Tetric, Enamel plus, Z100, and Filtek Supreme offer the highest means of tensile strength without significant differences among these four materials. The other homogeneous subgroups are visible in the diagrams.

The means of the diametric tensile strength vary between 21.5 MPa (Durafill) and 41.8 MPa (Filtek Supreme), see figure 2.

Figure 3 comprises the results of the compressive strength. Compared to the diametric tensile strength, the materials rank almost in opposite order. In this case, Durafill achieved the highest result, i.e. a compressive strength of 289.8 MPa, while the result of Filtek Supreme was as low as

	Biegev./Bending test				diametraler Zugv./ Diametric tensile test				Druckv./Compression test			
	$\sigma$	m	$\sigma_0$	R <sup>2</sup>	$\sigma$	m	$\sigma_0$	R <sup>2</sup>	$\sigma$	m	$\sigma_0$	R <sup>2</sup>
Z100	125,3	7,7	139,1	0,93	33,5	7,0	36,0	0,56	256,6	8,4	271,5	0,93
Charisma	102,4	10,0	107,6	0,75	27,3	10,7	28,6	0,96	263,3	19,9	270,1	0,96
Tetric	139,9	11,1	146,2	0,94	30,6	9,2	32,3	0,88	261,2	10,3	273,9	0,94
Durafill	76,4	9,6	80,3	0,92	21,5	10,4	22,5	0,91	289,8	9,2	305,5	0,89
Enamel plus	138,4	15,6	142,9	0,96	33,2	9,5	35,0	0,84	199,1	4,8	217,5	0,97
InTen-S	93,1	9,5	97,6	0,91	35,9	9,9	38,6	0,98	195,3	6,7	210,2	0,95
Estelite (LF)	105,1	7,8	108,2	0,92	35,8	3,4	40,0	0,89	239,2	4,5	262,1	0,96
Filtek Supreme	122,1	9,7	128,3	0,94	41,8	6,3	44,9	0,87	103,7	5,6	112,4	0,75
Kompomere/Compomers (n=9)	$\sigma = 94,2$ (32,0)				$\sigma = 33,2$ (9,5)				$\sigma = 217$ (52,2)			
GIZ/GIC (n=9)	$\sigma = 31,8$ (19,3)				$\sigma = 13,1$ (6,6)				$\sigma = 84,4$ (31,3)			
Hybridkomposite/ Hybrid composites (n=27)	$\sigma = 124,0$ (22,2)				$\sigma = 31,4$ (7,0)				$\sigma = 225,7$ (67,6)			
Mikrogefüllte Komposite/ Microfilled composites (n=3)	$\sigma = 75,6$ (11,8)				$\sigma = 23,0$ (2,7)				$\sigma = 258,5$ (37,2)			
Stopfbare Komposite/ Condensable composites (n=9)	$\sigma = 108,8$ (28,9)				$\sigma = 34,1$ (8,2)				$\sigma = 217,0$ (69,4)			

**Tabelle 3** Festigkeit  $\sigma$  (Mittelwert), Weibullparameter m,  $\sigma_0$ , und Korrelation der Geraden R<sup>2</sup> für den Biege-, diametralen Zug- und Druckversuch. Als Referenzwerte werden zusätzlich die Mittelwerte der Materialklassen: Kompomere, Glasionomerezemente (GIZ), Hybrid-, mikrogefüllte und stopfbare („packable“) Komposite angegeben (Datenbank der Poliklinik für Zahnerhaltung und Parodontologie der Ludwig-Maximilians-Universität München).

**Table 3** Strength  $\sigma$  (mean), Weibull parameter m,  $\sigma_0$ , and correlation of the straight line R<sup>2</sup> for the bending, diametric tensile and compression test. In addition, the means of all material categories - compomers, glass ionomer cements (GIC), hybrid, microfilled and condensable (or „packable“) composites - are determined as references (data base of the Division of Restorative Dentistry and Periodontology at the Ludwig Maximilians University in Munich/Germany).

nem Weibullmodul von 19,9 zeigt sich Charisma besonders zuverlässig unter Druckbelastung, während Estelite (LF) nur einen Weibullmodul von 4,5 erreichen kann.

In jeder der drei Belastungsarten wurden, zusätzlich zur Festigkeit, die *Elastizitätsmoduli* bestimmt. In Ergänzung dazu wurde der Elastizitätsmodul in einem Universalhärteprüfverfahren gemessen. Weitere Parameter aus dem Universalhärteversuch, die Vickershärte, den Anteil der elastischen Energie, die plastische Härte und das Kriechen bei 500 mN werden angegeben (Tabelle 4 und 5). Die Ergebnisse der einfaktoriellen Varianzanalyse zur Überprüfung der Unterschiede zwischen den getesteten Materialien mit Hilfe des Tukey-post-hoc-Testes ( $\alpha = 0,05$ ) werden in den Tabellen mit hochgestellten Buchstaben nach den Mittelwert der jeweiligen gemessenen Eigenschaft angegeben.

Eine nichtparametrische Kendall-tau-b-Korrelationsanalyse der E-Moduli und Festigkeiten gemessen in den drei Belastungsarten ergibt, dass zwischen dem E-Modul und der Festigkeit gemessen in einem Druck- bzw. diametralen Zugversuch keine Korrelation existiert, während im Biegeversuch zwischen E-Modul und Festigkeit die Korrelation auf dem Niveau von 0,01 zweiseitig signifikant ist. Mit Ausnahme des E-Moduls gemessen im diametralen Zugversuch, existieren zwischen den E-Moduli gemessen in den restlichen drei Belastungsarten signifikante Korrelationen.

Mit 11,3 GPa weist Z100 den höchsten E-Modulwert im Biegeversuch auf. Das Komposit Estelite (LF) zeigt mit 2,3 GPa lediglich ein Fünftel des maximalen E-Moduls der Serie. Die E-Moduli der Komposite im diametralen Zugversuch sind entsprechend der Belastungsart deutlich niedriger und variieren zwischen 0,3 GPa für Tetric und 1,0 GPa für InTen-S. Im Druckversuch erreicht Z100 mit 8,5 GPa den höchsten Wert, während Durafill mit 2,3 GPa den niedrigsten Wert der Serie zeigt. Die Extreme für den E-Modul, gemessen im Uni-

103.7 MPa which is approximately one third thereof and, thus, the lowest result of this series.

A nonparametric Kendall tau-b correlation analysis of the strengths measured in all three kinds of load shows that no correlation exists between bending and compressive strength; the bending and diametric tensile strength correlate only slightly. However, the correlation between the compressive strength and the diametric tensile strength at a level of 0.01 is bilaterally significant.

The use of an additional Weibull statistic allows the assessment of the measuring values. Table 3 summarises the Weibull parameters m,  $\sigma_0$ , and the correlation of the straight line R<sup>2</sup> of the materials measured in a bending, diametric tensile and compression test.

In the bending test, the Weibull parameters varied between 7.7 (Z100) and 15.6 (Enamel plus). Therefore, regarding the Weibull parameter of the bending test, Enamel plus seems to be the most reliable material of this series. The diametric tensile test delivered generally worse Weibull parameters (Estelite with 3.4 - Charisma with 10.7). With a Weibull modulus of 19.9, Charisma proved superior reliability under compressive load whereas Estelite (LF) achieved a Weibull modulus of 4.5 only.

In any of the three kinds of load, besides the strength also the moduli of elasticity were determined, and in addition to this, the modulus of elasticity was measured in a universal hardness test method. Further parameters gained from the universal hardness test as Vickers hardness, plastic and elastic part of the indentation work, plastic hardness, and creep at 500 mN are indicated as well (tables 4 and 5). In the tables, superscript letters after the mean value of the according characteristic measured indicate the results of the single-variant analysis to evaluate the differences between the materials tested by means of the Tukey post-hoc test ( $\alpha = 0.05$ ).

	E-Biegev./ e-mod. in bending		E-diamet. Zugv./ e-mod. in diametric tension	E-Druckv./ e-mod. in compression	E-Universal- härteprüf./ e-mod. in universal hardness
	Visko-elast./ visco-elast.	linear/ linear			
Z100	11,3 <sup>f</sup> (0,5)	10,4 <sup>f</sup> (0,9)	0,8 <sup>c,d</sup> (0,1)	8,5 <sup>e</sup> (0,6)	15,8 <sup>d</sup> (1,1)
Charisma	7,1 <sup>c</sup> (0,5)	6,3 <sup>d</sup> (0,5)	0,8 <sup>c,d</sup> (0,1)	4,7 <sup>c</sup> (0,5)	9,5 <sup>b</sup> (0,3)
Tetric	9,9 <sup>e</sup> (0,7)	8,0 <sup>e</sup> (0,7)	0,3 <sup>a</sup> (0,01)	6,3 <sup>d</sup> (0,5)	11,7 <sup>c</sup> (1,7)
Durafill	3,0 <sup>a</sup> (0,2)	2,4 <sup>a</sup> (0,2)	0,5 <sup>a,b</sup> (0,2)	2,3 <sup>a</sup> (0,1)	3,8 <sup>a</sup> (0,3)
Enamel plus	8,5 <sup>d</sup> (1,7)	6,6 <sup>d</sup> (0,9)	0,8 <sup>c,d</sup> (0,1)	5,1 <sup>c</sup> (0,7)	11,6 <sup>c</sup> (1,5)
InTen-S	5,5 <sup>b</sup> (1,9)	5,3 <sup>c</sup> (0,6)	1,0 <sup>d</sup> (0,2)	2,9 <sup>a,b</sup> (1,8)	10,5 <sup>b,c</sup> (0,7)
Estelite (LF)	2,3 <sup>a</sup> (0,3)	1,6 <sup>a</sup> (0,2)	0,6 <sup>b,c</sup> (0,1)	4,7 <sup>c</sup> (0,7)	4,3 <sup>a</sup> (0,9)
Filtek Supreme	5,2 <sup>b</sup> (0,5)	4,4 <sup>b</sup> (0,3)	0,7 <sup>b,c</sup> (0,3)	4,0 <sup>b,c</sup> (1,0)	10,0 <sup>b</sup> (2,2)

Tabelle 4 E-Moduli in GPa gemessen in einem Biege-, diametralen Zug-, Druck- und Universalhärteprüfversuch (Mittelwert; Standardabweichung in Klammern; homogene Untergruppen sind mit Buchstaben gekennzeichnet)

Table 4 Moduli of elasticity in GPa, measured in a bending, diametric tensile, compression and universal hardness test (mean value, standard deviation in brackets; superscript letters mark the homogeneous subgroups)

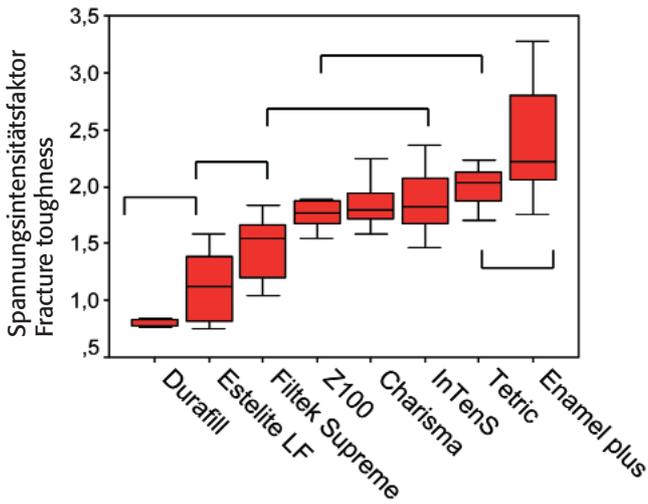


Abbildung 4 Spannungsintensitätsfaktor K<sub>1c</sub> [MPa√m]

Figure 4 Fracture toughness K<sub>1c</sub> [MPa√m]

versalhärteversuch, sind identisch mit dem Druckversuch. So erreicht Z100 mit 15,8 GPa den maximalen Wert und Durafill mit 3,8 GPa das Minimum der Kompositserie.

Für die Vickershärte, gemessen im Universalhärteversuch, variieren die ermittelten Werte zwischen 102,7 für Z100 und 21,6 für Estelite (LF), unter Bildung von 5 homogenen Untergruppen. Mit Ausnahme des E-Moduls im diametralen Zugversuch, zeigt die Vickershärte eine sehr gute Korrelation mit allen anderen E-Moduli und der Biegefestigkeit, sowie eine schwache Korrelation mit der diametralen Zugfestigkeit. Zwischen Vickershärte und Druckfestigkeit bzw.  $W_e/W_{tot}$  konnte keine Korrelation nachgewiesen werden.

	HV/ Vickers hardness	$W_e/W_{tot}$ [%]	H <sub>plastisch</sub> / plastic hard- ness [MPa]	Kriechen bei/ creep at 500 mN [%]
Z100	102,7 <sup>e</sup> (2,5)	47,9 <sup>b,c</sup> (1,5)	1132,7 <sup>e</sup> (27,8)	3,3 <sup>a</sup> (0,01)
Charisma	49,7 <sup>b</sup> (3,1)	43,1 <sup>a</sup> (1,1)	547,7 <sup>b</sup> (33,8)	4,3 <sup>c</sup> (0,2)
Tetric	59,4 <sup>c</sup> (3,5)	41,6 <sup>a</sup> (3,4)	654,2 <sup>c</sup> (38,7)	4,5 <sup>d</sup> (0,1)
Durafill	25,5 <sup>a</sup> (2,3)	54,3 <sup>d</sup> (1,1)	280,1 <sup>a</sup> (25,5)	4,5 <sup>d</sup> (0,1)
Enamel plus	68,1 <sup>d</sup> (6,0)	46,5 <sup>b</sup> (2,5)	750,1 <sup>d</sup> (65,0)	4,1 <sup>b</sup> (0,1)
InTen-S	53,2 <sup>b</sup> (6,2)	42,5 <sup>a</sup> (2,2)	586,0 <sup>b</sup> (70,0)	4,1 <sup>b</sup> (0,2)
Estelite (LV)	21,6 <sup>a</sup> (5,4)	41,4 <sup>a</sup> (2,3)	238,1 <sup>a</sup> (59,7)	5,3 <sup>e</sup> (0,2)
Filtek Supreme	61,2 <sup>d</sup> (3,8)	49,4 <sup>c</sup> (5,1)	728,8 <sup>d</sup> (41,5)	4,0 <sup>b</sup> (0,2)

Tabelle 5 Universalhärteversuch: Vickershärte HV, prozentualer Anteil der elastischen Energie  $W_e/W_{tot}$ , plastische Härte und Kriechen (Mittelwert; Standardabweichung in Klammern; homogene Untergruppen mit Buchstaben gekennzeichnet)

Table 5 Universal hardness test: Vickers hardness, part of the elastic energy  $W_e/W_{tot}$  in percent, plastic hardness, and creep (mean value, standard deviation in brackets; superscript letters mark the homogeneous subgroups)

A non-parametric Kendall tau-b correlation analysis of the moduli of elasticity and the strengths measured in all three kinds of load show that no correlation exists between the modulus of elasticity and the strength measured in a compression or diametric tensile test whereas in the bending test the correlation at a level of 0.01 between modulus of elasticity and strength is bilaterally significant. Except for the modulus of elasticity measured in the diametric tensile test, the moduli of elasticity measured in the other tests correlate significantly with each other.

With a value of 11.3 GPa, Z100 offers the highest modulus of elasticity in the bending test. The composite Estelite (LF) has only one fifth of the maximum modulus of elasticity of this series, namely 2.3 GPa. According to the kind of load applied in the diametric tensile test, the moduli of elasticity of the composites are significantly lower here and vary between 0.3 GPa (Tetric) and 1.0 GPa (InTen-S). In the compression test, Z100 achieves the highest value with 8.5 GPa, and Durafill showed with 2.3 GPa the lowest value of this series. The extremes of the moduli of elasticity measured in the universal hardness test match those of the compression test. Thus, Z100 achieves the maximum value of 15.8 GPa while with 3.8 GPa Durafill achieves the minimum value.

The values of the Vickers hardness measured in the universal hardness test vary between 102.7 (Z100) and 21.6 (Estelite LF) building 5 homogeneous subgroups. Except for the modulus of elasticity in the diametric tensile test, the Vickers hardness offers a very good correlation with all other moduli of elasticity and the bending strength but a slight correlation regarding the diametric tensile strength. No correlation was found between Vickers hardness and compressive strength or  $W_e/W_{tot}$ .

Der prozentuelle Anteil der elastischen Energie gemessen im Universalhärteversuch variiert zwischen 54,3% für Durafill und 41,4 % für Estelite (LF).

Als Maß für das *Kriechen* eines Werkstoffes wird weiterhin die relative Eindringstiefenänderung bei einer für 5 Sekunden konstant gehaltenen Prüfkraft von 500 mN angegeben. Z100 zeigt auch in diesem Fall mit 3,3 % relativer Eindringstiefenänderung eine hervorragende Stabilität unter Belastung. Das andere Extrem bildet mit 5,3% Estelite. Beide Materialien unterscheiden sich signifikant sowohl voneinander als auch von den restlichen untersuchten Materialien.

Die Ergebnisse der *Bruchzähigkeitsmessungen*, steigend angeordnet in Abhängigkeit der Höhe der Mittelwerte, werden in Abbildung 4 dargestellt. Die Bruchzähigkeit der untersuchten Komposite bewegt sich in dem Intervall 0,8 – 2,4 MPa $\sqrt{m}$ , mit Durafill und Enamel plus HFO als Extreme. Die Materialien bilden bezüglich der Bruchzähigkeit wie in der Graphik eingezeichnet fünf homogene Untergruppen. Eine hoch signifikante Korrelation zwischen Bruchzähigkeit und E-Modul bzw. Festigkeit im Biegeversuch, sowie E-Modul im Druck und Universalhärteversuch und  $W_e/W_{tot}$  wird festgestellt. Zwischen Bruchzähigkeit und Vickershärte ist die Korrelation jedoch nur moderat.

#### 4 Diskussion

Die acht untersuchten Komposite zeigen in den zwölf gemessenen Eigenschaften erhebliche Unterschiede. So variieren die Mittelwerte der Biegefestigkeit zwischen 76,4 – 139,9 MPa, der diametralen Zugfestigkeit zwischen 21,5 – 41,8 MPa, der Druckfestigkeit zwischen 103,7 – 289,9 MPa, der Bruchzähigkeit zwischen 0,8 – 2,4 MPa $\sqrt{m}$ , des E-Modul im Biegeversuch zwischen 2,3 – 11,3 GPa, des E-Modul im diametralen Zugversuch zwischen 0,3 – 1,0 GPa, des E-Modul im Druckversuch zwischen 2,3 – 8,5 GPa, des E-Modul im Universalhärteversuch zwischen 3,8 – 15,8 GPa, der Vickershärte zwischen 21,6 – 102,7, der plastischen Härte zwischen 238,1 – 1132,7 der elastischen Arbeit zwischen 41,4 – 54,3 % und des Kriechens zwischen 3,3 – 5,3 %.

Die untersuchten Materialien weisen eine relativ hohe Streuung der Festigkeit auf (über 15%). Dies hängt mit der Bruchursache zusammen, da die Streuung der Festigkeit auf die Streuung der Fehlergröße zurückzuführen ist. Hieraus leitet sich ein ausgeprägter Einfluss der Probengröße (Volumen) auf die Festigkeit ab. Die alleinige Angabe der Mittelwerte und Standardabweichung für die Festigkeit inhomogener Materialien ist nur eingeschränkt aussagekräftig. Daher wurde für die drei gemessenen Festigkeiten eine Weibullanalyse angewendet. Der Dispersionsgrad  $m$  (Weibullparameter) sagt aus, wie homogen das Material ist. Die Bruchwahrscheinlichkeit steigt daher mit wachsendem Materialvolumen an, und zwar umso schneller, je kleiner der Dispersionsgrad  $m$  ist. Dies würde bedeuten, dass große Füllungen bei gleicher Spannung eher versagen als kleine Füllungen des gleichen Materials. Es werden daher hohe  $m$ -Parameter angestrebt.

Die minimalen Festigkeitswerte, die für das Überleben einer Zahnrestauration erforderlich sind, wurden noch nicht endgültig festgelegt. Nach ISO 4049 darf die Biegefestigkeit von Füllungskunststoffen nicht weniger als 50 MPa betragen. Diese Anforderungen werden von allen getesteten Materialien erfüllt.

Die chemische Zusammensetzung, Viskosität und Struktur der Monomermatrix spielt für die entgültige Festigkeit eines Komposits eine entscheidende Rolle. Durch die signifikant niedrigere Viskosität und dadurch höhere Mobilität

The percentage of the elastic work measured in the universal hardness test varies between 54.3% (Durafill) and 41.4% (Estelite LF).

Changes of the relative indentation depth at a constant test load of 500 mN held for 5 seconds constant indicate the measure for the creep of a material. Also in this test, Z100 distinguishes, with 3.3% relative indentation depth, by excellent stability under pressure. The other extreme is Estelite LF with 5.3%. Both materials differ significantly from each other but also from the other materials evaluated.

Figure 4 shows the results of the *fracture toughness measurements*, listed in ascending order. The fracture toughness of the composites evaluated ranges between 0.8 and 2.4 MPa $\sqrt{m}$ , with Durafill and Enamel plus HFO as extremes. Regarding fracture toughness, the materials build five homogeneous subgroups as illustrated in the diagram. A highly significant correlation between fracture toughness and modulus of elasticity or strength in the bending test as well as modulus of elasticity in the compression and universal hardness test and  $W_e/W_{tot}$  was found. The correlation between fracture toughness and Vickers hardness is only moderate.

#### 4 Discussion

The eight composites evaluated show significant differences in the twelve characteristics measured. Thus, the means of bending strength vary between 76.4 - 139.9 MPa, diametric tensile strength between 21.5 - 41.8 MPa, compressive strength between 103.7 - 289.9 MPa, fracture toughness between 0.8 - 2.4 MPa $\sqrt{m}$ , modulus of elasticity in the bending test between 2.3 - 11.3 GPa, modulus of elasticity in the diametric tensile test between 0.3 - 1.0 GPa, modulus of elasticity in the compression test between 2.3 - 8.5 GPa, modulus of elasticity in the universal hardness test between 3.8 - 15.8 GPa, Vickers hardness between 21.6 - 102.7, plastic hardness between 238.1 - 1,132.7, elastic work between 41.4 - 54.3%, and creep between 3.3 - 5.3%.

The strength of the materials evaluated show relatively widespread results (> 15%) which has to do with the reason of fracture since the spread of the strength is due to the spread of the failure size. Therefore, a significant influence can be derived from the specimen size (volume) on stability. Indicating only the means plus standard deviation for the strength of inhomogeneous materials does not offer definite information. This is the reason for adding a Weibull analysis for the three kinds of strength measured where the degree of dispersion  $m$  (Weibull parameter) shows how homogeneous a material is. Thus, the fracture probability increases with the expansion of the material volume, i.e. the faster it increases, the smaller is the degree of dispersion  $m$ , which means that, at identical stress, large fillings fail sooner than small fillings made out of the same material. High  $m$ -parameters, therefore, are to be preferred.

Minimum values of strength, required for the survival of a dental restoration, have not been determined so far. According to ISO 4049, the bending strength of filling composites must exceed 50 MPa. All materials tested meet this requirement.

The chemical composition, viscosity and structure of the monomer matrix plays an important role for the final strength of a composite. Due to the significantly lower viscosity and the thus increased mobility of the urethane dimethacrylate monomers (UDMA) in the plastic matrix, many manufacturers of commercial composites partly or completely re-

der Urethandimethacrylat-Monomere (UDMA) in der Kunststoffmatrix, wurde in vielen kommerziellen Kompositen Bis-GMA durch UDMA partiell oder sogar total ersetzt. So bestehen auch vier der in dieser Studie untersuchten Komposite (Tetric, Durafill, Enamel plus und Filtek Supreme) aus einer Mischung aus aromatischem Bis-GMA und aliphatischem UDMA. *Reed et al.* [11] zeigten, dass in Comonomer-Mischungen von Bis-GMA und UDMA, UDMA eine höhere Konversionsrate der Matrix bewirken kann. In einer weiteren Studie zeigten *Asmussen und Peutzfeldt* [2], dass in Kompositen, die aus einem Gemisch aus Bis-GMA/UDMA/TEGDMA-Monomeren bestehen, die Biegefestigkeit mit der Erhöhung des UDMA-Gehaltes steigt und mit der Erhöhung des TEGDMA-Anteils sinkt. Auch *Chowdhury et al.* [6,7] zeigten, dass die Synthese von polyfunktionellen Urethanen, die mit TEGDMA gemischt werden können, im Vergleich zu Bis-GMA/TEGDMA-Gemischen, eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bewirkt. Die Erklärung dafür fanden die Autoren in einer verbesserten Vernetzung und Konversionsrate.

Kommerzielle Komposite unterscheiden sich nicht nur in der chemischen Zusammensetzung der Matrix, sondern auch erheblich im Füllkörpergehalt. Dies macht einen Vergleich zwischen den Produkten bezogen lediglich auf die Monomermatrixzusammensetzung schwierig, wenn nicht unmöglich, insbesondere, wenn Materialien unterschiedlicher Art wie mikrogefüllte bzw. Hybridkomposite miteinander verglichen werden. Vergleicht man trotz dieser Einschränkung die getesteten Materialien, dann zeigt die Modifikation der Matrix durch Zugabe von UDMA auch in dieser Studie bessere Daten bei der Biegefestigkeit. So zeigten Tetric mit 139,9 MPa und Enamel plus mit 138,4 MPa die höchste Biegefestigkeit, gefolgt an vierter Stelle von Filtek Supreme mit 122,1 MPa. Trotz UDMA-Zugabe zeigte lediglich Durafill mit 76,4 MPa die schlechteste Biegefestigkeit. Grund dafür ist, neben dem TEGDMA-Gehalt, vor allem der niedrigere Füllkörpergehalt des Mikrofillerkomposits (56 Masse-%). Nicht nur die Biegefestigkeit der oben erwähnten Komposite auf UDMA-Basis ist höher, die Materialien zeigen in der Weibullanalyse auch hohe Weibullparameter, was auf eine gute Zuverlässigkeit zurückschließen lässt.

Die *American Dental Association (ADA) Specifications* [1] fordern eine minimale diametrale Zugfestigkeit von 24 MPa (Typ I) und 34 MPa (Typ II) für direkte Zahnrestaurationsmaterialien. Die Probengröße in der ADS-Spezifikation ist jedoch 5 x 2,3 mm verglichen mit 3 x 6 mm in diesem Test, d. h. einem nur etwa halb so großen Probenvolumen als in diesem Test. Die Festigkeit spröder Materialien ist entscheidend von ihrem Volumen abhängig. Für eine vorgegebene Versagenswahrscheinlichkeit verhalten sich die Festigkeiten zweier Komponenten, mit den Volumina  $V_1$  und  $V_2$  wie  $\sigma_1 / \sigma_2 = (V_2/V_1)^{1/m}$ , mit  $m$  = Weibullparameter. Für die Probengröße der ADA-Spezifikation ergibt sich ein Volumen von 20,76 mm<sup>3</sup>, das Probenvolumen in diesem Test beträgt 42,39 mm<sup>3</sup>. Für einen Weibullmodul  $m$  von 8,3 (gerechnet als Mittelwert der  $m$  Parameter in den diametralen Zugversuchen für die acht untersuchten Materialien, siehe Tabelle 3) ergibt sich daher, für unsere Testbedingungen, eine minimale diametrale Zugfestigkeit von 18,9 MPa (Typ I) und 27,8 MPa (Typ II) für direkte Zahnrestaurationsmaterialien. Somit erfüllen alle getesteten Materialien diese Anforderungen.

*Asmussen und Peutzfeldt* [2] zeigten, dass auch die diametrale Zugfestigkeit von dem Anteil an UDMA im Monomergemisch signifikant beeinflusst wird. Sie steigt mit der Erhöhung des TEGDMA- und UDMA-Anteils. Dies konnte in dieser Studie, aufgrund der unterschiedlichen Füllkörperzusammensetzung und -Anteile, jedoch nur partiell be-

placed Bis-GMA by UDMA. Also four of the materials evaluated in this study (Tetric, Durafill, Enamel plus, and Filtek Supreme) consist of a mixture of aromatic Bis-GMA and aliphatic UDMA. *Reed et al.* [11] showed that, in comonomer mixtures of Bis-GMA and UDMA, UDMA may cause a higher degree of conversion of the matrix. In another study, *Asmussen and Peutzfeldt* [2] found out that composites consisting of a mixture of Bis-GMA/UDMA/TEGDMA monomers show an increase of the bending strength with increasing UDMA content but a reduction when increasing the TEGDMA content. Also *Chowdhury et al.* [6, 7] wrote that the synthesis of polyfunctional urethanes, which might be mixed with TEGDMA, caused an improvement of the mechanical properties compared to Bis-GMA/TEGDMA mixtures. They explained this by the improved network and degree of conversion.

Commercial composites not only differ in the chemical composition of the matrix but also in the filler load. This makes it difficult, or even impossible, to compare the products with regard to the composition of the monomer matrix only, especially if materials of such different kind as microfilled and hybrid composites are to be compared with each other. If the materials tested are compared despite of these restrictions, the modification of the matrix by adding UDMA results in improved values regarding bending strength as well. With 139.9 MPa and 138.4 MPa, Tetric and Enamel plus offer the highest bending strength followed by Filtek Supreme with 122.1 MPa in fourth place. Although Durafill contains UDMA, it achieved the lowest bending strength of 76.4 MPa. The reason for this is, besides the TEGDMA content, especially the lower filler content of this microfiller composite (56 mass %). Since not only the bending strength of the above mentioned composites on UDMA basis is higher but these materials also reach a high Weibull parameter in the Weibull analysis, they seem to offer good reliability.

The *American Dental Association (ADA) Specifications* [1] demand a minimum diametric tensile strength of 24 MPa (Type I) and 34 MPa (Type II) for direct dental restoration materials. However, the size of the specimens used for the ADA specification was 5 x 2.3 mm compared to 3 x 6 mm in this study, i.e. only half the volume than in our test. The strength of brittle materials mainly depends on their volume. For a certain failure probability, the strengths of two components with the volumes  $V_1$  and  $V_2$  act as  $\sigma/\sigma = (V_2/V_1)^{1/m}$  to  $m$  = Weibull parameter. This means that the specimens of the ADA specification have a volume of 20.76 mm<sup>3</sup> whereas in this study the volume is 42.39 mm<sup>3</sup>. Therefore, for a Weibull modulus  $m$  of 8.3 (calculated as mean of the  $m$  parameter in the diametric tensile tests of the eight materials evaluated, see table 3), a minimum diametric tensile strength of 18.9 MPa (Type I) and 27.8 MPa (Type II) is required, under our test conditions, for direct dental restoration materials. All materials tested meet these requirements.

*Asmussen and Peutzfeldt* [2] showed that the UDMA content in the monomer mixture has a significant influence on the diametric tensile strength rising with the increase of the TEGDMA and UDMA contents. Due to the different filler compositions and contents in that study, this could only be proved partly. There, Filtek Supreme reached the highest diametric tensile strength of 41.8 MPa while Enamel plus and Tetric achieved worse values, and with 21.5 MPa the microfilled composite Durafill showed the lowest value of diametric tensile strength.

Compared to results of the diametric tensile test, the materials tested on compressive strength rank almost in opposite order. With 289.9 MPa, Durafill reaches maximum compressive strength whereas Filtek Supreme reached a value of 103.7 MPa which is only about one third thereof and, thus,

wiesen werden. So zeigte Filtek Supreme mit 41,8 MPa die höchste diametrale Zugfestigkeit, während Enamel plus und Tetric schlechter abschnitten und Durafill als Mikrofillerkomposit mit 21,5 MPa die niedrigste diametrale Zugfestigkeit aufweist.

Die Reihenfolge der Materialien in der Messung der Druckfestigkeit ist nahezu invers im Vergleich zur diametralen Zugfestigkeit. So erreicht das Material Durafill mit 289,8 MPa die maximale Druckfestigkeit, während Filtek Supreme mit 103,7 MPa eine fast um ein Drittel geringere Druckfestigkeit und damit auch die niedrigste der Serie aufweisen kann. Als einziges Material unterscheidet sich Filtek Supreme signifikant von allen anderen Materialien der Serie. Mit einem Weibullmodul von 19,9 zeigt sich Charisma besonders zuverlässig unter Druckbelastung. Die höheren Werte der Weibullparameter  $m$  im Druckversuch, verdeutlichen noch einmal, die hohe Zuverlässigkeit aller Komposite unter Druckbelastung.

Eine nichtparametrische Kendall-tau-b-Korrelationsanalyse der Festigkeiten, gemessen in den drei Belastungsarten ergab, dass zwischen der Biege- und Druckfestigkeit keine Korrelation existiert, die Biege- und diametrale Zugfestigkeit korrelieren nur schwach miteinander. Zwischen Druckfestigkeit und diametraler Zugfestigkeit ist jedoch die Korrelation auf dem Niveau von 0,01 zweiseitig signifikant. Aus den drei getesteten Festigkeitsmessungen wird dem Biegeversuch, wegen seiner einfachen Lastaufbringung und Durchführung, Bekanntheit und Häufigkeit in der Anwendung und der relativ einfachen Bruchursachenanalyse (fraktografische Untersuchung), die größte Bedeutung zugeschrieben. Diese schwachen Zusammenhänge zwischen den gemessenen Festigkeiten verdeutlichen erneut die komplexen Unterschiede im Verhalten der untersuchten Materialien unter Belastung, bedingt durch den unterschiedlichen Aufbau und der chemischen Zusammensetzung. So kann zwischen Zug-, Biege- und Druckfestigkeit keine eindeutige Abhängigkeit festgestellt werden, die drei Belastungsarten verhalten sich zueinander wie Zug : Biege- : Druck = 1 : [2,9 - 4,6] : [2,5 - 13,5]. Die Extreme bildeten Durafill, das ein ausgesprochen sprödes Verhalten aufweist und eine um 13,5fach höhere Druckfestigkeit und um 3,6fach höhere Biegefestigkeit als die diametrale Zugfestigkeit aufweist, und Filtek Supreme, das eine vergleichbare Druck- und Biegefestigkeit zeigt.

Asmussen und Peutzfeldt [2] zeigten, dass der Biege-E-Modul mit dem UDMA-Gehalt sinkt und von den TEGDMA-Anteil nicht beeinflusst wird und dass der höchste Elastizitätsmodul in einem Gemisch mit gleichen Anteilen von bis-GMA und TEGDMA ohne UDMA erreicht wird. Auch diese Ergebnisse konnten, wenn nur die Matrix betrachtet wird, bestätigt werden. So zeigt Z100, dessen Matrix aus Bis-GMA und TEGDMA ohne UDMA-Anteil besteht, den höchsten E-Modul in Biege-, Druck- und Universalhärteversuch und den zweitbesten im diametralen Zugversuch. Das E-Modul von Tetric in allen Belastungsarten erwies sich als signifikant niedriger im Vergleich zu Z100. Das gleiche gilt auch für die anderen Komposite auf UDMA-Basis. So wurde für Filtek Supreme im Biege- und Druckversuch ein E-Modul gemessen, der im Vergleich zu Z100 um mehr als 50% niedriger ist, sowie signifikant reduzierte E-Moduli in den restlichen Belastungsarten. Ähnliche Tendenzen, wenn auch nicht so prägnant wie Filtek Supreme, wurden für Enamel plus registriert.

Der kritische Spannungsintensitätsfaktor  $K_{Ic}$  ist ein Maß für die Rissanfälligkeit bzw. die Sprödigkeit eines Werkstoffes (*Risszähigkeit*). Die Reihenfolge der gemessenen Spannungsintensitätsfaktoren der Komposite, ist vergleichbar mit der der Biegefestigkeiten. Die Korrelation zwischen Bruchzähigkeit und Biegefestigkeit ist auch höchst signifikant. Es muss

the lowest result of this series. In this test, Filtek Supreme exceeds all other materials by far. With a Weibull modulus of 19,9, Charisma shows a high reliability under pressure. The higher values of the Weibull parameter  $m$  in the compression test illustrate again the high reliability of all composites under compressive load.

A nonparametric Kendall tau-b correlation analysis of the strengths measured in all three kinds of load showed no correlation between bending strength and compressive strength; bending strength and diametric tensile strength correlate only slightly. But the correlation between compressive strength and diametric tensile strength of 0.01 is high significant. Due to the simple load application and realisation of the bending test as well as to its known and often use and the relatively easy analysis of the fracture cause (fractographic examination), the greatest importance of all three strengths measured is attributed to the bending test. These weak correlation between the strengths measured show again the complex differences in the behaviour of the materials tested when applying load resulting from the varying structures and chemical compositions. Thus, no clear dependence was found between tensile, bending and compressive strength; the three kinds of load act as tensile : bending : compressive strength = 1 : [2.9 - 4.6] : [2.5 - 13.5]. The extremes are Durafill, which shows a pronounced brittle behaviour as well as 13.5 fold higher compressive strength and 3.6 fold higher bending strength compared to the diametric tensile strength, and Filtek Supreme with matching compressive strength and bending strength results.

Asmussen and Peutzfeldt [2] showed that the modulus of elasticity in the bending test sinks with the UDMA content but is not affected by the TEGDMA content and that a mixture with equal parts of bis-GMA and TEGDMA but no UDMA achieves the highest modulus of elasticity. Also these results could be confirmed if considering the matrix only. Z100 with a matrix out of Bis-GMA and TEGDMA but without UDMA content shows the highest modulus of elasticity in the bending, compression and universal hardness test and the second highest value in the diametric tensile test. Compared to Z100, the modulus of elasticity of Tetric was significantly lower; the same applies to the other UDMA-based composites tested. In the bending and compression test, Filtek Supreme reached a modulus of elasticity of less than 50% of the Z100 value and also significantly lower moduli of elasticity under the other kinds of load. Enamel plus showed similar, but not that significant, tendencies.

The critical stress intensity factor  $K_{Ic}$  indicates the crack probability or the brittleness of a material (fracture toughness). The order of the stress intensity factors of the composites corresponds to the order of the bending strengths. What is very significant as well is the correlation between fracture toughness and bending strength taking into consideration, however, that the geometry of the specimens and the kind of load applied are identical in these two tests. The only difference is the initial crack, on the one hand caused by producing a notch in the tension area of the specimens when determining the fracture toughness and, on the other hand, as inherent surface or edge defect in the other specimens.

In the universal hardness test, five features were measured: modulus of elasticity, Vickers hardness, plastic and elastic part of the indentation work, plastic hardness, and creep. An important characteristic gained in this test is the part of the elastic and plastic indentation work of an indenter. The  $W_e/W_{tot}$  relation correlates high significant with the fracture toughness. Thus, Durafill proved a far higher elastic part of the indentation work and, thus, a lower plastic deformation than all other materials tested. The lowest fracture

jedoch berücksichtigt werden, dass die Probengeometrie und die Belastungsart für beide Versuche identisch sind. Lediglich der Initialriss, in Form einer eingebrachten Kerbe in der Zugzone der belasteten Proben bei der Bestimmung der Bruchzähigkeit, bzw. als inhärenter Oberflächen- oder Kantendefekt in den restlichen Proben, ist unterschiedlich.

Im Universalhärteversuch wurden fünf Eigenschaften gemessen: E-Modul, Vickershärte, der Anteil der elastischen Eindringarbeit, die plastische Härte und das Kriechen. Eine wichtige Kenngröße, die aus diesem Versuch gewonnen werden konnte, ist der Anteil an elastischer und plastischer Indentor-Eindringarbeit. Das gemessene  $W_e/W_{tot}$ -Verhältnis korreliert höchst signifikant mit dem Spannungsintensitätsfaktor. So zeigte das Material Durafill einen auffallenden hohen  $W_e/W_{tot}$ -Wert, d.h. einen signifikant höheren elastischen prozentualen Anteil an der Eindringarbeit und damit eine geringere plastische Verformung im Vergleich zu allen anderen getesteten Materialien. Das spröde Verhalten des Materials Durafill, das den niedrigsten Spannungsintensitätsfaktor, die höchste Anfälligkeit unter Zugspannungen und die beste Druckfestigkeit in der Serie der acht untersuchten Komposite zeigt, wird dadurch begreiflich.

Die relative Eindringtiefenänderung bei einer für 5 Sekunden konstant gehaltenen Prüfkraft von 500 mN ist ein Maß für das Kriechen eines Werkstoffes und somit eine weitere aussagekräftige Kenngröße für das Verständnis des Materialverhaltens. Die hervorragenden mechanischen Eigenschaften von Z100 werden in diesem Versuch erneut bestätigt. Mit einer 3,3 % relativen Eindringtiefenänderung unter einer Belastung von 500 mN verfügt das Material über eine hervorragende Stabilität.

Die Berechnung des Elastizitätsmoduls erfolgt in den meisten Untersuchungen im linearen Bereich des Spannungs-Dehnungs-Diagramms. Jedoch zeigen Komposite gleichzeitig ein viskoses Verhalten, weshalb man sie als visko-elastische Körper bezeichnen kann. Bei einer genauen Betrachtung der Spannungs-Dehnungskurven für Komposite wird es deutlich, dass das Diagramm nur bei kleinen Kraftwerten näherungsweise linear ist und eine ausgeprägte negative Krümmung in der Nähe des Bruchpunktes aufweist. Somit ist eine lineare Bestimmung des E-Moduls nur begrenzt akzeptabel. Die Reihenordnung der visko-elastisch bestimmten E-Modul ist jedoch nahezu identisch dem linearen E-Modul.

In Tabelle 6 wird zusammenfassend eine Rangordnung der 12 gemessenen Eigenschaften für die acht untersuchten Materialien dargestellt. Gute In-vitro-Daten in einzelnen Bereichen garantieren aber nicht den klinischen Erfolg eines Materials. Jedoch gibt es Hinweise, dass hohe Biegefestigkeiten (> 80 MPa) weniger Frakturen in Klasse II- und IV-Kavitäten zu Folge haben. Materialien mit auffallend schwachen Eigenschaften, wie z. B. eine Biegefestigkeit von nur 30 oder 50 MPa sollten nicht für okklusionstragende Füllungen verwendet werden. Im Seitenzahnbereich sind daher Biegefestigkeitswerte von mindestens 80 – 100 MPa zu fordern. Andere Faktoren wie Verschleißbeständigkeit, geringe Polymerisationsschrumpfung und Spannungsentwicklung etc. müssen neben den mechanischen Eigenschaften ebenfalls berücksichtigt werden.

	K <sub>IC</sub>	Biegev./ bending		diamet. Zugv./ diamet. tension		Druckv./ com- pression		Universalhärte-Prüfv./ universal hardness				
		σ	E	σ	E	σ	E	E	W <sub>e</sub> / W <sub>t</sub>	HV	H <sub>pl</sub>	Kr.
Z100	5	3	1	4	4	4	1	1	3	1	1	1
Charisma	4	6	4	7	2	2	5	6	5	6	6	5
Tetric	2	1	2	6	8	3	2	2	7	4	4	6
Durafill	8	8	7	8	7	1	8	8	1	7	7	6
Enamel plus	1	2	3	5	3	6	3	3	4	2	2	4
InTen-S	3	7	5	2	1	7	7	4	6	5	5	3
Estelite (LF)	7	5	8	3	6	5	4	7	8	8	8	7
Filtek Supreme	6	4	6	1	5	8	6	5	2	3	3	2

Tabelle 6 Rangordnung der zwölf gemessenen Eigenschaften der Komposite (Skala: 1 = bester Wert bis 8 = schlechtester Wert)

Table 6 Ranking of the twelve characteristics measured of the composites (range: 1 = best value up to 8 = worst value)

toughness, the highest proneness under tensile stresses, and the best compressive strength in a series of eight composites tested explain the brittle behaviour of the material Durafill.

The relative indentation depth at a constant test load of 500 mN held conflautly for 5 s is a measure for the creep of a material and, thus, another important characteristic to help understand the material behaviour. This test confirms once again the excellent mechanical features of Z100. With a relative change of the indentation depth of 3.3%, it offers superior stability.

In most evaluations, the modulus of elasticity is calculated in the linear area of the stress-deflection diagram. However, composites show a viscous behaviour at the same time allowing to consider them to be visco-elastic bodies. On closer examination of the stress-deflection curves of composites it clarifies that the diagram becomes closely linear at small load values only and that it shows a significant negative curvature near the fracture point. Therefore, a linear determination of the modulus of elasticity can only be accepted with restrictions. However, the visco-elastic determination of the modulus of elasticity closely matches the linear modulus of elasticity.

Table 6 gives a conclusive overview on the ranking of the twelve features measured of the eight materials selected. Good in-vitro data in individual areas, however, do not necessarily guarantee the clinical success of a material. But high bending strength (> 80 MPa) indicates a reduced risk of fractures in class II and class IV fillings. Materials with significantly low values, e.g. a bending strength of 30 or 50 MPa only, are unsuitable for occlusal fillings that have to bear a certain load. Fillings in the posterior area demand a bending strength of 80 - 100 MPa at least. Besides the mechanical values, other factors as wear-resistance, low polymerisation shrinkage, stress development, etc. are to be considered as well.

## Literatur/References

1. American Dental Association Certification Programs of the Council on Dental Materials, Instruments and Equipment: American National Standards Institution/American Dental Association Specification 27 for direct filling resins. Chicago, American National Standards Institution/American Dental Association (1977).
2. Asmussen E, Peutzfeldt A: Influence of UEDMA, BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dent Mater* 14, 51-56 (1998).
3. Asmussen E: Factors affecting the quantity of remaining double bonds in restorative resin polymers. *Scand J Dent Res* 90, 490-496 (1982)
4. Braden M: Polymeric dental materials. Springer Verlag, Heidelberg (1997)
5. Cahn R W, Haasen P, Kramer E J: Medical and dental materials. Materials science and technology, Volume 14, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, D (1992)
6. Chowdhury N A, Wakasa K, Priyawan R, Yamaki M: Dental application of binary urethane monomer mixtures: strengthened resin matrix. *J Mater Sci: Mater Med* 8, 149-155 (1997).
7. Chowdhury N A, Wakasa K, Priyawan R, Yamaki M: Matrix strengthening in new ternary bis-GMA/TEGDMA/urethane resin systems. *J Mater Sci Letters* 15, 1912-1915 (1996).
8. Ferracane J L, Greener E H: The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. *J Biomed Mater Res* 20, 121-131 (1986).
9. Hergenrother R W, Wabers H D, Cooper S L: Effect of hard segment chemistry and strain on the stability of polyurethanes. *Biomater* 14, 449-458 (1993).
10. ISO 4049 : 1988 + Technische Korrektur 1: 1992, Deutsche Fassung EN 24 049 : 1993: Zahnheilkunde, Füllungskunststoffe
11. Reed B B, Choi K, Dickens S H, Stansbury J W: Effect of resin composition on kinetics of dimethacrylate photopolymerization. *Polymer Preprints* 38, 108-109 (1997)
12. Shobha H K, Sankarapandian M, Shultz A R, McGrath J E, Kalachandra S, Taylor D F: Influence of molecular structure on the free radical initiated network polymerization of dimethacrylates. *Macromolecular Symp* 111, 73-83 (1996)
13. Shobha H K, Sankarapandian M, Sun Y, Kalachandra S, McGrath J E, Taylor D F: Effect of dilution on the kinetics of cross-linking thermal polymerisation of dental composite matrix resins. *J Mater Sci: Mater Med* 8, 583-586 (1997)
14. Soderholm K-J: Die hydrolytische Degradation von Kompositen. *J Mater Sci* 18, 323-328 (1993)
15. Tabassian M, Moon P C: Filler particle characterization in flowable and condensable composite resins. *J Dent Res* 78:483, Abstract #3022 (1999)

Manuskript eingegangen: 01.07.2004

Manuskript angenommen: 16.12.2004

## I Korrespondenzadresse/Contact address:

**Dr. rer. hum. biol., Dipl.-Ing. Nicoleta Ilie**  
Poliklinik für Zahnerhaltung und Parodontologie  
Goethestr. 70, D-80336 München.  
E-Mail: nilie@dent.med.uni-muenchen.de