

** Antonio Apicella
* Paolo Cascone
** Raffaella Aversa
** Davide Apicella
* Michele Simeone
* Sandro Rengo

* Università degli Studi di Napoli "Federico II"
Dipartimento di Scienze
Odontostomatologiche e Maxillo Facciali
Direttore: Prof. Giancarlo Valletta
Cattedra di Odontoiatria Conservatrice
Titolare: Prof. Sandro Rengo
** Università degli Studi di Napoli "Federico II"
Dipartimento di Ingegneria dei Materiali
e Produzione
Direttore: Prof. Acierno

Corrispondenza:
Dott. Paolo Cascone
Clinica Odontoiatrica
Via S. Pansini, 5
80131 Napoli
Tel. 081.7462171. Fax: 081.7462385
E-mail: pacascone@libero.it

L'influenza della sorgente luminosa sulla polimerizzazione: valutazione delle cinetiche di polimerizzazione e delle proprietà visco-elastiche delle resine composite

The influence of the light source on the polymerization: evaluation of the kinetic of reaction and of the viscous-elastic properties of the resin composites

RIASSUNTO

Lo scopo del nostro lavoro è quello di valutare l'influenza del tipo di polimerizzazione sul grado di conversione e sulle proprietà visco-elastiche dei compositi. È stata esaminata la polimerizzazione di diverse classi di resine composite: "tradizionali", "condensabili" e "fluide". Sono state utilizzate due diverse lampade fotopolimerizzanti: una lampada alogena tradizionale (Optilux 500 - Kerr) ed una lampada al plasma (Apollo - Ideco). Lo studio consta di due parti: nella prima parte sono state studiate le proprietà visco-elastiche dei materiali (*strain* e *stress*) con l'utilizzo di particolari *estensimetri*. A tal scopo abbiamo messo a punto una metodologia d'indagine che consentisse di valutare le deformazioni (*strain*) e successivamente gli stress indotti dai diversi compositi durante la contrazione vincolata indotta dalla fotopolimerizzazione. Nella seconda parte è stata valutata la cinetica di polimerizzazione ed il grado di conversione delle resine composite utilizzando il *Calorimetro a Scansione Differenziale* (DSC). Il DSC misura il calore emesso dal materiale durante la reazione chimica di polimerizzazione. Per tutti i materiali esaminati sperimentalmente i valori di *strain*, e quindi di *stress*, ottenuti con la polimerizzazione con lampada alogena sono significativamente più alti di quelli ottenuti con la fotopolimerizzazione con lampada al plasma. Tutti i materiali esaminati hanno mostrato valori di DH (J/g) di reazione notevolmente più bassi quando polimerizzati con lampada al plasma.

Parole chiave:

Polimerizzazione, compositi, grado di conversione, stress.

ABSTRACT

Introduction: The composite resins used in operative dentistry have the inherent property of polymerization shrinkage, which produces a volumetric change and distributes contractile stresses through the resin hard tissue interface into the tooth. Gaps occur at the interface between the restoration and the remaining tooth structure when the enamel or dentin bond strength is inadequate to withstand the polymerization contractile stresses. The gaps result in bacterial micro leakage, which may be an etiological factor in pulpal pathology. Polymerization contraction strain is a time dependent phenomenon and generally proceeds in two stages: pre-gelation and post-gelation (or rigid) contraction; the part of the shrinkage which occurs before the polymerization gel point does not induces stress and the volumetric change can be compensated by immediate flow of the composite paste. Following gel formation, the polymerization process is accompanied by a rapid increase in elastic modulus, which means that subsequent shrinkage can induce stress within the polymer and distribute it to the boundary layers. The speed of the setting reaction is of importance for the amount of stress relaxation that can be obtained by flow. A method for influencing this speed is the use of curing light units with a variable light intensity level. The newest light source (plasma) is able to light cure the composite in 3-6 seconds, which significantly reduces the working time of the dentists. But with a low light intensity or with a short irradiation time there is the risk of insufficient conversion of the

monomer into intermolecular attachment, that may negatively influence the final properties of the materials. So the aim of our study is to determine the stresses generated during the light curing of resin composite after polymerization with two light sources (plasma and halogen) and also the determination of the degree of conversion of the composites cured with different light units. **Materials and methods:** The light sources used for the experiment were an halogen unit (Optilux 500 by Kerr) and a plasma unit (Apollo by Ideco). Three different classes of commercial dental composites were tested: a) traditional composites (Prodigy-Kerr, Z 250-3M), b) condensable composites (Prodigy condensable-Kerr, Solitaire-Kulzer, Pyramid-Bisco), c) flow composites (Revolution-Kerr). Six samples of each material were cured with halogen light at 500 mW/cm² for 60 seconds and six with plasma light at a step cure method (1000 mW/cm² for 3 seconds and >1000 mW/cm² for 3 seconds more) as recommended by the plasma unit manufacturer's.

In the first part of the study was evaluated the influence of the light source on the strain and stress generated during the polymerization. All the composite samples (a plate of 10 mm x 10 mm x 0.6 mm in dimensions) were positioned on the pre-treated top surface (to increase the interfacial adhesion between substrate and composite material) of an aluminum plate (20 mm x 10 mm x 0.6 mm); a strain gauge (CEA-06-032UW-120, Vishy Measurement Group, Inc, NC, USA) was positioned on the bottom surface of the aluminum plate by recommended adhesive (Type 200 Vishy Measurement Group, Inc, NC, USA). The system was ready to measure the deformation of the plate determined by the

composite polymerization shrinkage along the gauge-axe. The deformation in the time were recorded by an acquisition data software (System 4000 with 20 input channels by Vishay Measurement Group, Inc NC, USA) at 2 points per second, for 200 seconds. From the experimental strain data the maximum interfacial stress was evaluated by a mathematical model of simply supported beam:

$$\sigma_{int} = 2E_{all}\epsilon$$

where E_{all} (150 MPa) is the aluminum Young modulus and ϵ is the experimental value of strain.

In the second part of the study was evaluated the degree of conversion of the composite with the Differential Scanning Calorimeter (DSC 25 by Mettler). The composite samples, a disk of 3 mm in diameter and 0.6 mm in thickness, were placed into an aluminum pan without cover and positioned in the DSC cell and then light cured. The DSC is able to record the heat (J/g) developed during the polymerization reaction. From the reaction heat the relative degree of polymerization (% of conversion) and the kinetic curve of composite material were calculated. During the lightning the DSC recorded the heat, which is the result of the amount of the reaction heat and the radiant heat developed during the lightning. In order to monitor exclusively the heat of reaction blank test was carried out on the cured samples and a procedure to perform DSC curve correction was implemented. To purge the monitored heat flux to the radiant heat, further irradiations were performed until they did not produce any exothermic response. The blank correction consisted in the superposition of the heat flux due to the first irradiation and the heat flux produced by only the radiant heat (it corresponded with the last irradiation). Then the difference between them was performed and the heat flux due to the only polymerization was obtained. The evaluation of reaction heat emitted during the halogen and plasma cure was carried out by means the time integration of the heat flux due to the only polymerization reaction. Generally the evaluation of the degree of conversion is dependent on the knowledge of the theoretical heat of reaction. It is the heat released during the curing reaction and is related to the number of reactive sites available in the formulation. But it is difficult to estimate the theoretical heat of reaction, so for a single material, the degree of conversion was defined comparing the total exothermic heat of

reaction emitted during the halogen and plasma polymerization. Because for all the tested materials the halogen cure reaction heat was higher than the plasma cure, we considered that the conversion obtained with the halogen cure was 100%.

For all the experimental data the Anova Statistical analysis was performed with $p < 0.05$. Results: The statistical analysis of the strain gauge measurements showed that, for all the materials, the samples cured with the halogen light showed significantly higher strain values than the samples cured with the plasma light; the strain values are expressed in micro epsilon. In the comparison of the shrinkage curves of the three different classes of materials (flow, condensable, and traditional composite), cured with halogen and plasma light, it is evident a big gap between the final part of the shrinkage curves of the plasma cure and the halogen cure. For the materials cured with the plasma light the shrinkage goes on after the lightning end for 50-60 seconds.

The statistical analysis of the DSC measurements showed significantly higher values of conversion with the halogen light than the plasma light, for all the materials. During halogen cure, a single irradiation was performed to reach the final maximum conversion. This was evident because any further irradiation produced exothermic peaks due only to radiant heat. The plasma cure showed a different behavior, in fact two irradiations were needed to complete the exothermic response of the sample. The exothermic heat emitted during the second irradiation determined the residual reactivity of plasma cure.

Discussion and Conclusions: The application of the halogen lighting creates an expansion of the composite due to the direct radiant heat emitted by the light; this is evident in the rapid contraction that takes place as soon as the light source is turned off: at this moment, in fact, the shrinkage due to the temperature variation is combined with the polymerization shrinkage. This phenomenon is not an artifact but a real change that must be measured and determines an abrupt variation in the shrinkage curve of the halogen curve. For all the materials, the samples cured with the halogen light showed significantly higher strain values than the samples cured with the plasma light. The DSC measurements showed significantly higher values of conversion with the halogen light than the plasma light, for all the materials. So we can conclude that the lower strain and

stress obtained with the plasma light is due to a lower conversion of the materials when they are cured with the plasma light.

Key words:

Polymerization, composites, degree of conversion, stress.

INTRODUZIONE

Le resine composite utilizzate in odontoiatria restaurativa sono fotopolimerizzabili: i materiali compositi sono costituiti da un riempitivo inorganico inerte e da una matrice organica rappresentata, quando il materiale è ancora fluido, da monomeri in cui sono presenti numerosi doppi legami C=C; tali molecole di monomero sono unite da legami deboli tipo Van Der Waals. In seguito all'irradiazione del composito con luce di adeguata lunghezza d'onda (400-500 nm), si ha l'attivazione di fotoiniziatori presenti nel materiale, il che innesca la reazione di polimerizzazione della matrice: si ha infatti dapprima la rottura dei doppi legami C=C presenti nel monomero e quindi la formazione di legami covalenti C-C tra le diverse molecole di monomero. In tal modo si ha sia un allungamento lineare delle catene polimeriche, sia la formazione di legami trasversi tra le diverse catene. Poiché i legami covalenti che si vengono a creare tra le molecole sono molto più forti dei legami di Van der Waals presenti tra i monomeri quando il materiale è ancora fluido, in seguito alla polimerizzazione si ha una diminuzione della distanza intermolecolare, che si traduce macroscopicamente nella contrazione da polimerizzazione del composito.

Tale contrazione può essere suddivisa in due fasi: una fase pre-gelificazione ed una fase post-gelificazione (o rigida) (1). La parte di contrazione che avviene prima del punto di gelificazione non induce stress perché la variazione volumetrica del materiale è facilmente compensata dal flow del composito ancora molto fluido. Dopo il punto di gelificazione la contrazione del materiale va di pari passo con un rapido aumento del modulo elastico del composito, per cui la contrazione determina la formazione di un notevole stress nel materiale; tale stress si trasferisce quindi all'interfaccia adesiva, determinando o un distacco del materiale dalle pareti cavitare o il trasferimento dello stress ai tessuti dentari.

A tal proposito un ruolo importante è gio-

cato anche da fattori clinici, quali il disegno cavitario e l'utilizzo di un'interfaccia elastica in grado di assorbire gli stress (9). Il gap che si può determinare all'interfaccia adesiva consente l'infiltrazione di batteri, che possono determinare patologia pulpale in un dente vitale o reinfezione dei canali radicolari per via coronale, nei denti trattati endodonticamente (3-4).

La velocità della reazione di polimerizzazione e, quindi la velocità con cui si contrae il composito possono influenzare sensibilmente il rilassamento dello stress da contrazione dovuto al *flow* del materiale; un metodo per agire sulla velocità della reazione di polimerizzazione è quello di variare l'intensità della luce irradiante (8).

È ormai noto che una polimerizzazione lenta consente un miglior rilassamento dello stress e quindi una migliore qualità dell'interfaccia adesiva (11). Tuttavia assistiamo ad una situazione paradossale in cui se da un lato si cerca di ridurre la velocità della polimerizzazione con l'utilizzo di lampade a bassa intensità o ad intensità variabile, dall'altro vengono immesse sul mercato delle lampade, come la lampada al plasma con una emissione di luce ad altissima potenza (più di 1000 mW/cm²), che, secondo le intenzioni dei produttori, dovrebbero ridurre sensibilmente i tempi operativi consentendo la polimerizzazione rapida del materiale con illuminazioni di 3-6 secondi.

Inoltre, con un tempo di irradiazione così breve ma anche con un'intensità di luce troppo bassa, c'è il rischio di ottenere un'insufficiente conversione del monomero in polimero il che si traduce in una minore polimerizzazione della resina composita. Un minor grado di conversione può influenzare negativamente le proprietà fisico-chimiche finali del composito (14, 15) e quindi del restauro.

Lo scopo del nostro lavoro è quello di studiare l'influenza di due sorgenti luminose (lampada alogena e lampada al plasma) sullo stress da contrazione, ma anche sulla cinetica di polimerizzazione e sul grado di conversione dei compositi.

MATERIALI E METODI

In questo studio è stata esaminata la polimerizzazione di diverse classi di resine composite: "tradizionali", "condensabili" e "fluidi" (Tab. 1), ponendo l'attenzione sulle variazioni del comportamento dei materiali a

seconda della sorgente luminosa utilizzata. Sono state utilizzate due diverse lampade fotopolimerizzanti: una lampada alogena tradizionale ed una lampada al plasma controllando con un radiometro (Kerr-Romulus-Ca-USA), durante tutte le prove sperimentali, l'intensità della luce che andava ad irradiare il campione. Infatti, poiché allontanando il puntale della lampada dal campione l'intensità della radiazione emessa diminuisce in modo esponenziale, abbiamo tarato le lampade e fissato in modo molto accurato la distanza tra il campione e la sorgente luminosa, in modo da irradiare tutti i campioni con una luce della stessa intensità (Tab. 2). La lampada alogena di cui ci siamo avvalsi è una Optilux 500 (Kerr) avente potenza massima d'emissione pari a 900 mW/cm², che è stata utilizzata ad una potenza di 500 mW/cm² per un tempo di cura pari a 60 secondi. Per ottenere tale potenza sulla superficie del campione, il puntale della lampada è stato posizionato a 0,4 cm dal campione.

La lampada al plasma utilizzata per lo studio è una Apollo (Ideco) impostata sull'opzione SC (*step cure*). Tale opzione consente una emissione di luce in due step: un primo

step ad intensità di 1000 mW/cm² per un tempo di 3 secondi, ed un secondo step ad intensità superiore a 1000 mW/cm² per ulteriori 3 secondi; il tutto per un tempo di cura totale pari a 6 secondi. Il puntale della lampada al plasma, per ottenere tali valori d'intensità di luce, è stato posto a 0,6 cm dal campione.

Lo studio consta di due parti: nella prima parte sono state studiate le proprietà visco-elastiche dei materiali (*strain* e *stress*) con l'utilizzo di particolari *estensimetri*; nella seconda parte è stata valutata la cinetica di polimerizzazione ed il grado di conversione delle resine composite utilizzando il *Calorimetro a Scansione Differenziale* (DSC).

Per ogni materiale e per ciascun tipo di cura (alogena o plasma) sono state eseguite sei prove sperimentali.

I risultati ottenuti sono stati sottoposti ad analisi statistica ANOVA con $p < 0.05$ come parametro di confidenza.

Caratterizzazione delle proprietà visco-elastiche mediante estensimetri.

La prima parte della nostra ricerca mira a valutare l'influenza della sorgente luminosa sulle proprietà visco-elastiche delle tre classi di compositi in esame (compositi "tradi-

| Compositi tradizionali | Compositi condensabili | Compositi fluidi |
|------------------------|--------------------------|------------------|
| Prodigy Kerr | Prodigy condensable Kerr | Revolution Kerr |
| Z 250 3M [®] | Solitaire 2 Heraeus | Flowline Heraeus |
| | Pyramid- Bisco | |

Tab. 1 - Materiali testati.

| | ALOGENA | AL PLASMA |
|-----------------------------------|------------------------|--|
| Lampada | Optilux 500 Kerr | Apollo-Ideco |
| Distanza campione | 0.4 cm | 0.6 cm |
| Intensità della luce sul campione | 500 mW/cm ² | Opzione SC 1000 mW/cm ² >1000 mW/cm ² |
| Tempo di esposizione | 60 sec | 3 sec 3 sec |

Tab. 2 - Caratteristiche delle lampade utilizzate.

zionali”, compositi “condensabili” e compositi “fluidi”). A tale scopo, abbiamo messo a punto una metodologia d’indagine (Fig. 1) che consentisse di valutare le deformazioni (*strain*) e successivamente gli stress indotti dai diversi compositi durante la contrazione vincolata indotta dalla fotopolimerizzazione.

Le prove estensimetriche hanno permesso di valutare quantitativamente la contrazione conseguente alla fotopolimerizzazione. L’estensimetro è una placchetta di rame (CEA-120 by Vishay Measurement Group, Inc) collegata ad un sistema di acquisizione di dati (System 4000 a 20 canali di acquisizione della Vishay Measurement Group, Inc). L’estensimetro in rame è stato fissato con un apposito collante, fornito dalla casa costruttrice, al di sotto di una piastrina di alluminio di dimensioni pari a 3 mm x 1 mm x 0,6 mm. Viene posizionato su quest’ultima un campione di resina composta avente spessore di 0,6 mm e lati di 1 cm x 1 cm. (Fig. 2). Durante la fotopolimerizzazione, il campione subisce una contrazione che induce una deformazione sulla piastrina in alluminio cui è adesivo. L’andamento nel tempo di tale deformazione viene registrato dall’estensimetro (Fig. 3) e trasferito attraverso un sistema di acquisizione al computer per essere poi studiato. L’andamento delle deformazioni è stato registrato per 400 secondi a partire dall’accensione della lampada con una frequenza di acquisizione di 2 punti al secondo.

Sulla scorta dei valori di deformazione (*strain*) calcolati sperimentalmente è stato possibile valutare lo stress generatosi all’interfaccia tra il campione di resina composta e la stessa piastrina metallica, ricorrendo ad un modello matematico appositamente sviluppato:

$$\sigma_{int} = 2E_{all}\epsilon$$

dove E_{all} (150 MPa) rappresenta il modulo elastico dell’alluminio ed ϵ il valore di strain calcolato sperimentalmente. Abbiamo valutato in maniera comparativa le deformazioni indotte dalla contrazione da polimerizzazione dei diversi materiali ma anche gli stress all’interfaccia tra composito e piastrina d’alluminio. Per le procedure sperimentali sono stati impiegati campioni di composito del medesimo colore (A2); i materiali utilizzati sono elencati nella Tabella 3.

Valutazione del grado di conversione e della cinetica di polimerizzazione me-

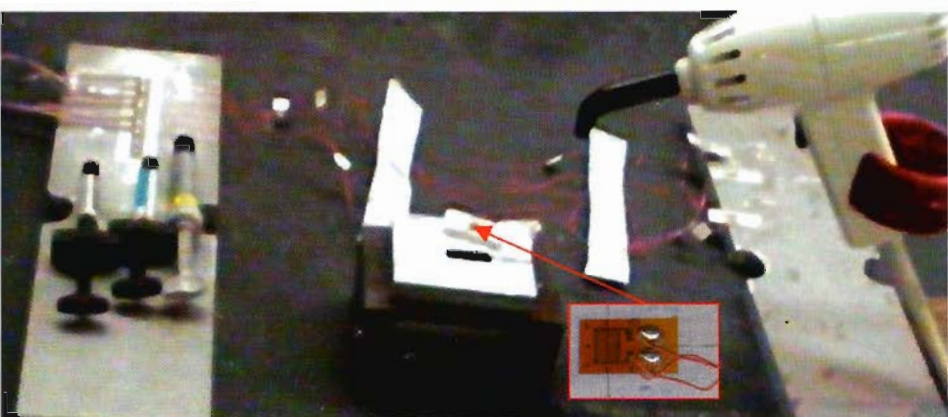


Fig. 1 - Schema dell'apparato sperimentale per la determinazione del ritiro (estensimetri).
Fig. 1 - The image of the experimental apparatus for the strain measurements (strain gauges).

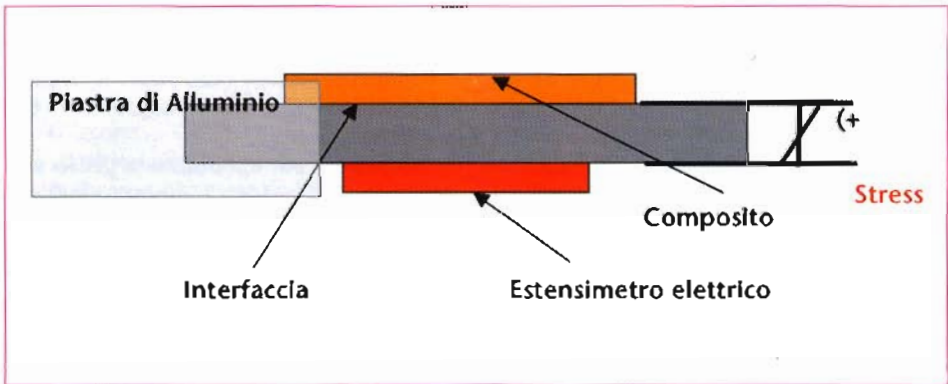


Fig. 2 - Schema dell'apparato sperimentale per la determinazione del ritiro (estensimetri).
Fig. 2 - The scheme of the experimental apparatus for the strain measurements (strain gauges).

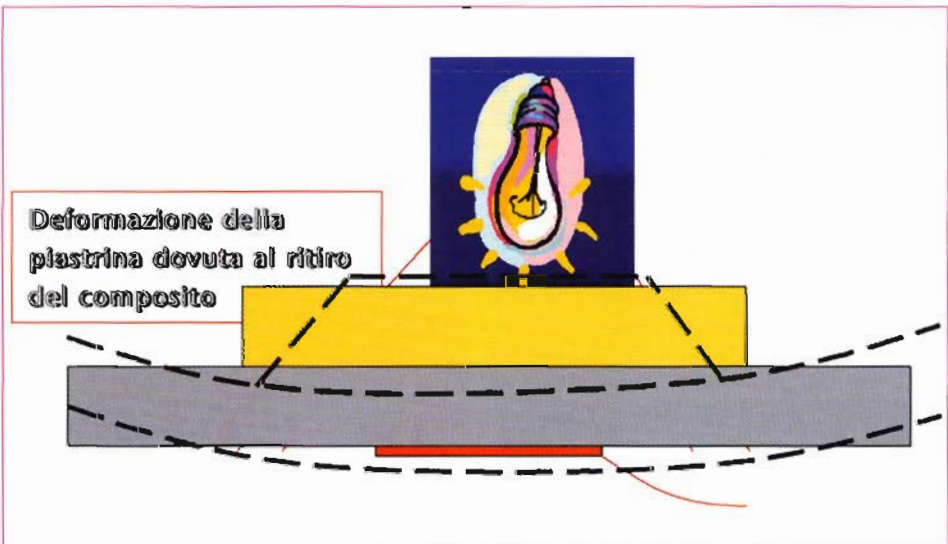


Fig. 3 - Schema di deformazione della piastrina d'alluminio dovuta al ritiro del composito durante la polimerizzazione.
Fig. 3 - The scheme of the deformation of the aluminium plate due to the polymerisation shrinkage of the composite.



Fig. 4 - DSC 25 utilizzato per la determinazione del calore di reazione.

Fig. 4 - The DSC 25 used for the reaction heats determination.

diente calorimetro a scansione differenziale (DSC)

Per valutare il grado di conversione dei materiali composti da noi testati nonché la loro cinetica di polimerizzazione ci siamo avvalsi del calorimetro a scansione differenziale, *differential scanning calorimeter* (DSC) (Fig. 4).

Il DSC misura, rispetto ad un dato riferimento, il flusso di calore entrante o uscente dal materiale da analizzare. Come riferimento, in genere, si utilizza una capsula vuota identica a quelle utilizzate per contenere il materiale di prova. Quando il campione subisce un cambiamento termicamente attivato come la fotopolimerizzazione, lo strumento aggiunge o sottrae una quantità di energia sufficiente a mantenere riferimento e campione alla stessa temperatura. Poiché la reazione di polimerizzazione dei compositi è esotermica il DSC misura il calore emesso dal materiale durante la reazione chimica di polimerizzazione.

Tuttavia, quando il materiale viene fotopolimerizzato, il calore registrato dal DSC è la somma del calore dovuto alla reazione chimica e del calore emesso dalla lampada; per cui sarà necessario effettuare più illuminazione del campione (Fig. 5).

Le curve hanno lo stesso andamento, sia per la prima illuminazione che per le successive (*bianchi*). Queste ultime però raggiungono, ovviamente, valori minori che dovrebbero (in assenza di reattività residua) essere attribuibili solo al calore emesso dalla lampada polimerizzante; per cui, facendo l'integrale tra le due curve (differenza tra gli integrali delle curve) si ottiene il reale calore dato dalla reazione di polimerizzazione del composito (Fig. 6).

Se i *bianchi* non hanno lo stesso valore tra

| Compositi tradizionali | Compositi condensabili | Compositi fluidi |
|------------------------|---------------------------|------------------|
| Prodigy Kerr | Solitaire2 Heraeus | Revolution Kerr |
| Z250 3M | Pyramid Bisco | |
| | Prodigy Condensabile Kerr | |

Tab. 3 - Materiali utilizzati per la valutazione del ritiro.

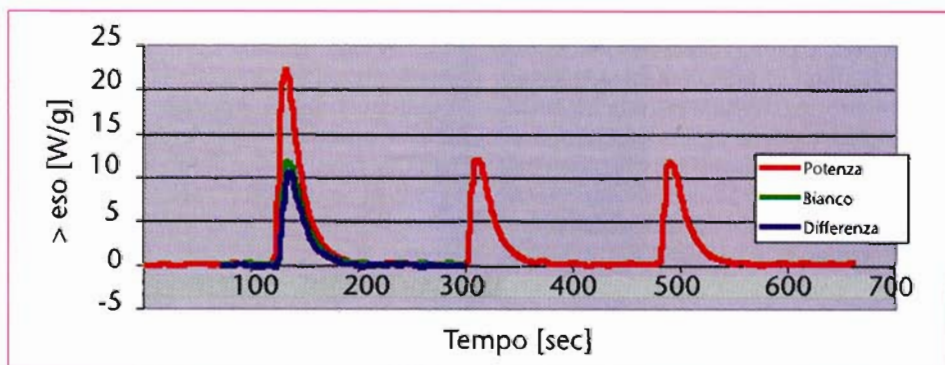


Fig. 5 - DSC: Termogramma di una polimerizzazione con lampada al plasma.

Fig. 5 - The thermogram of a plasma cure.

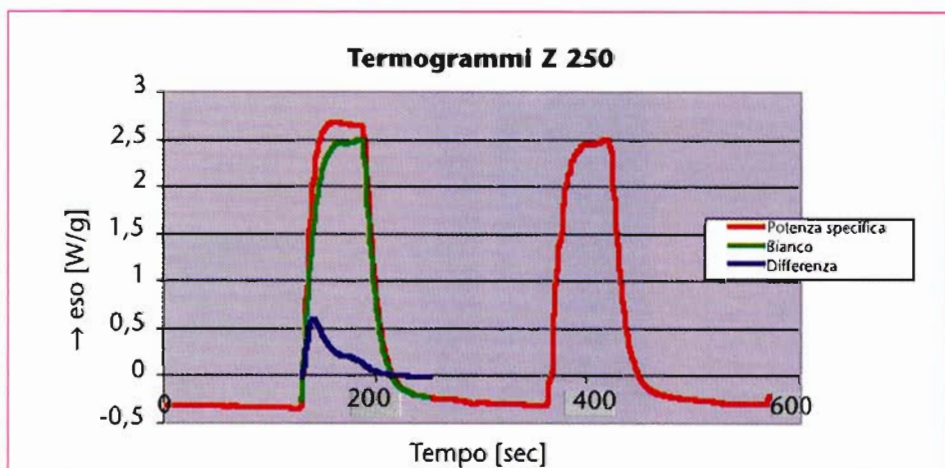


Fig. 6 - DSC Termogramma della polimerizzazione con lampada alogena.

Fig. 6 - The thermogram of a halogen cure.

loro, ma il raffronto tra le loro curve mostra valori via via decrescenti, significa che esiste una reattività residua. Di qui l'importanza di raffrontare i *bianchi* mediante tre o quattro illuminazioni.

La valutazione del calore emesso durante la

cura alogena ed al plasma è stata fatta calcolando la media degli integrali del flusso di calore dato dalla reazione di polimerizzazione. Per la cura al plasma, il calore di reazione totale è stato determinato dalla somma dei parziali ottenuti dalla prima e se-

| Compositi tradizionali | Compositi condensabili | Compositi fluidi |
|------------------------|--------------------------------|---------------------|
| Z250 3M | Solitarie 2 Heraeus | Flowline Heraeus |
| Prodigy Kerr | Prodigy Condensable Kerr | Revolution Kerr |
| | Pyramid Bisco | |

Tab. 4 - Materiali utilizzati per le prove al DSC.

conda irradiazione. Infatti, per alcuni materiali dopo la prima illuminazione la cura al plasma non è completa mentre la seconda irradiazione completa la cura; ne deriva un calore residuo. In generale la valutazione del grado di conversione dipende dalla conoscenza del *calore teorico di reazione* Q_t . È il calore sprigionato dalla reazione di polimerizzazione ed è correlato al numero di siti reattivi. Il Q_t è calcolato ammettendo che tutti i siti reattivi si consumino con la polimerizzazione.

Tuttavia, è molto indaginoso calcolare il calore teorico di reazione per cui, poiché per tutti i materiali testati il calore di reazione

calcolato sperimentalmente era molto più alto, nel caso della cura con lampada alogena abbiamo assunto che la conversione ottenuta con tale lampada fosse del 100% (dato assunto solo teoricamente).

Dai flussi termici è possibile ricavare anche il grado di conversione e le cinetiche di polimerizzazione dei materiali e confrontare dunque le cinetiche ottenute, polimerizzando il materiale con le diverse sorgenti luminose.

I materiali che abbiamo testato appartengono alle tre classi di materiali compositi (compositi tradizionali, compositi "condensabili" e compositi fluidi), tutti aventi

colore A2 e indicati nella Tabella 4.

Il DSC utilizzato è del tipo *Mettler*, le capsule sono di alluminio e con capacità di 40 μ l, il raffreddamento è ad aria, mentre la stabilizzazione dell'atmosfera è garantita da un flusso costante di azoto. Da un lato si sono valutate le isoterme a 38°C per lo studio delle cinetiche di polimerizzazione; dall'altro le prove di scansione della temperatura per la determinazione di una eventuale reattività residua.

Sono state eseguite isoterme di 8 minuti per i compositi tradizionali e per quelli "condensabili", mentre per i compositi a basso modulo d'elasticità (*Flow*) sono state eseguite isoterme di 10 minuti. Questo al fine di ottenere tre illuminazioni per i primi e quattro per i secondi.

Le lampade utilizzate per le prove al calorimetro a scansione differenziale sono indicate nella Tabella 2 e sono utilizzate secondo le medesime procedure delle prove estensimetriche.

RISULTATI

Risultati della caratterizzazione delle proprietà visco-elastiche mediante estensimetri.

I risultati delle prove estensimetriche sono riassunti nella Tabella 5. L'analisi statistica dei risultati ha evidenziato che per tutti i materiali testati i valori di *strain*, e quindi di stress, ottenuti con la polimerizzazione con lampada alogena sono significativamente più alti di quelli ottenuti con la fotopolimerizzazione con lampada al plasma. Analizzando invece il comportamento per classe di materiale, si rileva che, a parità di tipo di irraggiamento, non sono evidenziate differenze statisticamente significative tra i valori di stress (a 200 secondi dall'inizio della polimerizzazione) ottenuti con i diversi materiali di una stessa classe, né tra i materiali di classi diverse.

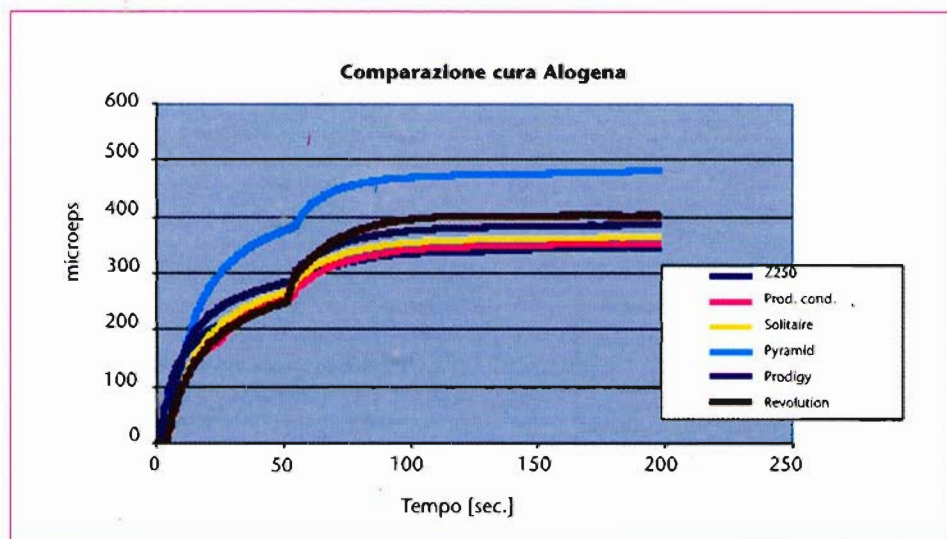
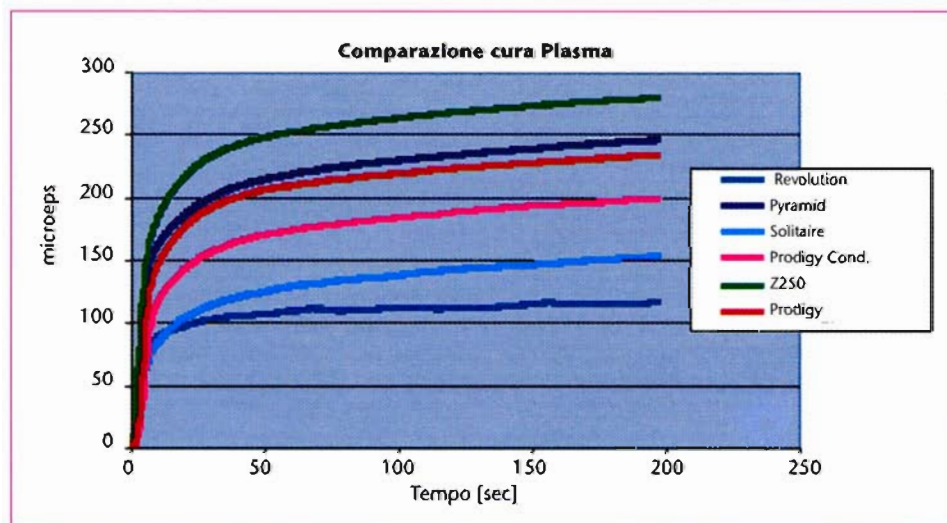
Le curve ottenute in seguito ad irraggiamento sono caratteristiche sia per la cura alogena (Fig. 7) sia per quella al plasma (Fig. 8). Quella relativa all'illuminazione alogena è riportata nella Fig. 7. Nella Fig. 9 sono altresì riportate le curve comparative dei materiali testati con le due fonti luminose. Nei materiali polimerizzati con la lampada al plasma, il ritiro continua anche dopo la fine dell'irraggiamento del campione per ulteriori 50-60 secondi.

| Materiali | Strain [ϵ m/m] Alogena | Stress MPa Alogena | Strain [ϵ m/m] Plasma | Stress Mpa Plasma |
|--------------------------|--|--------------------------|---------------------------------------|-------------------------|
| Prodigy Kerr(t) | 387 \pm 43 | 54 \pm 6 | 235 \pm 30 | 33 \pm 4 |
| Prodigy cond. Kerr(c) | 353 \pm 35 | 49 \pm 6 | 203 \pm 3 | 28 \pm 1 |
| Z250 3M (t) | 337 \pm 15 | 47 \pm 2 | 281 \pm 11 | 39 \pm 2 |
| Solitaire2 Heraeus(c) | 464 \pm 11 | 65 \pm 2 | 155 \pm 10 | 22 \pm 1 |
| Pyramid Bisco(c) | 364 \pm 33 | 51 \pm 5 | 247 \pm 15 | 35 \pm 2 |
| Revolution Kerr(f) | 406 \pm 21 | 57 \pm 3 | 107 \pm 14 | 15 \pm 2 |

Tab. 5 - Risultati delle prove di ritiro.

| Materiali | DH [J/g] Alogena | % conversione Alogena | DH [J/g] Plasma | % conversione Plasma |
|------------------------|---------------------|--------------------------|--------------------|-------------------------|
| Prodigy-Kerr(t) | 30±3 | 100 | 19±4 | 63 |
| Prodigy Cond.-Kerr (c) | 24±4 | 100 | 16±2 | 67 |
| Z250-3M (t) | 22±4 | 100 | 14±1 | 63 |
| Solitaire2-Heraeus (c) | 31±4 | 100 | 23±4 | 74 |
| Pyramid-Bisco (c) | 33±6 | 100 | 17±2 | 51 |
| Revolution-Kerr (f) | 62±4 | 100 | 37±2 | 60 |
| Flowline- | 65±9 | 100 | 31±7 | 48 |

Tab. 6 - Risultati delle prove al DSC: calori di reazione e grado di conversione relativo.

Fig. 7 - Curve di ritiro con polimerizzazione con lampada alogena.
Fig. 7 - The shrinkage curves of the halogen cure.Fig. 8 - Curve di ritiro con polimerizzazione con lampada al plasma.
Fig. 8 - The shrinkage curves with plasma cure.

Risultati del grado di conversione e delle cinetiche mediante DSC.

I risultati ottenuti con l'indagine al DSC sono riassunti nella Tabella 6.

Tutti i materiali polimerizzati con lampada al plasma alla seconda illuminazione, e spesso anche alla terza, presentavano reattività residua; cioè se il materiale veniva illuminato per una seconda volta continuava a reagire. Al contrario, gli stessi materiali se polimerizzati con lampada alogena non presentavano una reattività residua significativa alla seconda illuminazione.

L'analisi statistica dei risultati ha mostrato che per tutti i materiali esaminati i valori di DH (J/g) di reazione erano significativamente più bassi di quelli ottenuti con la lampada alogena. Il materiale che ha presentato la maggiore differenza di conversione tra cura al plasma ed alogena è stato il *Flowline* (Heraeus Kulzer); la conversione di tale materiale ottenuta dopo la polimerizzazione con lampada al plasma è risultata pari al 48% di quella ottenuta con la lampada alogena. Mentre il più alto valore relativo di conversione con lampada al plasma è stato ottenuto col *Solitaire 2* (Heraeus Kulzer), che ha mostrato una percentuale di conversione pari al 74% rispetto al materiale polimerizzato con luce alogena.

Nella Fig. 6 vengono proposte le curve dei termogrammi concernenti un materiale (Z250), nella Fig. 10 viene mostrata la differenza tra i gradi di conversione delle due illuminazioni.

DISCUSSIONE E CONCLUSIONI

I risultati ottenuti con la caratterizzazione delle proprietà visco-elastiche dei materiali tramite estensimetri, sono completamente correlabili a quelli ottenuti con le prove al DSC sulla cinetica di polimerizzazione e sulla conversione dei materiali.

Dalle prove estensimetriche emerge che con la polimerizzazione con la lampada al plasma si ottengono valori di *strain* e di *stress* più bassi rispetto alla polimerizzazione con luce alogena. Confrontando tra loro i diversi materiali non è stata riscontrata un'omogeneità di comportamento con i due tipi di polimerizzazione. Un esempio importante ci viene fornito dai valori ottenuti con il composito fluido *Revolution* (Kerr), che quando polimerizzato con lampada alogena

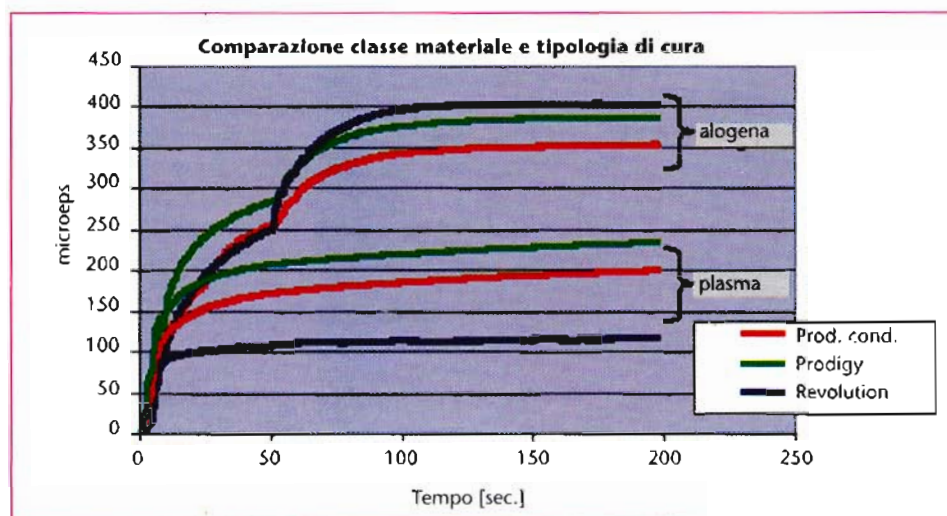


Fig. 9 - Comparazione del ritiro con polimerizzazione con lampada alogena e polimerizzazione con lampada al plasma.

Fig. 9 - The shrinkage comparison between halogen and plasma cure.

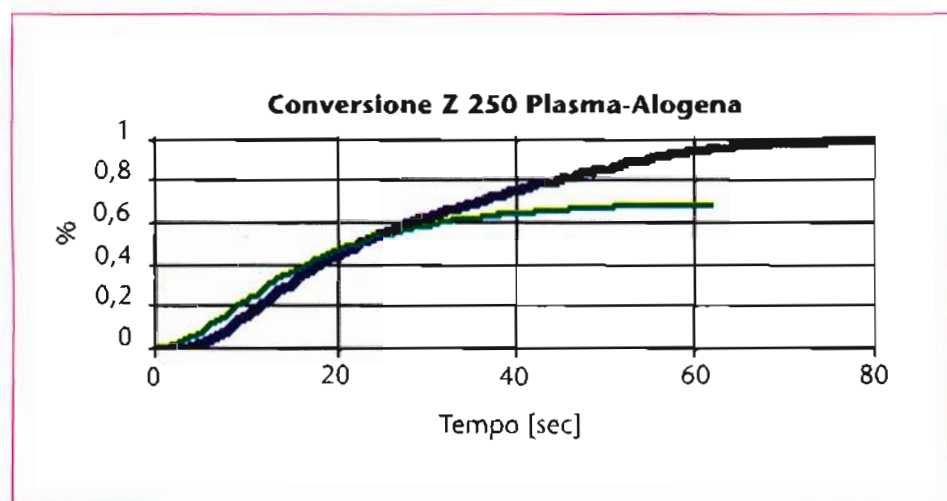


Fig. 10 - Comparazione tra le cinetiche di polimerizzazione con lampada al plasma ed alogena.

Fig. 10 - The comparison between the kinetic curves of the halogen and plasma cure.

na ha mostrato il valore più alto di *strain* (406 $\mu\text{m}/\text{m}$); mentre quando è stato polimerizzato con lampada al plasma ha dato il valore più basso (107 $\mu\text{m}/\text{m}$).

Le curve hanno un caratteristico aspetto con un picco a 60 secondi per la cura alogena (effetto termico della lampada). Tali picchi si riscontrano quando avviene lo spegnimento della lampada. Infatti, a causa del calore emesso sia dalla lampada al plasma che da quella alogena, si ottiene un bilanciamento della deformazione e, di conseguenza, dello stress generatosi e registrato dall'estensimetro.

Al momento dello spegnimento della lampada tale bilanciamento termina ottenendo un incremento dello stress e della deformazione registrati sugli *strain gauges*.

Il dato delle prove di ritiro preso singolarmente ci farebbe propendere per una valutazione molto positiva sulla lampada al plasma, in quanto essa oltre a consentire una sensibile riduzione dei tempi operativi, permettendo la polimerizzazione del composito in soli sei secondi, ridurrebbe anche lo stress dovuto alla contrazione da polimerizzazione del materiale.

Se però confrontiamo tale dato con quello

ottenuto con le prove al DSC, l'interpretazione cambia radicalmente. Le prove al DSC hanno infatti evidenziato un minor grado di conversione di tutti i materiali polimerizzati con lampada al plasma. Il che significa che se il composito in seguito alla cura al plasma determina uno stress all'interfaccia minore, è perché la reazione di polimerizzazione non è avvenuta in modo completo.

Tale dato concorda con quello ottenuto da Munksgaard ed Asmussen in uno studio recente. In tale lavoro, infatti, viene dimostrato come la lampada al plasma non consenta una polimerizzazione ottimale delle resine composite.

Dal punto di vista chimico questo può avere due spiegazioni: o si sono formate delle molecole di polimero più corte di quelle che avrebbero dovuto formarsi nel caso di una polimerizzazione completa o la reazione di polimerizzazione non si è completamente saturata. In realtà, presumibilmente, questi due fenomeni avvengono entrambi, in quanto con la cura al plasma i compositi presentano una reattività residua abbastanza consistente (10% circa); cioè se il composito viene irradiato una seconda volta continua a reagire; tuttavia sommando i calori di reazione della prima e della seconda illuminazione siamo comunque lontani dai valori ottenuti con lampada alogena. Quindi, probabilmente, dopo la prima polimerizzazione residuano dei siti attivi non ancora saturati, che sono poi saturati del tutto con una seconda illuminazione, portando però alla formazione di catene polimeriche più corte. D'altro canto tale ipotesi pare essere confermata dalle prove estensimetriche. Infatti, sottoponendo il campione a più illuminazioni (Fig. 11) con la lampada al plasma, dopo la seconda illuminazione si ha un notevole aumento dello stress, cosa che non avviene con la polimerizzazione con lampada alogena; questo perché nel primo caso il materiale con la seconda illuminazione continua a reagire ed a contrarsi il che determina un ulteriore aumento dello *strain* e dello stress.

Il risultato finale è che otteniamo un materiale con delle caratteristiche chimico-fisiche diverse da quelle dello stesso materiale curato in modo corretto. Ciò da un punto di vista clinico, si traduce in una minore predicibilità della durata e delle caratteristiche finali del nostro restauro. È stato infatti già dimostrato da Imazato (1995) (14) che maggiore è il grado di conversione del

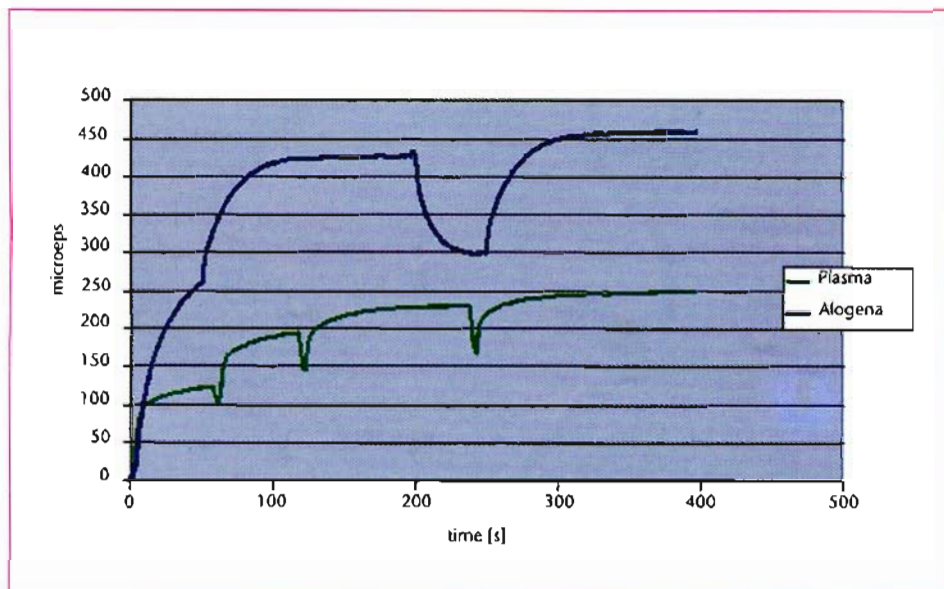


Fig. 11 - Comparazione del ritiro tra lampada alogena ed al plasma dopo più illuminazioni.

Fig. 11 - Comparison between the shrinkage curve of the halogen and plasma cure after more irradiations.

composito, minore è la discolorazione del materiale. Un altro studio di Kidal del 1997 (15) sulle resine composite per restauri indiretti ha evidenziato come i compositi polimerizzati nel forno abbiano minori valori di *creep* rispetto a quelli polimerizzati con lampada alogena, in quanto la polimerizzazione nel forno consente una maggiore conversione del composito.

Un'altra considerazione importante va fatta a proposito della polimerizzazione al plasma: la polimerizzazione del materiale continua dopo che l'irraggiamento del materiale è finito per circa 40-50 secondi. Pertanto quando illuminiamo il materiale per 3-6 secondi la reazione di polimerizzazione viene solo attivata, per poi proseguire per un tempo simile a quello ottenuto con la lampada alogena; dal punto di vista clinico questo significa che quando applichiamo l'incremento di composito successivo, il materiale applicato in precedenza sta ancora reagendo.

BIBLIOGRAFIA

- Bausch J. R., de Lange K., Davidson C.L., De Gee A. J. "Clinical significance of polymerization shrinkage of composite resins". *Journal of Prosthetic Dentistry* 1982; 48: 59.
- Brannstrom M. "Communication between the oral cavity and the dental pulp associated with restorative treatment". *Operative Dentistry* 1984; 9:57.
- Carratù P., Amato M., Riccitello F., Rengo S. Evaluation of leakage of bacteria and endotoxin in endodontically treated teeth by two different techniques. *Journal of Endodontics*, in press.
- Cerutti A., Venturi G., Azzimi A. "Valutazione "in vitro" della resistenza alla penetrazione batterica in elementi trattati endodonticamente". *Giornale Italiano di Endodonzia* 1998; 12 (2): 76-83.
- Cook W. D., Forrest M., Goodwin A.A. "A simple method for the measurement of polymerization shrinkage in dental composites". *Dental Materials* 1999; 15: 447.
- De Gee A. J., Davidson C. L., Smith A. "A modified dilatometer for continuous recording of volumetric polymerization shrinkage of composite restorative materials". *Journal of Dentistry*, 1981; 9: 36.
- Eick J. D., Welch F. H. "Polymerization shrinkage of posterior composite resins and its possible influence on post operative sensitivity". *Quintessence International* 1986; 17: (2) 103.
- Eliades G., Vougiouklakis G.J., Caputo A.A. "Degree of double bond conversion in light cured composites". *Dental Materials* 1987; 3: 19.
- Feilzer A. J., De Gee A. J., Davidson C. L. "Setting stress in composite resin in relation to configuration of the restoration". *Journal of Dental Research* 1987; 66:1636.
- Franciosi V. "Fondamenti di Scienza delle costruzioni" 1987; 2:165.
- Goracci G., Casa de' Martinis L., Mori G. "Compositi a polimerizzazione lenta". *Dental Cadmos* 1992; 13:68.
- Hansen K., Asmussen E. "Correlation between depth of cure and surface hardness of a light-activated resin". *Scandinavian Journal of Dental Research* 1993; 101: 62.
- Hay J. N., Shortall A. C. "Polymerization contraction and reaction kinetics of three chemically activated restorative resins". *Journal of Dentistry*. 1988; 16: 172.
- Imazato S., Tarumi H., Kabayashi K., Hiraguri H., Oda K., Tsuchitani Y. "Relationship between the degree of conversion and internal discoloration of light-activated composite". *Dental Materials Journal*, 1995; 14: 23.
- Kidal K., Ruyter I. E. "How different curing methods affect mechanical properties of composites for inlays when tested in dry and wet conditions". *European Journal Oral Science*, 1997;105 (4): 353.
- Munksgaard E.C., Pentzfeld A., Asmussen E. "Elution of TEGDMA and BisGMA from a resin and a resin composite cured with halogen or plasma light". *European Journal of Oral Science* 2000; 108: 341.
- Reinhardt K.J. "Bond Strength of Multilayer-cured composites". *Dtsch Zahnartzl*, 1991 46: 8.
- Rueggeberg F.A., Caughman W.F., Curtis J.W. "Effect of light intensity and exposure duration on cure of resin composite". *Operative Dentistry* 1994; 19: 26.
- Sakaguchi R.L., Douglas W.H., Peters M.C.R.M. "Curing light performance and polymerization of composite restorative materials". *Journal of Dentistry* 1992; 20 :3.
- Sakaguchi R. L., Sasik C. T., Bunczak M. A., Douglas W. H. "Strain gauge method for measuring polymerization contraction of composite restoratives". *Journal of Dentistry* 1991; 19 (5): 312.
- Stansbury J. W. "Cyclopolymerizable monomers for use in dental resin composites". *Journal of Dental Research* 1990; 69: 844.
- Thompson V. P., Williams E. F., Bailey W. J. "Dental resins with reduced shrinkage during hardening". *Journal of Dental Research* 1979; 58: 1522.
- Uno S., Asmussen E. "Marginal Adaptation of a restorative resin polymerized at reduced rate". *Scandinavian Journal of Dental Research* 1991; 99: 5.
- Walls A. W., McCabe J. F., Murray J.J. "The polymerization contraction of visible-light activated composite resins". *Journal of Dentistry* 1988; 16: 177.
- Watts D. C., Cash A. J. "Determination of polymerization shrinkage kinetics in visible-light-cured materials: method development". *Dental Materials* 1991; 7: 281.