

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

# **Messmethoden zur Charakterisierung von Kompositfüllungswerkstoffen**

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

Vorgelegt von Nicoleta Ilie  
2004

Mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät  
der Universität München

Berichterstatter:	Prof. Dr. K.H. Kunzelmann
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. Dr. h.c. W. Gernet Prof. Dr. Dr. W. Plitz
Dekan:	Prof. Dr. med. Dr. h. c. K. Peter
Tag der mündlichen Prüfung:	03.03.2004

*Für meine Familie*

---

## Inhaltsverzeichnis

<b>1 EINLEITUNG</b> .....	<b>3</b>
<b>2 LITERATURÜBERSICHT</b> .....	<b>5</b>
2.1 Einführung.....	5
2.2 Zusammensetzung der Komposite.....	6
2.2.1 Matrix.....	6
2.2.1.1 Monomere mit geringer Schrumpfung.....	9
2.2.1.2 Verbesserung der Konversionsrate.....	12
2.2.1.3 Hydrophobe Monomere.....	14
2.2.1.4 Kariesshemmende Monomere.....	15
2.2.2 Füllkörper.....	17
2.2.2.1 Modifizierte Füllkörper.....	18
2.2.2.2 Füllkörper für eine reduzierte Polymerisationsschrumpfung.....	22
2.2.2.3 Füllkörper mit antikariogener und remineralisierbaren Wirkung.....	23
2.2.3 Haftvermittler.....	24
2.2.4 Initiatoren und andere Additive.....	26
<b>3 MATERIAL UND METHODE</b> .....	<b>34</b>
3.1 Materialcharakterisierung.....	34
3.2 Messmethodik.....	36
3.2.1 Einfluss der Belichtungsquelle und Wasserlagerung auf die Polymerisation von Kompositen.....	36
3.2.2 Entwicklung und Evaluation einer Methode für die Prüfung von Dentinadhäsive.....	39
3.2.3 Polymerisationsschrumpfung.....	41
3.2.4 Vergleich des Aushärteverhaltens von Kompositmaterialien in eine Labor Probenherstellung und unter simulierten klinischen Bedingungen.....	43

---

3.2.5 Mechanische Eigenschaften.....	44
3.2.5.1 Festigkeit und Elastizitätsmodul.....	45
3.2.5.2 Bruchzähigkeit.....	48
3.2.5.3 Universalhärtemessverfahren.....	48
<b>4 ERGEBNISSE .....</b>	<b>51</b>
4.1 Rolle der Polymerisationsquelle und Alterung.....	51
4.2 Mikrozugversuch und Polymerisationsspannung.....	71
4.2.1 Mikrozugversuch .....	71
4.2.2 Polymerisationschrumpfung.....	75
4.3 Härteprofile: Indirekte Polymerisationsevaluation der Komposite.....	77
4.3.1 Polymerisation in einer Kunststoffmatrize.....	77
4.3.2 Polymerisation unter simulierten klinischen Bedingungen.....	80
4.4 Mechanische Eigenschaften.....	88
4.4.1 Festigkeit.....	88
4.4.2 Elastizitätsmoduli und Universalhärteversuch.....	91
4.4.3 Spannungsintensitätsfaktor.....	94
<b>5 DISKUSSION.....</b>	<b>95</b>
5.1 Rolle der Polymerisationsquelle und Alterung.....	95
5.2 Mikrozugversuch und Polymerisationsspannung.....	103
5.3 Mechanische Eigenschaften.....	108
<b>6 ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>117</b>
<b>7 LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>119</b>
<b>8 ANHANG.....</b>	<b>129</b>

# 1 Einleitung

Die inzwischen unüberschaubare Anzahl verschiedener Produkte und Materialklassen zur Restauration von Zahndefekten überfordert heute die Möglichkeiten eines direkten Vergleiches in klinischen Studien. Damit wird die Notwendigkeit hervorgehoben, für vergleichende Untersuchungen von Werkstoffkennwerten sowie für eine Optimierung der Werkstoffe auf umfangreiche und verlässliche Labordatenbanken zurückgreifen zu können, die möglichst nur von einem Institut unter identischen Prüfbedingungen erzeugt wurden.

Gute mechanische Eigenschaften sind jedoch kein Garant für die Langlebigkeit einer Zahnrestauration. Da die meisten Zahnrestaurationsmaterialien an Schmelz oder Dentin per se nicht haften können, würden sich ohne die in einem separaten Schnitt generierte Haftung schon nach der Polymerisation Spalten bilden. Durch Bakterienkontamination kann es dadurch zu Sekundärkaries bis hin zu pulpitischen Beschwerden kommen. Aus diesem Grund sind Adhäsive heute in der modernen Zahnmedizin nicht mehr wegzudenken. Es herrscht Einigkeit darüber, dass die klinisch-prospektive Studie für eine entgeltliche Beurteilung der Adhäsive unerlässlich ist. Die lange Laufzeit, die erforderlich ist, um aussagekräftige Resultate zu erzielen, steigt erheblich die Attraktivität zuverlässiger Labormessverfahren für die Haftfestigkeit.

Ein weiterer wichtiger Parameter, der beim Einsetzen von Kompositfüllungswerkstoffen als Restaurationsmaterialien berücksichtigt werden muss, ist die Polymerisationsschrumpfung. Während der Polymerisation kommt es zu einer Volumenreduktion, die sich als Kontraktionsspannung an der Kontaktfläche zum Zahn bemerkbar macht. Neben dem bereits erwähnten Ablösen des Füllungsmaterials von der Zahnhartsubstanz können die Spannungen auch zu den bei Adhäsivfüllungen beobachteten postoperativen Sensitivitäten führen.

Die kontinuierliche Weiterentwicklung der lichtinduziert härtenden Zahnrestaurationsmaterialien und vor allem die Optimierung der Initiatorsysteme, kombiniert mit zahlreichen Belichtungsgerä-

ten von Halogen- bis Plasma- und LED-Lampen, die sich nach Art des Funktionsmusters (Lichtintensität, Spektrum, Modulationsmuster) zum Teil erheblich unterscheiden, führen zu der Notwendigkeit einer schnellen und genauen Charakterisierung des Systems Lampe-Kunststoff. Die Art der Lichtaktivierung ist für die Materialqualitäten einer Kompositfüllung und damit für deren Langlebigkeit, sowie den ästhetischen Gesamteindruck nach einer gewissen Gebrauchsperiode ausschlaggebend. Eine hohe Polymerisationsrate spiegelt sich nicht nur in verbesserten mechanischen Eigenschaften, chemische Stabilität und höhere Lebensdauer des Materials, sondern, in erster Linie in der Gesundheit der Patienten wieder. Durch die unvollständige Polymerisation verbleiben nicht reagierte Monomere und Oligomere im Material, die durch den Speichel herausgelöst werden und toxische Reaktionen hervorrufen. In Zusammenhang mit der zunehmenden Allergisierung der Bevölkerung wird daher die Gefahr von Überempfindlichkeit, Irritation der Gingiva und Schleimhaut nach dem Einsatz von nicht vollständig reagierten Zahnrestaurationsmaterialien befürchtet. Auch Erkrankungen wie z.B. Pulpitis können im Einzelfall durch die Restmonomere hervorgerufen werden.

Ziel dieser Arbeit war daher, die existierende Infrastruktur und Messmethodik für die Beurteilung von Zahnrestaurationsmaterialien zu verbessern und zu erweitern, mit der Intention eine komplexe Materialcharakterisierung unter simulierten klinischen Bedingungen durchzuführen, die eine Interpretation des Materialverhaltens, sowie die Optimierung der Werkstoffe erlauben soll. Für die Konkretisierung der Messverfahren werden in dieser Arbeit, aus einer in den letzten drei Jahren angelegten Materialdatenbank, acht Zahnrestaurationsmaterialien ausgewählt. Hierfür werden sowohl physikalische Materialeigenschaften (Festigkeit und E-Modul im Biege-, Druck und diametralen Zugversuch, Bruchzähigkeit, mechanische Eigenschaften gemessen in einem Universalhärteversuch, Kriechverhalten, Härte, Polymerisationsschrumpfung) als auch der Einfluss der Polymerisationsquelle und Alterung durch Wasserlagerung und der Verbund zwischen Restaurationsmaterial und Zahnhartsubstanz, präsentiert. Als neue Untersuchungsmethoden wurden die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften mittels Universalhärteversuch, die indirekte Beurteilung der Polymerisationsgüte und Alterung und ein Mikrozug-Prüfverfahren für die Beurteilung der Haftfestigkeit zwischen Zahnhartsubstanz und Restauration gebaut und evaluiert. Korreliert mit Polymerisationsschrumpfmessungen, erlauben die neuen Methoden eine komplexe Charakterisierung der gesamten Restauration.

---

## 2 Literaturübersicht

### 2.1 Einführung

Schon 1945 wurden lichtaushärtende Kunststoffe (PMMA Polymethylmethacrylat) als Füllung für ästhetische Zahnrestaurationen eingesetzt. Sie verdrängten immer mehr die am Ende des letzten Jahrhunderts entwickelten Silikatzemente durch ihre besseren Eigenschaften: geringere Löslichkeit, bessere Farbstabilität, leichtere Handhabbarkeit und gute Polierbarkeit. Die Hauptprobleme waren die hohe Polymerisationsschrumpfung, die starke Abrasion und der große Ausdehnungskoeffizient (O'Brien 1997). Als erster Schritt, diese Nachteile zu beheben, wurden in den 50er Jahren inerte Stoffe wie Glas, Talkum oder Partikel aus unlöslichen Salzen als Verstärkungsmaterialien eingesetzt (Söderholm 1993). Polymethylmethacrylat blieb aber der Hauptbestandteil der organischen Matrix mit allen inhärenten Nachteilen. Zu Beginn der 60er Jahre wurden alternative Systeme auf Basis polyfunktionaler Monomere und anorganischer Füllkörper entwickelt. Diese Materialien waren die Vorläufer moderner Komposite. In der Zahnmedizin wird heute der Begriff „Komposite“ als Synonym für Kunststoff / Glas, Keramik – Verbundwerkstoffe verwendet (Braden 1997).

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

## 2.2 Zusammensetzung der Komposite

Hauptbestandteile der Komposite sind die organische Matrix und die darin eingebetteten, silanisierten, anorganischen Füllkörper. Der sichere Verbund zwischen Füllkörper und Matrix ist verantwortlich für die Festigkeit, das verbesserte Ermüdungsverhalten und die Verschleißbeständigkeit des Materials (Söderholm 1993). Als Haftvermittler dient eine Silanschicht, die eine chemische Bindung zwischen der organischen und anorganischen Phase herstellt (Janda 1990). Zur Steuerung der Polymerisationsreaktion sind Initiatoren, Akzeleratoren und Inhibitoren beigemischt.

Tabelle 2.2-1: *Allgemeine Zusammensetzung von Dental-Kompositen*

<b>Bestandteil</b>	<b>Chemische Bezeichnung</b>
Matrix:	Mono- und multifunktionale Acrylate
Füllkörper:	Glaskeramik, Quarz, Silikate
Haftvermittler:	Silane (3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan)
Lösemittel:	Dünnflüssige Acrylate (TEGDMA, HEMA, Bis-EDMA)
Initiatoren:	Peroxide, Diketone + blaues Licht
Inhibitoren:	Substituierte Phenole, Hydrochinone
Akzeleratoren:	aromatische Amine
Andere Additive:	Konservierungsmittel Pigmente, Farbstoffe

### 2.2.1 Matrix

Die Ära der modernen Komposite begann 1962 mit dem von Bowen synthetisierten Bis-GMA (Bisphenyl-A-Glycidyl-Methacrylat), einem aromatischen Monomer mit Methacryl-Endgruppen. Die höhere Molekularmasse des Bowen'schen Moleküls (2,2-bis[4-(2-Hydroxy-3-methacryl-oxypropoxy) phenyl] propan) verringerte im Vergleich zu PMMA die Vo-

latilitätsneigung und Kontraktion beim Polymerisationsvorgang. Die Fähigkeit zur dreidimensionalen Vernetzung während der Polymerisation geben diesem Kunststoff überlegene mechanisch-physikalische Eigenschaften (O'Brien 1997). Nachteilig wirkt sich die hohe Viskosität aus ( $\eta = 1200$  Pas bei Raumtemperatur), die durch die erheblichen Wasserstoffbindungen zwischen den Molekülen verursacht wird. Aus diesem Grund ist die Zugabe von Verdünnungsmittel wie Triethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA) und Diethylenglycoldimethacrylat (DEGMA) notwendig. Eine reduzierte Zähigkeit und höhere Polymerisationsschrumpfung sind das unerwünschte Resultat (Braden 1997).

Die Eigenschaften der organischen Matrix werden von der molekularen Struktur und der Konversionsrate der Kohlenstoffdoppelbindungen der Acrylgruppen bestimmt. Für eine Lichtaushärtung liegt die Konversionsrate von Bis-GMA-Monomer bei 48%. Die Verwendung von Verdünnungsmittel, 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 (Asmussen 1982, Ferracane 1986, Braden 1997). Korreliert mit der Polymerisationsschrumpfung muss ein Optimum für das Verhältnis Monomer/Verdünnungsmittel gefunden werden. Eine typische Zusammensetzung besteht aus 75 Masse % Bis-GMA und 25 Masse % TEGDMA (Cahn 1992).

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 (Braden 1997).

Im Jahre 1974 entwickeln Foster und Walker ein Urethandimethacrylat (UDMA) (Hergenrother 1993). 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.

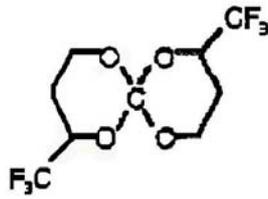
Durch die signifikant niedrigere Viskosität und dadurch die höhere Mobilität der UDMA-Monomere, wurde Bis-GMA durch UDMA in vielen kommerziellen Kompositen partial oder sogar total ersetzt. Reed (1997) zeigte, dass in comonomer Mischungen von Bis-GMA und UDMA, Bis-GMA eine erhöhte Reaktivität und UDMA eine höhere Konversionsrate bewirken. Die schnellste Polymerisationsrate wird durch eine equimolekulare Mischung der beiden Monomeren erreicht.

Durch den klinischen Erfolg vieler bereits existierenden Materialien wird die Bemühung für ein fundiertes Verständnis der Bis-GMA und UDMA basierende Materialien erhalten (Shobha, 1996, 1997). In den letzten Jahren wurden daher mehrere Studien gestartet um den relativen Effekt der Moleküle in verschiedenen Bis-GMA/UDMA/TEGDMA-Gemischen zu evaluieren (Asmussen 1998, Chowdhury 1996, 1997). So zeigten Asmussen und Peutzfeldt (1998), 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 TEGDM ohne UDMA erreicht wird, während die höchste Festigkeit in einem 70% UDMA und 30% TEGDMA Gemisch erreicht wird. Chowdhury (1996, 1997) zeigte, dass die Synthese von polyfunktionellen Urethanen, die mit TEGDMA gemischt werden können, im Vergleich zu Bis-GMA/TEGDMA-Gemische, eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bewirkt. Die Erklärung dafür fand der Autor in einer verbesserten Vernetzung und Konversionsrate. Trotz dieser Erkenntnisse aus Laboruntersuchungen, ist es bisher nicht gelungen signifikante Unterschiede in dem klinischen Verhalten von Kompositen zu finden, wenn lediglich die Monomerzusammensetzung berücksichtigt wird. Daher werden signifikante Verbesserungen der Komposite in vivo nur 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, geringe Wasseraufnahme, Löslichkeit und Anfälligkeit für enzymatische Spaltung sowie verbesserte antimikrobiellen Eigenschaften.

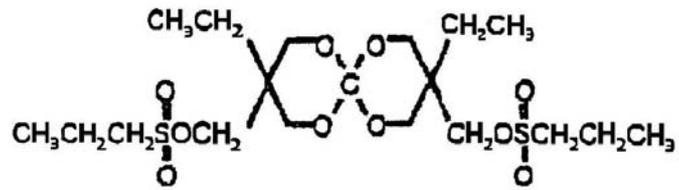
### 2.2.1.1 Monomere mit geringer Schrumpfung

Die ersten Versuche, die Polymerisationsschrumpfung zu reduzieren, führten in den späten 70er Jahren zu der Entwicklung von ring-öffnenden Systemen (Thompson 1979, Eick 1993). Die Spiroorthocarbonate (SOC) zeigen bei der Polymerisation eine Volumenexpansion von bis zu 17 Vol. %. Auch eine gute chemische Verträglichkeit mit Bis-GMA wurde bewiesen. Die ästhetischen Anforderungen dieser Materialien waren jedoch in der Frühentwicklung für eine erfolgreiche Kommerzialisierung unzureichend. In den 90er Jahren wurde die Suche nach ringöffnenden Systemen von zwei Forschungsgruppen weitergeführt. Stansbury (1992) entwickelte SOC, die mit den traditionellen Dimetacrylate zusammengemischt werden konnten und durch eine radikalische Polymerisation ausgehärtet werden konnten, während Byerley (1992) und Eick (1992) SOC synthetisiert haben, die mit Epoxydharzen kompatibel waren und durch eine kationische Polymerisation ausgehärtet wurden. Krenkel berichtet 1999 von zwei neuen Ansätzen, die Schrumpfung zu reduzieren, zum einem durch das experimentelle Monomer der Firma 3M, basierend auf Epoxi-Bindungen, 1,5,7,11-Tetraoxaspiro-[5,5]-undekan (TOSU), zum anderen durch eine Mischung bestehend aus einem expandierenden Monomer (ein Diepoxi-3,4-epoxycyclohexanmethyl-3,4-epoxycyclohexan-carboxylat) und ein Polyol (PTHF = Polytetrahydrofuran). Beide Entwicklungen zeigten eine deutliche Reduktion der Polymerisationsschrumpfung im Vergleich zu kommerziellen Materialien auf Basis von Bis-GMA/TEGDMA. Chappelow (1999) berichtet allerdings, dass die Photoreaktivität von Monomermischungen bestehend aus SOC, wie z. B. 1,5,7,11-Tetraoxaspiro-[5,5]-undekan (TOSU) durch die Zugabe eines Promotors erheblich gestiegen werden kann. Weiterhin wird die Polymerisationsspannung signifikant herabgesetzt. Andere Forschungsgruppen setzten für die Reduktion der Polymerisationsschrumpfung ungesättigte Spiroorthocarbonate oder Vinylcyclopropane (VCP) ein (Moszner 1997, Miyazaki 1997). Moszner (1997) berichtet von einer um ein Drittel reduzierten linearen Polymerisationsschrumpfung durch Ersetzen von TEGDMA durch VCP in einer Bis-GMA/UDMA Mischung.

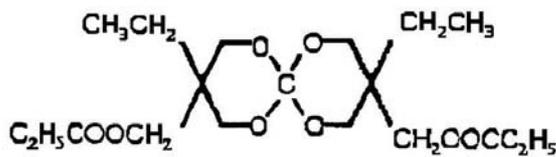
Die chemische Struktur von SOC und des Epoxy/Polyol Systems werden in der Abbildung 2.2.1.1-1 dargestellt.



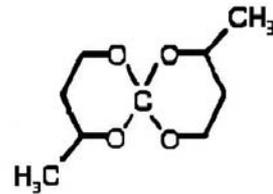
DTFM  
2,8-Ditrifluoromethyl-TOSU



DEDPSM  
3,9-Diethyl-3,9-di(propylsulfonyloxymethyl)-TOSU

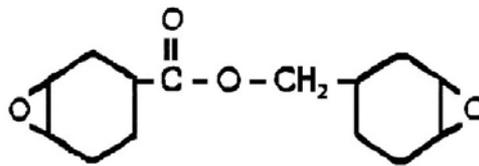


DEDPM  
3,9-Diethyl-3,9-di(propionyloxymethyl)-TOSU



DM  
2,8-Dimethyl-TOSU

### Epoxy/Polyol System:



UCC UVR 6105  
3,4-Epoxyzyklohexanmethyl-3,4-epoxyzyklohexan-carboxilat



PTHF  
Polytetrahydrofuran

Abbildung 2.2.1.1-1: Chemische Struktur von SOC und einem Epoxy/Polyol System nach Ferracane

Tiba (1999) und Culbertson (1997a, b) berichten über die Synthese eines neuen polymerisations-schrumpfarmen Monomers, das mit TEGDMA verträglich ist. Das veresterte Multi-methacrylat der Poly(isopropylidendiphenol) (BPA) kann eine bis zu 10-15% reduzierte Polymerisationsschrumpfung verursachen, im Vergleich zu Bis-GMA. In einem 50:50 Gemisch mit TEGDMA, zeigte sich das neue Monomer jedoch weniger photoreaktiv als Bis-GMA. Der Grund dafür liegt in der hohen Viskosität und geringer molekularer Mobilität des BPA, bedingt durch die Struktur des Monomers, die aus fünf kovalent gebundenen Phenolringen besteht. Das neue Monomer führt zu einer Erhöhung der Druckfestigkeit aber auch einer Herabsetzung der Zugfestigkeit im Vergleich zu Bis-GMA/TEGDMA Gemische. Auch eine signifikant niedrigere Wasseraufnahme im Vergleich zu Bis-GMA wurde gemessen.

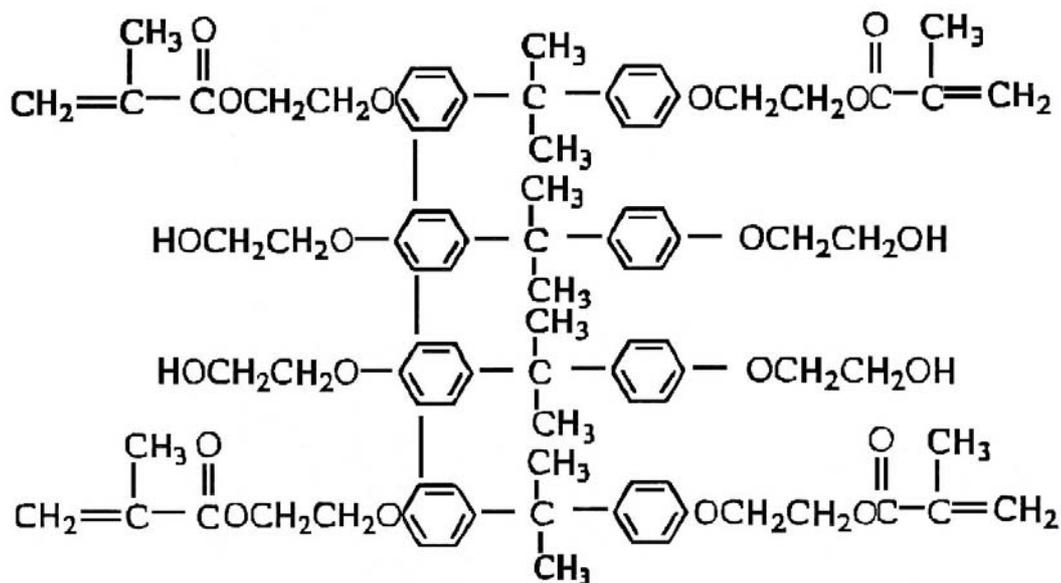


Abbildung 2.2.1.1-2: BPA-Kunststoffe nach Culbertson 1997

Holter (1997) entwickelte auf der Basis von Bis-GMA neue Bismethacrylate, durch veresten der Hydroxylgruppen des Bis-GMA Moleküls ('branched' bismethacrylate). Viele dieser neuen Moleküle zeigen eine geringere Viskosität als Bis-GMA und auch eine geringere Schrumpfung. Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften zeigten jedoch, dass der E-Modul dieser neuen Monomere sehr niedrig ist.

Ein vielversprechender Versuch, die Schrumpfung zu reduzieren, ist die Entwicklung von Flüssigkristallmonomere wie z. B. 1,4(4-(6-Acryloyloxy-hexan-1-oxy)benzoyloxy)2-(t-butyl)-benzen (Rawls 1997, Norling 1999). Gemischt mit 30 Massen %  $\text{SiO}_2$ -Mikrofüller, zeigt das neue Monomer eine um 2% geringere Polymerisationsschrumpfung als gleich gefüllte kommerzielle Komposite. Die Autoren sagen daher eine noch höhere Reduktion der Schrumpfung mit der Erhöhung des Füllkörperanteils vorher.

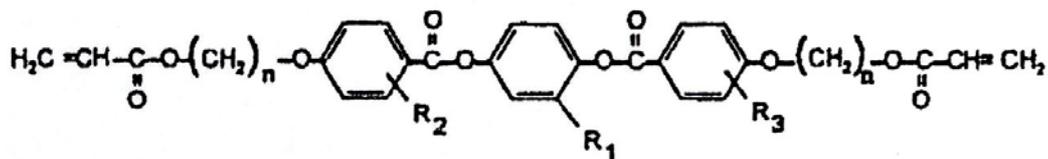


Abbildung 2.2.1.1-3: Flüssige Kristallmonomere (nach Rawls 1997)

Weitere Versuche schrumpfungssarme Monomere zu Synthetisieren führten, durch die Reaktion von Acrylate und Formaldehyd, zu der Entwicklung von cyclopolymerisierbaren Monomeren (Stansbury 1995).

Culbertson (1997c, d) synthetisierte ein Methacrylatderivat des Styren-allyl-alkohol (MSAA). Eine Studie von Condon und Ferracane (2000) zeigt, dass die Substitution von Bis-GMA durch MSAA in einem Komposit mit 62 Vol. % Füllkörperanteil, eine substantielle Reduktion der Schrumpfung bewirkt. Die Substitution von 20% MSAA an Stelle von Bis-GMA verursacht eine 20% Reduktion der Polymerisationsschrumpfung. Noch höhere Anteile von MSAA waren jedoch nicht effektiver.

### 2.2.1.2 Verbesserung der Konversionsrate

Versuche, die Konversionsrate zu erhöhen, implizieren die Zugabe von Monomethacrylaten mit niedriger Molekülgröße. Durch die Herabsetzung der Viskosität des gesamten Systems, wird auch die Mobilität der Moleküle erhöht.

Mit Nah-IR-Spektroskopie- und Photocalorimetriemessungen konnte Dickens (1999), durch die Zugabe von Benzylmethacrylate und Laurylmethacrylate, eine Verbesserungen der Aushärtung von Bis-GMA/TEGDMA-Gemischen feststellen. Peutzfeldt und Asmussen (1996a)

berichten über eine erhöhte Konversionsrate in Bis-GMA und UDMA Kunststoffe durch die Zugabe von Additiven wie Propanal (Propionaldehyd) und Diacetyl-(2,3-Butandione). Der prozentuale Anteil der nichtreagierten Kohlenstoffdoppelbindungen wurde durch die Zugabe von Propanal von 20% auf weniger als 2% und durch Zugabe von Diacetyl auf 11% reduziert. Allgemein verbesserte mechanische Eigenschaften und sogar eine geringere Abrasion durch Zugabe von Aldehyde oder Ketone in der Polymermatrix wurden in mehreren Studien nachgewiesen (Peutzfeld und Asmussen 1992a, b). Jedoch muss der Anteil solcher Additive auf weniger 16 Mole% limitiert werden. Ein höherer Anteil würde wie ein Plastifizierer wirken und eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften mit sich bringen.

Ein weiterer Ansatz, die Konversionsrate zu erhöhen, ist die Entwicklung von Monomeren mit einem hohen Molekulargewicht auf Basis von Multi-ethylenglycol-dimethacrylaten. So berichtet Anseth (1996) über Copolymere von Di-ethylenglycol-dimethacrylat und Poly(ethylenglycol 600) mit einer Konversion der Kohlenstoffdoppelbindungen von 95-100%. Die so hohe Umsatzrate wird durch die Reduktion der zu Verfügung stehenden C=C Doppelbindungen im gesamten System erklärt, was in Verbindung mit dem wesentlich größeren Molekulargewicht der neuen Monomere steht. Die Nutzung dieser hochmolekularen Monomere in hoher Konzentration führen jedoch zu geringeren Elastizitätsmoduli, bedingt durch die geringere Vernetzungsdichte.

Ein kommerzielles Material, das auf Basis solcher multi-funktionaler Methacrylate gebaut wurde, ist das Komposit Solitaire von Heraeus Kulzer. Das Monomer wurde ursprünglich für das Komposit Artglass entwickelt und führte zu einem höheren Konversionsgrad und eine signifikant höheren Zähigkeit verglichen mit konventionellen Bis-GMA/TEGDMA Kompositen. Gleichzeitig jedoch wird die Härte und das Elastizitätsmodul herabgesetzt (Freiberg 1998). Die Evaluation von Solitaire zeigte auch schlechtere Eigenschaften im Vergleich zu herkömmlichen Kompositen auf Basis von Bis-GMA oder UDMA, die klinische und in-vitro gemessene Abrasion ist gleich oder gar schlechter als bei den konventionellen Kompositen (Ferracane 1999). Bei der Interpretation dieser Ergebnisse muss beachtet werden, dass in Solitaire nicht nur die Matrix modifiziert wurde, sondern auch eine neue Art von porösen Füllkörpern eingesetzt wurde, die mechanisch weniger belastbar sind als Füllkörper aus kompakten Gläsern.

Da die zahnmedizinische Beurteilung von Zahnfüllungen in vielen Fällen nur durch Röntgenaufnahmen möglich ist, wurden röntgenopake Monomere synthetisiert. Sie sind bei Raumtemperatur mit Licht aushärtbar und bestehen aus bromierten aromatischen Diacrylaten oder fluorierten Polymethacrylaten mit geringer Wasserabsorption. Eine gute Röntgenopazität der Monomere wird nur durch große Mengen an Jod- und Bromverbindungen erreicht. Durch die geringe chemische Stabilität dieser Verbindungen erwies sich diese Art von Kunststoffen für einen Einsatz in der Zahnmedizin als ungeeignet (Braden 1997).

Farrell (1999) stellt ein Molekül vor, das in der Lage ist nicht nur röntgenopak zu wirken, sondern auch die Konversionsrate zu erhöhen. Durch die Zugabe von Triphenylwismuth in einem Bis-GMA/Bis-EMA/TEGDMA Monomergemisch konnte auch eine signifikante Erhöhung der Polymerisationsrate gemessen werden.

#### 2.2.1.3 Hydrophobe Monomere

Für die Reduktion der Wasseraufnahme und die dadurch verbundene Degradation eines Komposites wurden, alternativ zu Bis-GMA und UDMA, zahlreiche Monomere synthetisiert. Kalachandra (1993) beschreibt zwei hydrophobe Monomere, die entsprechend Bis-GMA aufgebaut sind. Bei den ersten werden die Hydroxylgruppen des Bis-GMA mit Methylgruppen substituiert (CH<sub>3</sub>-Bis-GMA), das andere entsteht durch eine identische Substitution bei gleichzeitiger Substitution einer zentralen Methylengruppe durch Fluorid (3F-Bis-GMA). Beide Monomere zeigen eine niedrigere Viskosität als Bis-GMA und benötigen dadurch weniger verdünnendes Copolymer. Somit wird die Schrumpfung dieser Monomere in einem Gemisch mit TEGDMA geringer und die Wasserabsorption verglichen mit Bis-GMA sogar um ein Drittel verringert. In einer weiteren Studie untersucht Sankarapandian (1997 a,b) die Wasseraufnahme, die Härte und den Glasübergangspunkt mehrerer substituierten Bis-GMA-Varianten, die Fluorid und Phenolgruppen an dem zentralen Kohlenstoffatom des Bis-GMA Moleküls enthalten. Die Studien beweisen, dass die Wasseraufnahme der neuen Monomere signifikant herabgesetzt wurde, wie schon vorher für das bekannteste ethoxyliertes-Bis-GMA (Bis-EMA) bewiesen wurde. Weiterhin zeigt die Addition von Fluorid an dem zentralen Kohlenstoffatom eine Reduktion der Wasseraufnahme von mehr als 10% im Vergleich zu Bis-GMA. Kalachandra (1999) misst für das fluoridierte Monomer auch eine deutlich höhere Konversionsrate als für Bis-GMA.

Auch Stansbury (1997) beschreibt die Synthese von fluoridierten Dimethacrylaten auf Basis von Bis-GMA und UDMA mit signifikant niedriger Wasseraufnahme. Komposite, hergestellt auf Basis solcher Monomere, zeigen auch eine adäquate Festigkeit, vor allem dann, wenn für die Verbindung Matrix-Füllkörper auch ein hydrophober Silan wie z. B. 10-Methacryloxydecyl-trimethoxysilan eingesetzt wird.

Andere Autoren beschreiben das fluoridsubstituierte TEGDMA (fTEGDMA) als ein hydrophobes Verdünnungsmittelpendant zur TEGDMA für Kunststoffe auf Bis-EMA-Basis (Uppituri 1999a, b). Variationen von fTEGDMA von 10-50 Mole % verursachen eine signifikante Abnahme der Wasseraufnahme. Eine Reduktion der Wasseraufnahme von 25 % wurde durch das Ersetzen von Bis-GMA durch Bis-EMA erreicht, was noch einmal deutlich macht, wie wichtig die Reduktion der Hydroxylgruppen für die Herabsetzung der Wasseraufnahme sein kann. Leider zeigen Bis-EMA/fTEGDMA Kunststoffe eine schlechtere chemische Resistenz gegen Lösemittel (wie z. B. Ethanol) als Bis-EMA/TEGDMA Kunststoffe (Villarreal 1999).

Khatri (1999) berichtet auch über wasseraufnahmearme Monomere auf UDMA-Basis. Bei solchen Monomeren wird entweder eine Phenoxyethylgruppe am Rande oder eine sehr große aliphatische Gruppe eingebaut, um das Kernsegment des UDMA zu ersetzen. Verglichen mit konventionellem UDMA zeigen diese neue Monomere eine um 10-30 % geringere Wasseraufnahme, jedoch wird auch die Biegefestigkeit signifikant herabgesetzt. Bedingt durch deren geringe Viskosität werden solche Monomere eher als Comonomere in anderen Gemischen und nicht als Basismonomere für Komposite vorgeschlagen.

#### 2.2.1.4 Karieshemmende Monomere

Bislang wurden grundsätzlich drei unterschiedliche Möglichkeiten, karieshemmender Effekte in Füllungswerkstoffen zu integrieren, umgesetzt. Zum einen können dem Material Bestandteile zugesetzt werden, die während der Verweilzeit in der Mundhöhle freigesetzt werden (Fluorid, Silber, etc.), zum anderen kann das Material so modifiziert werden, dass die karieshemmenden Bestandteile an den Füllungswerkstoff gebunden sind (z. B. MDPB = Methacryloyloxydodecylpyridinbromid) (Imazato 1994, 1995). Die dritte Möglichkeit bedingt eine Veränderung der Oberflächenenergie von Füllungsmaterialien in einen Bereich, in denen die ini-

tiale, elektrostatische Adhäsion von Bakterien deutlich erschwert wird (De Jong 1984, Quiryen 1995, Weerkam 1985, 1988).

Peutzfeld (1997) beschreibt drei Ansätze, Fluorid an Monomere zu binden: ein Acryl-Amin- $\text{BF}_3$ -Lewis-Salz (O'Connell 1988), Methacrylyl-Fluorid und ein Acryl-Amin-HF-Salz (Rawls 1987). Diese Fluoridverbindungen können als Copolymere mit den Dentalmonomeren reagieren und werden kovalent in das Polymernetzwerk integriert. Durch Wasseraufnahme kommt es zu einer chemischen Reaktion, die zur Fluoridfreisetzung führt. Durch geringe Veränderungen auf molekularer Ebene kann die strukturelle Integrität aufrecht erhalten bleiben, so dass es zu keiner Beeinträchtigung der werkstoffkundlichen Eigenschaften kommen soll. Weitere fluoridsubstituierte Monomere wurden bereits im letzten Kapitel beschrieben.

Nach Peutzfeldt (1997) ist der bisher interessanteste Ansatz die Synthese des Monomers Methacrylyloxydodecylpyridinbromid (MDPB). MDPB ist ein Syntheseprodukt aus dem antibakteriell wirkenden Dodecylpyridinbromid und einer Methacrylyl-Gruppe. MDPB reagiert als Copolymer mit konventionellen Dentalmonomeren und wird auf diese Weise kovalent in die Polymermatrix eingebunden. Imazato (1994, 1995) zeigte, dass MDPB das Wachstum von *Streptococcus mutans* inhibiert, ohne negative Auswirkungen auf die Polymerisation oder mechanischen Eigenschaften zu haben. In einer weiteren Studie von Imazato (1999) wird berichtet, dass die Wasseraufnahme von Kompositen auf Bis-GMA-Basis durch eine Zugabe von 0,4-0,5% MDPB nicht beeinflusst wird, jedoch kann diese Zugabe zu einer schnelleren Verfärbung des Materials bei einer Temperatur von 37 °C führen. Da MDPB in der Polymermatrix fest gebunden ist und dadurch nicht freigesetzt wird, wird eine permanente karieshemmende Wirkung erwartet. Man nimmt an, dass MDPB primär die Adhäsion von Bakterien an der Füllungsoberfläche verhindert. Inwiefern dieser Effekt auch nach der Bildung der Pelikel noch vorhanden ist und nach welchem Reaktionsmechanismus die Adhäsion verhindert wird, ist noch nicht entgültig geklärt.

Kowitz (1999) zeigte, dass die Zugabe antibakterieller Substanzen wie z. B. Halo (Halo Scientific, Monterey, MA) in einer Konzentration größer 1 Masse % in das kommerzielle Material Herculite (Kerr) eine deutliche antibakteriale Wirkung zeigt, bei gleichzeitiger Farbstabilität auch nach einer Alterung vom 6 Monaten in Wasser. Die antibakterielle Wirkung wurde in einem Zeitraum von 10 Wochen mit *Streptococcus mutans* und *Actinomyces viscosus* untersucht. In einer Studie von Vaidyanathan (1999a) wurden verschiedene Komposite mit einem 1 Masse % Halo Zusatz einer beschleunigten UV Alterung für 24 Stunden unterzogen.

Die Farbstabilität unterschied sich nicht von den Materialien ohne Zusatz. Die gleiche Forschungsgruppe evaluierte weiterhin die antibakteriellen Eigenschaften dieser Komposite in einem Agar-Diffusionsversuch und fanden nach 2 Wochen heraus, dass es Inhibitionszonen gibt, deren Größe mit dem Halo Gehalt steigt und über die Zeit konstant bleiben.

### 2.2.2 Füllkörper

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 (Söderholm 1993). Später wurde Quarz das Material der Wahl, bedingt durch seinen mit Bowen's Kunststoff 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 verhindern durch die langsame Abgabe von Fluoridionen zusätzlich die Bildung von Sekundärkaries (Braden 1997).

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 Füllkörper 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 Kompositen, wurden neuentdeckt und erlebt, speziell als indirekte Restaurationsmaterialien in der Prothetik, eine neue Ära.

Typische Füllkörper für moderne Dentalmaterialien bestehen aus amorphem  $\text{SiO}_2$  (Mikrofüller), Quarz, Bariumglas, Strontiumglas und  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ . Der kennzeichnende Füllergehalt für mikrogefüllte und Hybridkomposite variiert zwischen 60 Masse % bis 88 Masse % mit einer Partikelgröße zwischen 0,05 und 20  $\mu\text{m}$  (Cahn 1992). Eine Studie der letzten Jahre bezüglich kommerzieller stopfbaren und fließbaren Komposite zeigt, dass der Füllkörpergehalt dieser Materialien zwischen 44% und 88% und die Partikelgröße zwischen 0,5 und 20  $\mu\text{m}$  variiert (Tabassian 1999). Viele Komposite beinhalten zusätzlich noch Mikrofüller mit einem mittleren Durchmesser von ca. 0,4  $\mu\text{m}$ . Im allgemeinen wird, durch die Erhöhung der Füllkörpergröße eines Komposites, die Festigkeit, das Elastizitätsmodul und die Zähigkeit erhöht, während die Polierbarkeit und Ästhetik abnehmen. Aus diesem Grund ist die Herstellung eines echten „Universalkomposit“ bisher noch nicht gelungen.

#### 2.2.2.1 Modifizierte Füllkörper

Viele Hersteller von Zahnrestaurationsmaterialien haben in den letzten Jahren kondensierbare bzw. stopfbare Komposite auf dem Markt eingeführt. Diese hochviskosen Materialien beruhen auf einer Modifizierung der Füllkörper in den klassischen Kompositen, der Weg dazu war jedoch von Hersteller zu Hersteller unterschiedlich. So benutzte die Firma 3M für Filtek P60<sup>TM</sup> im Grunde das gleiche  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  Füllkörpersystem wie auch in Z100<sup>TM</sup> (83 Masse % bzw. 61 Vol. % Füllkörper mit einer Füllkörpergröße von 0,01 – 3,5  $\mu\text{m}$ ). Der Unterschied zwischen den beiden Materialien besteht in einem größeren Anteil an feinen Füllkörper in P60 im Vergleich zu Z100, was eine höhere Viskosität des Materials verursacht. Ein ähnlicher Ansatz folgte die Firma Kerr bei der Herstellung von Prodigy<sup>TM</sup>. Dentsply entwickelte mit SureFil<sup>TM</sup> ein Material deren Füllkörperherstellung auf der sogenannten ineinandergreifenden Partikel Technologie („Interlocking Particle Technology“ = IPT) basiert. Der Füllkörpergehalt beträgt 82 Masse % und besteht aus Ba-F-Al-Borosilikatglas Partikeln mit einer mittleren Partikelgröße von 0,8  $\mu\text{m}$  (Maximale Partikelgröße > 20  $\mu\text{m}$ ) gemischt mit amorphem  $\text{SiO}_2$ .

Alert<sup>TM</sup> (Jeneric) besteht aus mehreren Arten von Füllkörpern (81 Masse % bzw. 67 Vol. %), wie Ba-B-Al-Silikatglas, SiO<sub>2</sub> und Glasfaser. Die Länge der Faser kann größer 100 µm sein, mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 10-15 µm. Solitaire<sup>TM</sup> (Heraeus Kulzer) besteht aus Strontium-Fluorid-Glas und SiO<sub>2</sub> (65 Masse %) mit einer mittleren Partikelgröße von 8 µm (0,5-10 µm). Für eine verbesserte Matrix-Füllkörper-Interaktion sind die SrF<sub>2</sub>-Partikel porös, mit einer gleichmäßigen Porenstruktur (Porengröße ca. 100 nm). Die Porenstruktur dieser Füllkörperart macht sie für Monomere penetrierbar, so dass sowohl eine chemische als auch eine mechanische Verbindung mit der Matrix erreicht werden kann (Pelka 1998). Außerdem wird durch die mikromorphologische Oberflächenstruktur ein Verhaken der Füllstoffe erreicht, die eine gute Stopfbarkeit des Materials erlaubt und das „Verfließen“ verhindert (Miara 1997).

Trotz der großen Variation dieser Materialien, bleibt der Hauptunterschied zwischen stopfbaren und nicht-stopfbaren, hochgefüllten Kompositen, lediglich in der Konsistenz der unpolymerisierten Paste. Die stopfbaren Kompositen bieten weder eine verbesserte Festigkeit, Bruchzähigkeit oder Abrasionsresistenz, noch wurde die Polymerisationsschrumpfung herabgesetzt (Ferracane 1999).

Eine der wichtigsten Veränderungen in der Füllkörperherstellung ist die, an Stelle der Zermahlung von Gläsern, eingeführte chemische Fällung. Sol-Gel-Prozesse werden seit Jahren für die Herstellung der Füllkörper in Materialien wie P-50<sup>TM</sup>, Z100<sup>TM</sup>, Filtek Z250<sup>TM</sup>, Filtek P60<sup>TM</sup> eingesetzt. Die Beschreibung dieser Füllkörperherstellungsmethode wurde bereits in vielen Publikationen präsentiert. So berichten Suzuki (1991) und Taira (1993) über die Fällung von TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Füllkörper durch die Reaktion von Tetraethylortosilikat (TEOS) und einen Titan- bzw. Zirkonalkoxid. Durch Modifikationen in der chemischen Zusammensetzung können Effekte wie Transluzenz und Radiopazität hervorgerufen werden. Wei (1997, 1998) beschreibt die Herstellung eines neuen Füllers durch das Sol-gel-Verfahren aus der Reaktion von PMMA-co-3-(trimethoxysilyl)-propylmethacrylat und TEOS. Die PMMA Ketten sind im Siliziumnetzwerk kovalent gebunden und führen zu der Entstehung eines organisch-anorganischen Hybrids. Gemischt mit Bis-GMA/TEGDMA Monomeren, zeigen diese Füllkörper eine hervorragende Benetzung und führen zu einer Steigerung der Druckfestigkeit im Vergleich zu silanbehandelten SiO<sub>2</sub>-Füllkörpern. Ghosh (1996) berichtet über die Herstellung eines radiopaken Füllkörpers in einem Sol-Gel-Prozess durch die Reaktion eines Bariumcarbonates und TEOS. Die Herstellung von nanoporösen SiO<sub>2</sub> Füllkörper

durch einen Sol-Gel-Prozess wird das erste Mal von Seghi (1993, 1994, 1995) beschrieben. Die Füllkörper sind das Resultat einer säurekatalysierten Hydrolyse (HF, HCl und CH<sub>3</sub>COOH) von TEOS. Nach der Trocknung des Gels, folgt das Zerkleinern in einer Kugelmühle, um Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 15 µm, einen Porenvolumen von 10-60 % und mittlere Porenradien von 1-2 nm, herzustellen. Nach einer Silanbehandlung wird das Pulver (>70 Masse %) unter Vakuum mit TEGDMA gemischt. Die Abrasion des neuen Materials wurde in einer Pin-on-Disk-Maschine mit dem Ergebnis untersucht, dass die Abrasionsrate des neuen Komposites um 1,5 bis 5 mal höher als die von natürlichem Schmelz und eines kommerziellen Komposites Herkulite XR<sup>TM</sup> (Kerr) ist. Luo (1997, 1998b) zeigte in einer weiteren Studie, dass die Silanbehandlung womöglich die Porengröße reduziert, was wiederum die Penetration des Monomers in den Poren verhindert. Ohne die Silanbindung ist die Abrasionsrate mit der Porosität der Füllkörper verbunden und wird signifikant mit der Reduktion des Porenvolumens herabgesetzt. Der Autor leitet daher ab, dass der Verbund zwischen Füllkörper und Matrix bevorzugt nanomechanisch stattfindet, was ein Verzicht auf eine Silanisierung erlauben würde und dadurch auch eine bessere Stabilität des Verbundes im wässrigen Milieu erreicht werden kann. Auch die Druckfestigkeit, Bruchzähigkeit und Härte des neuen Materials ist mit den kommerziellen Kompositen durchaus vergleichbar (Luo 1998b).

Kelly und Antonucci (1997) berichten über eine weitere Kompositklasse, entstanden durch eine Füllkörpermodifikation, die IPCs (interpenetrating-phase composites). Die Herstellung der IPCs erfolgt durch Sintern von Keramikpartikeln (Feldspatkeramik, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bis zur Bildung einer kompakten jedoch sehr porösen Keramik, die anschließend silanisiert und mit Methacrylat penetriert wird. Eine Studie der biaxialen Biegefestigkeit zeigte, dass Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> IPCs stärker als die Feldspatkeramik IPC's waren und dass die Silanisierung sehr wichtig für die Steigerung der Festigkeit war. Jedoch wird die Festigkeit durch die Wasserlagerung herabgesetzt, vor allem die IPC's, die mit einem hydrophilen Monomer wie Trifluoromethacrylat infiltriert wurden.

Ein Versuch poröse, dreidimensionale Füllkörper für Dentalmaterialien zu entwickeln, führte zur Entstehung eines neuen Materials mit der Bezeichnung PRIMM als Akronym für „polymer rigid inorganic matrix material“ (Lyles 1997 Patent). PRIMM setzt sich aus einer 1:3 Mischung von Fasern, deren Hauptbestandteil Aluminiumoxid bzw. Siliziumoxid ist, zusammen. Die Fasern werden in eine Lösung aus Wasser und Bindemittel dispergiert, anschließend getrocknet und gesintert. Es entsteht ein poröses (> 85 %), dreidimensionales Fa-

netzwerk, das anschließend gemahlen wird. Die so entstandenen Füllkörper (90-250  $\mu\text{m}$ ) werden silanisiert und mit einem herkömmlichen Acrylatmonomer gemischt. Die mechanischen Eigenschaften dieses Materials sind gleich oder sogar besser als herkömmliche Hybrid- oder mikrogefüllte Komposite. Weitere unabhängige Studien (Bayne 1996, Leinfelder 1997) waren jedoch weniger enthusiastisch.

Einen weiteren vielversprechenden Bereich auf der Suche nach hochleistungsfähigen Materialien, stellt die Forschung nach organisch-anorganischen Hybridmolekülen dar. Antonucci (1997) beschreibt die Entstehung der Organosilsesquioxane mit der generischen Formel  $(\text{RSiO}_{1,5})_n$ . Das atomare Verhältnis O : Si ist 1 : 1,5, daher der Name Sesquioxan. Eine der Möglichkeiten, diese Materialien herzustellen, ist die Hydrolyse und Kondensationsreaktion von Siloxanen oder Silanen. Zang (1997) und Gravel (1997) beschreiben die Synthese von kubischen Silsesquioxanen. Das Ziel ist die Herstellung einer Struktur mit einem starren Silizium-Sauerstoff Kern, an welchem die Methacrylatgruppen kovalent gebunden werden.

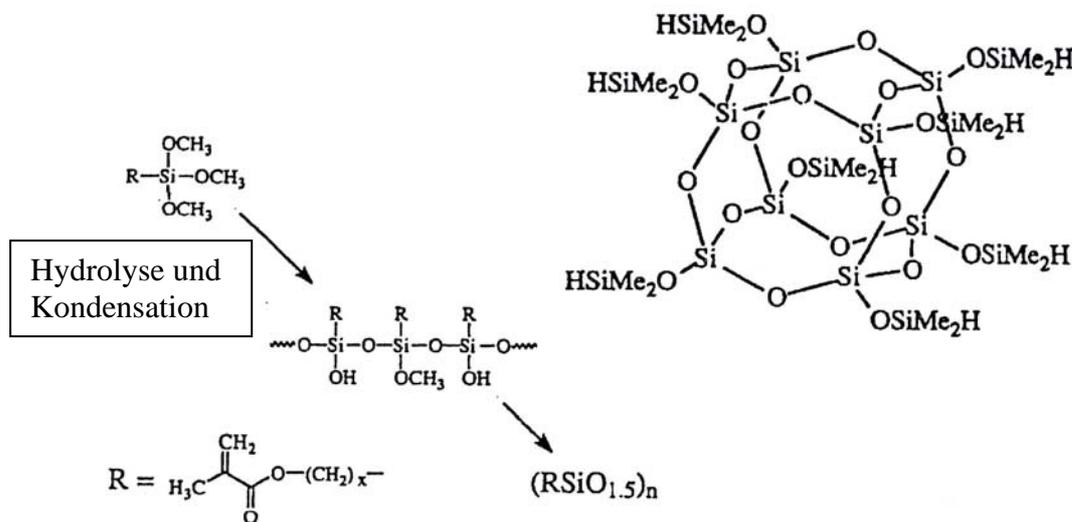


Abbildung 2.2.2.1-1: Chemische Struktur von Silsesquioxane mit linearen bzw. kubische Struktur nach Zhang (1997) und Antonucci (1997)

Eine interessante Idee der letzten Jahren für die Erhöhung der Festigkeit von Kompositen war die Anordnung der  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  Füllkörper mit Hilfe eines elektrischen Feldes (Park 1998). Die Prämisse, die hinter dieser Idee liegt, ist, dass die mineralischen Komponenten in den

natürlichen Zähnen strukturiert ist. Durch das Nachahmen der Natur versprach man sich eine Verbesserung der Eigenschaften von Zahnrestaurationsmaterialien. Hierfür wurden lichthärtende Komposite mit 29-48 Vol. %  $ZrO_2/SiO_2$  Füllkörperanteil hergestellt. Als Monomer wurde UDMA ausgewählt, weil Bis-GMA eine hohe elektrische Leitfähigkeit besitzt und dadurch unpassend für die gezielte Partikelanordnung ist. Als Comonomer und Verdünnungsmittel wurde HDDMA ausgewählt. Unmittelbar vor der Aushärtung wurde ein elektrisches Feld angelegt (60 Hz bis zu  $1 \text{ kV/mm}^2$ ). Die Komposite mit angeordneten Partikeln zeigten eine um 12-20 % Steigerung der Druckfestigkeit entlang der Anordnungsachse. Der Einfluss der Anordnung war jedoch gering, wenn Komposite mit hohem Füllkörperanteil untersucht wurden. TEM Untersuchungen zeigten, dass sich die Partikel, unter den Einfluss des elektrischen Feldes, ketten- und fasernartig angeordnet haben. Es muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass die Anwendung des elektrischen Feldes auch eine Erhöhung der Temperatur impliziert, was unter anderem auch ein Grund für eine effektivere Polymerisation sein könnte. Dieser Ansatz fand jedoch keine klinische Applikation.

#### 2.2.2.2 Füllkörper für eine reduzierte Polymerisationsschrumpfung

Für die Reduktion der Polymerisationsschrumpfung orientierte sich die Forschung nicht exklusiv auf die Modifikation der Monomere. In zahlreichen Studien wurden, mit dem gleichen Ziel, Modelle für eine Veränderung der Füllkörper vorgeschlagen. Alster (1992) zeigte, dass die Einführung von porösen Füllkörpern eine signifikante Reduktion der Polymerisationsspannung verursacht. Es wurde postuliert, dass die Verwendung von nicht silanisierten  $SiO_2$ -microfüller, die dadurch nicht chemisch an die organische Matrix gekoppelt sind, die Reduktion der Polymerisationsspannung durch die Relaxation des ungebundenen Polymers in der Nähe der Füllkörperoberfläche stattfindet (Condon 1989).

Durch die Zugabe von 10 Masse % unsilanisierten  $SiO_2$  in einem Hybridkomposit, das aus Strontiumglass Füllkörpern (65 Masse %) und einer Bis-GMA/UDMA/TEGDMA-Matrix bestand, wurde eine Reduktion der Polymerisationsspannung von mehr als 30 % beobachtet. Wenn der reinen Matrix jedoch nur nicht silanierte Füllkörper beigemischt wurden, konnte keine Reduktion der Polymerisationsspannung gemessen werden. Die Viskosität steigte

jedoch erheblich, wenn die Füllkörper unsilanisiert sind. Daher wurde postuliert, dass die reduzierte Fließfähigkeit der Pasten mit unsilanisierten Füllkörper, im Vergleich zur Pasten mit silanisierten Füllkörper, den spannungsreduzierenden Effekt verursacht und nicht die Füllkörper. Um diese Hypothese zu klären wurde weiterhin ein Versuch gestartet in dem die Füllkörper mit nichtfunktionellen Silanen behandelt wurden, die zwar keine chemische Bindung zur Matrix haben aber von der Matrix gut benetzt werden. Dadurch wurde die Viskosität der Paste nicht erhöht. Verglichen mit Pasten, die den gleichen Anteil an Füllkörper haben, jedoch mit funktionellen Silanen behandelt wurde, zeigten die Pasten mit nichtfunktionellen Silanen eine um fast 50 % reduzierte Polymerisationsspannung (Hilton 1997).

Es kann aus diesen Studien zusammengefasst werden, dass die Zugabe von kleinen Mengen an nichtsilanisierten Füllkörpern eine signifikante Reduktion der Polymerisationsspannung verursachen kann, wenn durch diese Zugabe die Fließfähigkeit des Materials nicht beeinträchtigt wird. Langzeituntersuchungen der Stabilität dieser Materialien bleiben noch offen.

#### 2.2.2.3 Füllkörper mit antikariogener und remineralisierbaren Wirkung

„Tissue engineering“ gewinnt auch in der zahnmedizinischen Forschung zunehmend an Bedeutung. Es wird mit großem Interesse nach Materialien gesucht, die die zerstörte Zahnstruktur ersetzen oder reparieren können. Ein wichtiges Augenmerk wird auf eine remineralisierende Wirkung neuer Materialien gesetzt. Die Applikation von fluoridhaltigen Präparaten, denen eine solche Wirkung in vielen Studien nachgewiesen wurde, ist nur für Kariesläsionen im Anfangsstadium wirksam. Dennoch bleibt die Remineralisation der Zahnstruktur nach der Exkavierung einer größeren Läsion ein wichtiges Forschungsziel.

Viele Komposite werden heute mit fluoridhaltigen Füllkörpern hergestellt, wie z. B.  $\text{YbF}_3$  oder  $\text{YF}_3$ , die in geringen Mengen Fluorid freisetzen können. Handelspräparate mit diesen Zusätzen sind beispielsweise Heliomolar RO<sup>TM</sup> (4,9 Massen %  $\text{YbF}_3$ ), Tetric (3,7 Masse %  $\text{YbF}_3$ ) oder Pertac II ( $\text{YF}_3$ ) (Arends 1995, Dijkman 1993). Dijkman (1992) konnte in einer In-situ-Studie zeigen, dass bereits die geringe Menge Fluorid aus diesen Füllkörpern ausreicht, die Demineralisation von Schmelz und Dentin deutlich zu reduzieren. Es gibt aber nur eine minimale Evidenz, dass diese Materialien eine Sekundärkariesreduktion in den angren-

zenden Bereichen bewirken. Auch über Versuche mit anderen Zusätzen, wie antibakteriell-wirkende Ionen (Ag) wurde berichtet (Yamamoto 1996).

Experimentelle Komposite, basierend auf Calciumphosphat, wurden mit der Hoffnung hergestellt, eine bioaktive Wirkung mit einem Remineralisationseffekt zu erreichen (Skrtic 1996, Park 1998). Es wurde bewiesen, dass diese Materialien eine substantielle Menge an Calcium- und Phosphationen freisetzen, jedoch zeigen diese Materialien im Vergleich zu herkömmlichen Kompositen eine geringe Festigkeit und Stabilität. Exposito (1999) berichtet über das Einsetzen von 62,5 Masse % Hydroxylapatit als Füllkörper für Komposite, mit einer dreifachen Erhöhung des Elastizitätsmodulus im Vergleich zur reinen Matrix, jedoch mit einer unzureichenden Festigkeit. Eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Materialien mit einer remineralisierenden Wirkung wird in Zukunft erwartet.

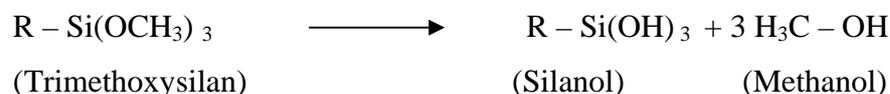
### 2.2.3 Haftvermittler

Die mechanischen Eigenschaften gefüllter Kunststoffe hängen von zahlreichen Faktoren ab. Neben den mechanischen Eigenschaften der Ausgangskomponenten (d.h. von Polymermatrix und Füllstoff), der Größe, Gestalt und räumlichen Verteilung der Partikel und dem Füllstoffanteil hat der Grad der Haftung an den Polymer-Füllstoff-Grenzschichten eine entscheidende Funktion.

Die Anforderungen an den Haftvermittler in der Dentalmedizin reduzieren sich nicht nur auf einen festen Füllstoff-Matrix-Verbund. Eine wesentliche Rolle spielen auch die chemische und biologische Verträglichkeit. Silane, wie MEMO (3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan), sind heute gut untersuchte und bewertete Substanzen (Söderholm 1993).

Die zentrale Einheit eines Silans, das Silizium, trägt zwei unterschiedliche Arten funktioneller Gruppen, die organofunktionelle Gruppe R, die die Haftung zum Polymer herstellt, und die siliziumfunktionellen Gruppen (im allgemeinen Alkoxygruppen), die mit aktiven Stellen eines anorganischen Substrats reagieren können.

Bevor ein Silanmolekül an die Füllstoffoberfläche gekoppelt werden kann, müssen zunächst die an das Silizium gebundenen Methoxygruppen hydrolysiert werden.



Die Reaktion kann entweder an der Oberfläche selbst ablaufen, oder sie wird in saurer, wässriger Lösung vor dem Beschichtungsprozess ausgeführt. Das hierbei entstandene Silanol kann, bei guter Verteilung, einen gleichmäßigen Überzug auf dem Füllstoff bilden und mit dessen Oberflächenhydroxylgruppen unter Ausbildung kovalenter Bindungen kondensieren oder Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. Bei dieser Kondensationsreaktion, die in der Regel durch einen Temperungsprozess bei etwa 100 °C unterstützt wird, bilden sich auf dem Füllstoff Schichten mit Dicken zwischen 5 und 20 nm, die vollständig hydrophob (und damit auch wasserunlöslich) sind. Der hydrophobierende Effekt kommt dadurch zustande, dass der wasserabweisende organische Rest des gebundenen Silans vom Füllstoff weg nach außen steht.

Die Verringerung der Wasseraufnahme ist aber nicht der einzige Effekt, der durch die Silanisierung bewirkt wird. Bedingt durch die starke Hydrophobie ist es überhaupt erst möglich, die Füllstoffe dem Matrixharz in extrem hohem Anteil zuzumischen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass durch die Silanbeschichtung eine gute Benetzbarkeit des Füllstoffes erreicht wird, was wiederum zur Folge hat, dass Lufteinschlüsse an der Phasengrenze vermieden werden. Hierdurch werden notwendige Voraussetzungen für gute Verbundeigenschaften geschaffen.

Die aber wohl wichtigste resultierende Folge aus einer guten Silanisierung ist die Ausbildung einer chemischen Bindung zwischen Matrix und dem beschichteten Füllstoff.

Allerdings bleibt, hinsichtlich der Haftvermittlung zwischen Füllstoff und Matrix durch Silane zu bemerken, dass im feuchten Milieu die Silan/Füllstoff-Bindung allmählich wieder hydrolysiert wird. Dadurch werden die mechanischen Eigenschaften mit der Zeit herabgesetzt (Janda 1990).

Söderholm (1990, 1984) zeigte, dass aus Kompositen, die Glasfüller enthalten, im Vergleich zu Quarz oder Silika, mehr Ionen ausgelaugt werden und es dadurch schneller zur Degradation der Füllkörper kommen kann. Auch wenn Quarz ein hervorragendes Material für die Herstellung von Kompositen ist, kann nur durch Gläserfüllkörper eine adäquate Opazität des Komposites erreicht werden. Es sieht so aus, dass die Füllkörperdegradation in erster Linie durch die schwache oder instabile Adhäsion zwischen Füllkörper und Matrix verursacht wird. Versuche, die Löslichkeit der Füllkörper zu reduzieren, haben daher als Ziel eine Verbesserung dieses Verbundes. Mohsen (1995a) berichtet, dass mit MEMO (3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan) und APM (3-Acryloxypropyltrimethoxysilan) behandelten  $ZrO_2/SiO_2$ - Füllkörper, eine signifikante Reduktion der Wasseraufnahme und Erhöhung der

Festigkeit im Vergleich zu Kompositen die unbehandelte Füllkörper in gleicher Menge enthalten, erreicht wird. Jedoch fand der Autor heraus, dass die besten Ergebnisse dann erzielt wurden, wenn das Silan in der dreifachen Menge der empfohlenen minimalen Menge für eine gleichmäßige Verteilung des Haftvermittlers an der Füllkörperoberfläche appliziert wurde. Mohsen (1995b) zeigte in einer weiteren Studie, dass MEMO ein besser geeigneten Haftvermittler für  $ZrO_2/SiO_2$ - Füllkörper als APM sei. Nihei (1999) berichtet über Füllkörper, die mit einer Mischung von MEMO (3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan) und einen hydrophoben Poly(fluoro)alkyltrimethoxysilan behandelt wurden. Die entsprechenden Kompositen zeigten nach Wasserlagerung eine Steigerung der Zugfestigkeit um fast 40%, im Vergleich zur Kompositen, deren Füllkörper nur mit MEMO behandelt worden waren. In einer ähnlichen Studie untersuchte Takahashi (1999) die Biegefestigkeit von Bis-GMA/TEGDMA Kompositen mit Quarz- oder Bariumglasfasern, nach einer Alterung der Materialien durch Lagerung in Wasser bei 90°C. Die Füllkörper der Komposite wurden mit MEMO oder mit den hydrophoberen MDTMS (10-Methacryloxydecyltrimethoxysilan) silanisiert. Die Ergebnisse zeigten eine Verbesserung der Stabilität nach der Alterung der Komposite mit dem hydrophoberen Silan, und zwar eine 15% Reduktion der Biegefestigkeit nach der Alterung bei der Anwendung von MDTMS bezogen auf eine 30% Reduktion bei der Anwendung von MEMO.

#### **2.2.4 Initiatoren und andere Additive**

Die für die Polymerisation notwendige Energie wird in Form ultravioletter Strahlung oder durch sichtbares Licht geliefert. Als Initiatoren werden meistens Ketone (Kampherchinon CQ, katalysiert die Lichthärtung im sichtbaren Bereich) und Peroxide (Benzoylperoxid) eingesetzt. Die Menge an Initiator (CQ) variiert zwischen 0,17 und 1,03 Masse % (bezogen auf die organische Matrix). Andere Additive, wie Inhibitoren und Stabilisatoren werden in kleinen Mengen (300 – 1000 ppm) zugesetzt (Cahn 1992). Dadurch wird eine Vorpolymerisation verhindert und die Lagerung der Monomerpaste möglich. Die ästhetischen Anforderungen der Zahnfüllungen werden mit Hilfe von Pigmenten und Farbstoffen erreicht. Für den Einsatz im Mundmilieu haben sich Eisenoxide mit guter chemischer Stabilität bewährt.

Die Polymerisation des Bis-GMA-Moleküls kann über ein Redoxsystem gestartet werden, wobei zwischen Auto- und lighthärtende Polymerisate unterschieden wird. Die im Monomer enthaltene Fotoinitiatoren zerfallen durch Lichtabsorption in Radikale, entweder direkt oder erst nach Interaktion mit einem Akzelerator. Die Monomermasse bleibt in einem solchen Fall bis zur Bestrahlung verarbeitbar. Abbildung 2.2.4-1 zeigt zwei für Zahnrestaurationskomposite typische Fotoinitiatoren. In autopolymerisierenden Systemen ist der Akzelerator (z.B. N,N-Bis-(2-Hydroxyethyl)-para-toluidin, DHEPT) das Reduktionsmittel zur Reduktion des Initiators (z.B. Dibenzoylperoxid, BPO, Abbildung 2.2.4-2).

Benzoin-Methylether:



Kampherchinon:

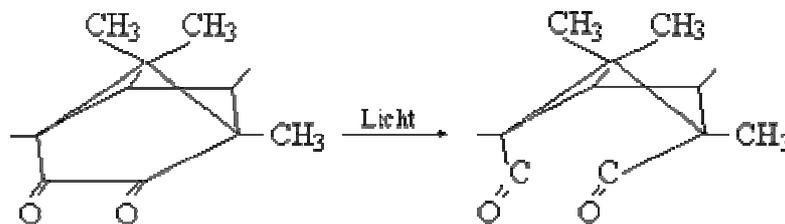


Abbildung 2.2.4-1: Fotoinitiatoren

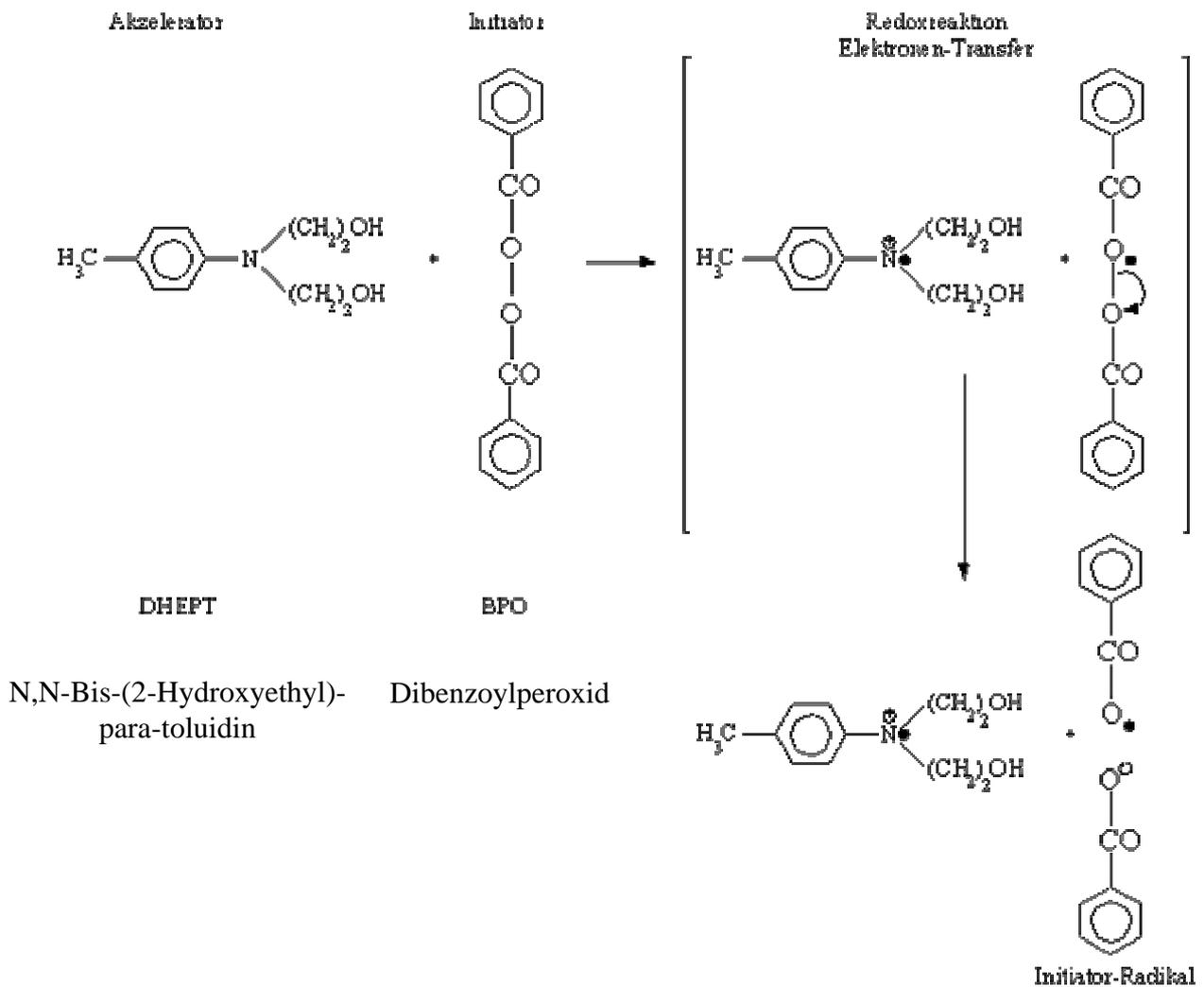


Abbildung 2.2.4-2: Autopolymerisierenden Systeme: Zusammenwirken zwischen Akzelelator (*N,N*-Bis-(2-Hydroxyethyl)-para-toluidin, DHEPT) und Initiator (Dibenzoylperoxid, BPO) (Kullmann 1990)

Neben den Initiatoren enthalten die autopolymerisierenden Kompositmassen weiterhin UV-Stabilisatoren, die den Zerfall von Reaktionsprodukten aus der Polymerisationsreaktion durch UV-Licht verhindern soll.

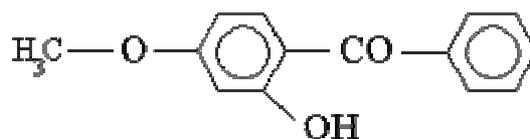


Abbildung 2.2.4-3: Beispiel eines UV-Stabilisators: 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon (HMBP)

Um eine vorzeitige Polymerisation zu verhindern, werden der Monomersubstanz Inhibitoren (ca. 0,01- 0,06 Masse %) zugesetzt, die spontan auftretende freie Radikale abfangen können.

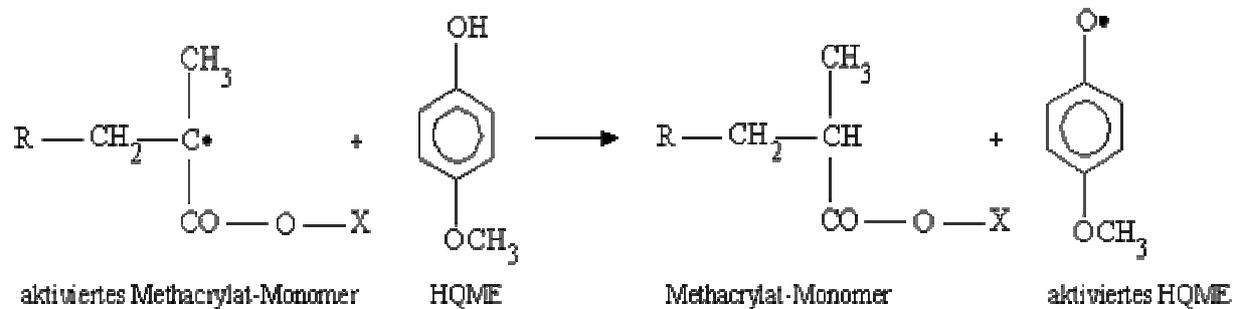


Abbildung 2.2.4-4: Wirkungsweise eines Inhibitors: Hydrochinon-monomethylether (HQME) (Kullmann 1990)

Für eine optimale Aushärtung von Kompositmaterialien ist die Entwicklung der Strategie der Aushärtung mindestens genau so wichtig wie die Art der eingesetzten Lichtquelle. Die für die Polymerisation der lichthärtenden Zahnrestaurationsmaterialien eingesetzten Quellen müssen, für eine optimale Polymerisation, auf die oben beschriebenen Initiatoren angepasst werden. Die Polymerisationsreaktion startet durch die Aktivierung des Fotoinitiators. In einer ersten Annäherung kann jeder aktivierte Initiator eine gewisse Zeit aktiv bleiben (0,1s – 1 s) und eine gewisse Anzahl von Monomere (ca. 50) in das Polymernetz eingliedern (Althoff 2000). Ein Fotoinitiator wird durch die Absorption eines Photons aktiv. Die absorbierte Energie des Photons führt zu einer Änderung der Molekularstruktur und Entstehung eines Radikales. Die Zahl der aktivierten Fotoinitiatoren während der Lichtpolymerisation ist von der Zahl der Fotoinitiatoren die im Material beinhaltet sind, der Zahl der Photonen denen das Material ausgesetzt wird und der Energie der Photonen abhängig. Die Anzahl der Fotoinitiatoren in einem Material ist eine vom Hersteller festgesetzte Materialeigenschaft, während die Zahl und Energie der Photonen durch die Auswahl der Lichtquelle eingestellt werden kann. Die Aktivierung des Fotoinitiators wirkt dann am besten, wenn die Photonenenergie (Wellenlänge) der benötigten Aktivierungsenergie der Initiatoren gleicht. Der meist eingesetzte Initiator für Dentalmaterialien, Kampherchinon (CQ), zeigt ein Absorptionsspektrum zwischen (360-550) nm mit einem Maximum bei  $470 \pm 20$  nm. Alternative Initiatorsysteme (wie z.B. Lucerin) haben

ein Maximum des Absorptionsspektrums bei Wellenlängen kleiner als 450 nm (Hofmann 2002).

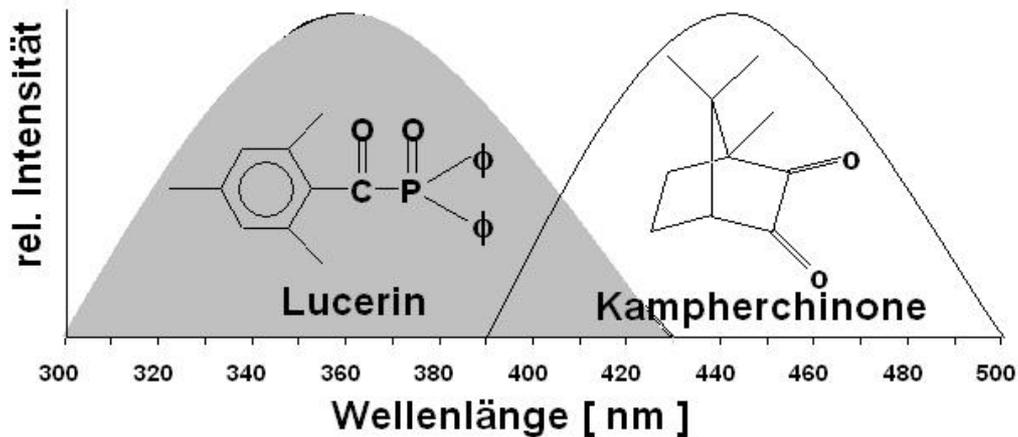


Abbildung 2.2.4-5: Absorptionsspektren von Fotoinitiatoren: Lucerin und Kampherchinone

Diese Überlegungen zeigen, dass die relevanten Lichteigenschaften für die Aktivierung des Initiators, die Wellenlänge und die Zahl der Photonen sind. Demnach kann die Korrelation zwischen Photonenzahl (= Dosis) und Lichtintensität auf folgende Weise beschrieben werden:

$$\text{Dosis} \sim \text{Lichtintensität} \times \text{Zeit} \quad (\text{Althoff 2000})$$

Um eine ausreichende Polymerisation der Kompositfüllungen zu erreichen, sollte die Belichtungsdosis bei ungefähr  $16000 \text{ mWs/cm}^2$  liegen (Koran 1998). Die Effektivität eines Initiators ist durch einen Deaktivierungsmechanismus limitiert. Während der Einfluss des Sauerstoffes und der Stabilisatoren auf die radikalische Polymerisationsreaktion von der Lichtintensität unabhängig ist, wird die Anzahl der aktivierten Fotoinitiatoren davon stark beeinflusst. Ein aktiver Fotoinitiator kann nicht nur eine Polymerisationsreaktion starten, sondern, durch Rekombination mit einem anderen aktiven Fotoinitiator oder Reaktion mit einer aktivierten Polymerkette, auch stoppen. Bei einer hohen Lichtintensität wird jeder aktive Fotoinitiator we-

niger Monomer in das Polymernetz integrieren, d. h. eine höhere Dosis wird notwendig sein um den gleichen Polymerisationsgrad zu erreichen.

Die Strategie einer optimalen Polymerisation ist demnach das Erreichen einer hohen Konversionsrate durch eine minimale Anzahl von aktivierten Fotoinitiatoren, die entweder durch ein Minimum an Photonen oder ein Minimum der Lichtdosis erreicht werden kann. Althoff (2000) zieht aus diesen Überlegungen folgende Richtlinien für eine optimale Polymerisation eines Materials raus:

1. Für eine optimierte Wellenlänge wird eine optimale Polymerisation durch eine minimale Lichtdosis erreicht.
2. Die Belichtung eines Materials soll so gestaltet werden, dass interne Spannungen durch Fließen des Materials vor dem Erreichen des Gelpunktes abgebaut werden können.
3. Eine oberste Intensitätsbegrenzung muss respektiert werden. Für die Polymerisation einer Füllung ist jedoch aus ökonomischen Gründen eine kurze Aushärtungszeit erwünscht. Wenn die Gleichung:  $\text{Dosis} \sim \text{Lichtintensität} \times \text{Zeit}$  berücksichtigt wird, würde eine Halbierung der Zeit eine Verdoppelung der Lichtintensität erfordern, um die gleiche Dosis zu erreichen. Eine Erhöhung der Intensität kommt jedoch mit der zweiten Richtlinie im Konflikt, da eine hohe Lichtintensität und eine verkürzte Polymerisationszeit kein Raum für den Abbau interner Spannungen lässt. Außerdem wird durch eine höhere Intensität auch die Effizienz der Fotoinitiatoren herabgesetzt, wie schon oben geschildert, was eine höhere Dosis für eine gleiche Konversionsrate erfordert. Weiterhin wird durch die Erhöhung der Lichtintensität während der Polymerisation auch die Temperatur in der Pulpa deutlich erhöht, was negative Konsequenzen mit sich bringen kann.

Nachdem sich herausgestellt hatte, dass die ursprünglich benutzten UV-Lampen vor allem aus arbeitshygienischen Gründen und durch die limitierte Eindringtiefe nicht geeignet sind, wurden zuerst Halogengeräte für die Lichtpolymerisation eingesetzt, bis dann (1998) die Plasmalampen und zuletzt (2001) die LED-Geräte hinzukamen, während die zwischenzeitlich (1997) eingeführten Argon-Laser kaum mehr eine Rolle spielen konnten (Kimmel 2002).

Die bisher meist verwendeten Lichtquellen für die Polymerisation von Kompositen sind Halogenlampen (QTH = quartz tungsten halogen). Die emittierte Strahlung dieser Lampen wird zu einem Spektrum gefiltert, das zwischen 380 nm und 400 nm beginnt und zwischen 500 und

520 nm endet (Hofmann 2002). Die daraus resultierenden spezifischen Leistungswerte liegen zwischen  $268,3 \text{ mW/cm}^2$  und  $862,6 \text{ mW/cm}^2$ , was auf eine erhebliche Bandbreite der auf dem Dentalmarkt angebotenen Geräte schließen lässt (Kimmel 2002). Da nur ein kleiner Teil des von den Halogenlampen ausgestrahlten Spektrums für das Aktivieren der Fotoinitiatoren benutzt werden kann, ist die Leistung der QTH Lampen vergleichsweise niedrig. Zusätzlich wird eine beträchtliche Menge Hitze erzeugt, was den Gebrauch von Kühlventilatoren erfordert. Die Weiterentwicklungen dieser Lampen konzentrierten sich nicht nur auf einer Leistungssteigerung der Belichtung, sondern stellten auch verschiedene Bestrahlungsprotokolle wie z. B. die soft-cure-Polymerisation zur Verfügung, die eine bessere Kontrolle der Polymerisationskinetik und dadurch auch der Schrumpfung und Spannungsentwicklung im polymerisierten Material etc. erlaubt.

Die Polymerisation mittels Argon-Laser wurde als Alternative zu den Halogenlampen gesehen (Pradhan 2002). Im Vergleich zur Halogenlampen zeigt der Argon-Laser kein breites Emissionsspektrum, sondern spezifische Emissionsspeaks bei 450 nm und 514 nm. Beide Lichtquellen haben Emissionsspektren, die innerhalb der Absorptionsbande von Kampherchinon fallen. Die Abbildung 2.2.4-6 zeigt zusammenfassend das Emissionsspektrum einer Halogenlampe und einer Argon-Laser-Lampe im Vergleich zur Absorptionsspektrum des Fotoinitiators Kampherchinon.

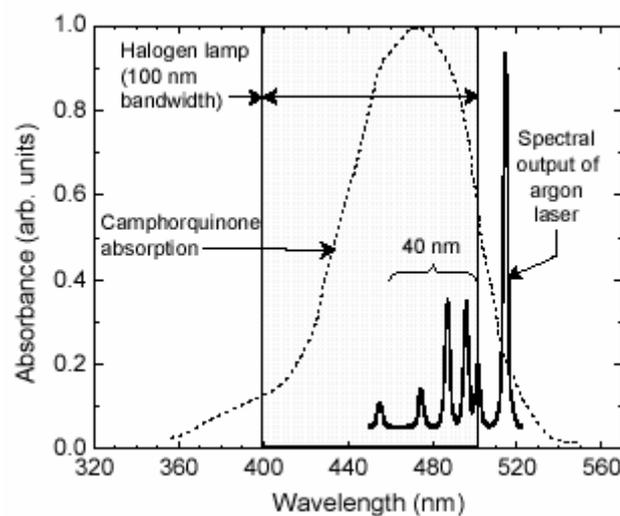


Abbildung 2.2.4-6: Absorptionsspektrum des Fotoinitiators Kampherchinon im Vergleich zur Emissionsspektrum einer Halogenlampe (QTH) und einer Argon-Laser-Lampe (Pradhan 2002)

Um die von der Wissenschaft und Technik geforderte Polymerisationszeit abzukürzen, wurden Geräte für eine "schnelle Polymerisation" entwickelt. Die Polymerisation mit Plasmalicht (PAC = Plasma arc curing) soll einen wichtiger Ansatz zur Reduktion der Polymerisationszeit und -schrumpfung darstellen (Duret 1998). Die Plasmapolymersationsgeräte unterscheiden sich von den konventionellen Halogenlichthärtern neben der mit  $1350 \text{ mW/cm}^2$  fast doppelt so hohen Lichtintensität im Wesentlichen durch das Frequenzspektrum des emittierten Lichtes. Während Halogenlichtquellen ihre Energie über einen weiten Frequenzbereich emittieren, zeichnen sich Plasmalichthärter durch ein schmales Emissionsspektrum, bzw. eindeutig definierten Frequenzen aus. Dennoch werden auch in diesen Fall Filter benutzt, um unerwünschte Wellenlängen abzuschirmen. Die ersten im Handel erhältlichen Plasmalampen wurden zu einem Emissionsspektrum mit einer Bandbreite zwischen 440 nm bzw. 450 nm bis 500 nm gefiltert. Somit waren die Lampen zwar auf das Absorptionsspektrum von Kampherchinon optimal angepasst, konnten jedoch nicht für Materialien, die zusätzlich alternative Initiatoren mit Absorptionsspektren in kürzeren Wellenlängen haben, eingesetzt werden. Die modernen Entwicklungen der Plasmalampen zeigen ein Emissionsspektrum zwischen 380 nm und 500 nm, jedoch mit einer höchsten Emission zwischen 450 nm und 500 nm. Die hohe Intensität der Plasmalampen erlaubt eine Verkürzung der Aushärtungszeit. Die anfangs vom Hersteller empfohlene Aushärtungszeit von 1-3 Sekunden erwies sich für die meisten Materialien unzureichend. Weitere Nachteile sind der um ein Vielfaches höhere Preis der Plasmalampen im Vergleich zur Halogenlampen und die hohe Temperaturentwicklung, verursacht durch die hohe Bestrahlungsintensität (Hofmann 2002).

Die letzten Entwicklungen in der Lichtpolymerisationstechnologie sind die LED-Lampen. Diese Licht emittierenden Dioden-(=LED) Lampen beruhen auf der Halbleitertechnik, bei der aus elektronisch angeregten Atomen Licht in geringer Intensität und mit beschränktem Spektrum ausgesendet wird. Gegenüber dem Halogen- und vor allem dem Plasmalicht ist die Wärmeentwicklung (keine Kühlung) gering. Die akkubetriebenen und damit kabellosen Geräte funktionieren geräuschlos. Lichtleistung und Intensität sind konstant. Die Wellenlänge liegt im Bereich der konventionellen Halogenlampen (440 - 495 nm). Die Polymerisationszeit kann um etwa 25 Prozent verkürzt werden (Kimmel 2002).

## 3 Material und Methode

### 3.1 Materialcharakterisierung

Für die Durchführung der Experimente wurden aus einer Datenbank, die zur Zeit ca. 100 Zahnrestaurationsmaterialien enthält, acht kommerziell erhältliche Hybrid- bzw. mikrogefüllte Komposite selektiert. Die Auswahlkriterien orientierten sich in erster Linie an Unterschieden in der Materialherstellungstechnologie, der Zusammensetzung und den mechanischen Eigenschaften. Mit Z100 wurde ein Material gewählt, das sich durch eine extrem schnelle Polymerisation und einen sehr hohen E-Modul charakterisiert. Als mikrogefülltes Komposit 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 ein Hybridkomposit, bei dem der Verbund Matrix-Präpolymerisat eine mögliche Schwachstelle im System sein könnte, Durafill ist ein mikrogefülltes Komposit mit Präpolymerisat auf Mikrofüllerbasis. Außerdem wurde das erste „submicronfilled Hybridkomposit“ (=Füllkörper  $< 1 \mu\text{m}$ ) Enamel plus HFO und ein Mikrohybridkomposit mit sphärischen Füllkörpern, Palfique Estelite Low Flow, ausgesucht.

Die Zusammensetzungen der untersuchten Materialien nach Herstellerangaben werden in der Tabelle 3.1-1 dargestellt. Tabelle 3.1-2 fasst die acht Materialien, sowie die Hersteller und Chargen Nummern zusammen.

Tabelle 3.1-1: Zusammensetzung der Materialien

Komposit	Material Art	Zusammensetzung	
		Matrix	Füllkörper
<b>Z100™</b>	Hybrid Komposit	- aromatische DMA (Bis-GMA) - aliphatische DMA (TEGMA)	84,5 Masse%: SiO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub> Größe: 0,01 - 3,50 µm
<b>Charisma®</b>	Microgefülltes Komposit	- aromatische DMA (Bis-GMA)	64 Vol.% anorganischer Füller, ohne Silan: Ba-Al-Fluorglas (0,02-2 µm); hochdisperses Siliziumdioxid (0,02-0,07 µm)
<b>Tetric®</b>	Hybrid Komposit	- aromatische DMA (Bis-GMA; 8 Masse%) - aliphatische DMA (TEGMA 3,8 Masse%; Urethandimethacrylat 7 Masse%)	- Ytterbiumtrifluorid (15 Masse%) - Mischoxid, silanisiert (14,5 Masse%) - hochdisperses Siliziumdioxid, silanisiert (1Masse%) - Bariumglas, silanisiert (50,5 Masse%)
<b>Durafill</b>	Microgefülltes Komposit	- aromatische DMA (Bis-GMA) - aliphatische DMA (TEGMA, UDMA)	- Splitterpolymerisat SiO <sub>2</sub> -Verbindungen 60,0 Masse% Größe 0,02 - 0,07 µm
<b>Enamel plus HFO</b>	Submicronfilled Hybridkomposit	- aromatische DMA (Bis-GMA) - aliphatische DMA (TEGMA, UDMA)	- 75 Vol. % anorganischer Füller (0,7 µm) - Pyrogenes SiO <sub>2</sub> (0,04 µm)
<b>InTen-S</b>	Hybrid Komposit mit Präpolymerisaten	- aromatische DMA (Bis-GMA) - aliphatische DMA (Bis-EMA) (DMA = 17,5 Masse%)	- Bariumglasfüller, silanisiert (38,9 Masse%) - Ytterbiumtrifluorid (3 Masse%) - Copolymer (40 Masse%)
<b>Palfique Estelite (LF)</b>	Microhybrid Komposit	- Tetrafunktionelle Methacrylate	82 Masse% sub-micron (0,7 µm), runde SiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> Füllkörper
<b>Filtek Supreme</b>	Nano-komposit	- aromatische DMA - aliphatische DMA (UDMA, bis-EMA)	- Nano-Silica (5-75 nm) - Cluster SiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> ≈ 1µm

Tabelle 3.1-2: Materialien, Hersteller und Chargen-Nummer

Material	Hersteller	Chargen-Nummer
Z100™	3M	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

## 3.2 Messmethodik

Die Studie wurde in mehrere Untersuchungsbereiche gegliedert. Im ersten Teil der Arbeit wurde der Einfluss der Polymerisationsquelle und der Wasserlagerung auf das Aushärteverhalten eines Komposites untersucht. Der zweite Teil beschäftigt sich mit der Entwicklung und Evaluation einer Methode zur Untersuchung der Mikrozugfestigkeit von Adhäsiven. Um mögliche Korrelationen zwischen der Haftfestigkeit und Kontraktionsspannungen zu finden wurden weiterhin Polymerisationsschrumpfmessungen durchgeführt. Außerdem wurden für die acht selektierten Materialien, im Vergleich, das Aushärteverhalten in einer Labor Probenherstellung und unter simulierten klinischen Bedingungen untersucht. Hierfür wurden Linienhärteprofile und Härtekarten, als indirekter Maß für die Polymerisationsqualität eines Materials angefertigt. Für die acht ausgewählten Kompositmaterialien wurden im letzten Teil der Arbeit ausführliche Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften durchgeführt.

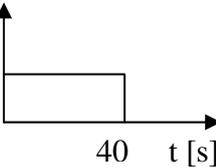
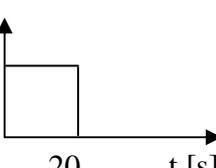
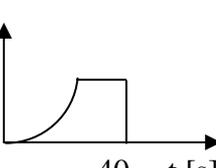
### 3.2.1 Einfluss der Belichtungsquelle und Wasserlagerung auf die Polymerisation von Kompositen

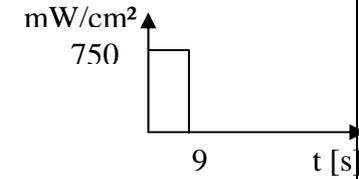
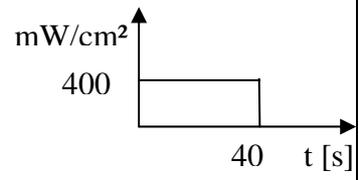
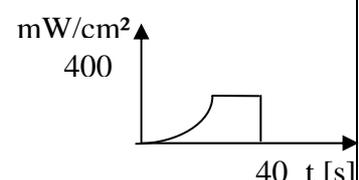
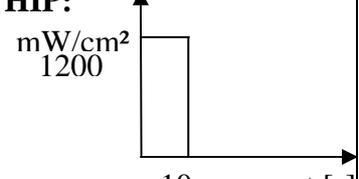
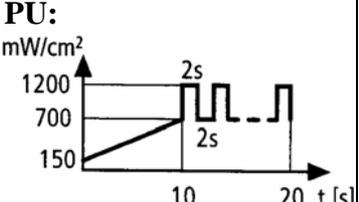
Für die Durchführung der Experimente wurde das Material InTen-S ausgewählt. Die Proben wurden in einer Kunststoffform (Vivadent, Tiefe 10 mm, Breite 4 mm) hergestellt. Hierfür wurde die Form mit einer dünnen Silikonpaste isoliert und das Material zwischen zwei planparallelen Glasplatten, separiert durch einen Streifen transparenter Folie (US-120 KE, Frasa-

co, Tettngang) gepresst. Für die Aushärtung der Proben wurden fünf Polymerisationsgeräte mit insgesamt 11 Programmen verwendet. Pro Programm wurden jeweils sechs Proben hergestellt. Die Intensität und Art der Lampen, sowohl die Hersteller, Belichtungsdauer und die Abkürzung der Programmnamen werden in der Tabelle 3.2.1-1 zusammengefasst.

Die erste Messung der Linienprofile wurde unmittelbar nach der Probenherstellung durchgeführt. Hierfür wurden die nach der Polymerisation aus der Kunststoffform entnommenen Proben in der Mitte mit einer Säge durchtrennt und anschließend mit Diamantpaste poliert. Beginnend ab 0,1 mm unter der Oberfläche wurden Linienhärteprofile in die Tiefe der Proben bestimmt. Es wurde pro Probe ein Linienhärteprofil gemessen. Die weiteren Messungen wurden nach einer Lagerung von 24 Stunden, eine Woche, vier Wochen bzw. sechs Monaten durchgeführt.

Tabelle 3.2.1-1: Polymerisationslampen für Linienprofile

Art	Lampe	Intensität [mW/cm <sup>2</sup> ]	Programm	Dauer [s]	Dosis [mWs/cm <sup>2</sup> ]	Abk.
LED	GC-e light (GC) Serien Nr.: 01/24/00273 G	350	<b>Standard:</b> mW/cm <sup>2</sup> 350  40 t [s]	40s	14000	<b>S</b>
		600	<b>Turbo:</b> mW/cm <sup>2</sup> 600  20 t [s]	20s	12000	<b>T</b>
		600	<b>Soft Cure A:</b> mW/cm <sup>2</sup> 600  40 t [s]	40s	~16000	<b>SCA</b>
		750	<b>Pulse, 10x1:</b> mW/cm <sup>2</sup> 750  10 t [s]	12s	7500	<b>P</b>

		750	<b>Fast Cure:</b> 	9s	6050	<b>FC</b>
	<b>Elipar Freelight</b> (3M ESPE)  Serien Nr.: P000021	400	<b>Standard:</b> 	40s	16000	<b>F_S</b>
			<b>Exponentiell:</b> 	40s	~10500	<b>F_E</b>
<b>Halogen</b>	<b>Astralis 10</b> (Vivadent)  Serien Nr.: 013336	1200	<b>HIP:</b> 	10s	12000	<b>HIP</b>
			<b>PU:</b> 	20s	1900	<b>PU</b>
	<b>Dentacolor XS</b> (Kulzer) Serien Nr.: 14/30777	-	<b>Standard</b>	40s	-	<b>O</b>
<b>Plasma</b>	<b>Easy Cure</b> (DMDS) Serien Nr.: A 900-0750	1900	<b>Programm: 4</b>	6s	11400	<b>PL</b>

Als indirektes Maß für die Beurteilung der Polymerisation wurde die Härte in einem Universalhärteversuch (Fischerscope H100C, Fischer, Sindelfingen) gemessen. Die Messung erfolgte durch eine kontinuierliche Steigerung der Prüfkraft zwischen 0 mN und 500 mN, wobei gleichzeitig die Eindringtiefe des Vickersdiamanten gemessen wurde. Eine ausführliche Beschreibung der Methode wird im Abschnitt 3.2.5.3 dargestellt.

### **3.2.2 Entwicklung und Evaluation einer Methode für die Prüfung von Dentinadhäsiven**

Adhäsive sind heute in der modernen Zahnmedizin nicht mehr wegzudenken. Da die meisten Zahnrestaurationsmaterialien an Schmelz oder Dentin per se nicht haften können, würden sie ohne die in einem separaten Schnitt generierte Haftung schon nach der Polymerisation Spalten bilden. Durch Bakterienkontamination kann es dadurch zu Sekundärkaries oder sogar pulpitischen Beschwerden kommen.

Es herrscht zwar Einigkeit darüber, dass die klinisch-prospektive Studie das Maß aller Dinge bei der Evaluation von Adhäsive ist, aber die lange Laufzeit, die erforderlich ist, um aussagekräftige Resultate zu erzielen, steigt erheblich die Attraktivität aber auch Anforderung an zuverlässige Labormessverfahren für die Haftfestigkeit.

In dieser Studie wurde daher ein Mikrozugprüfverfahren entwickelt und getestet. Hierfür wurde für eine Universalprüfmaschine (MCE 2000ST, quick test Prüfpartner GmbH, Langenfeld, Deutschland) ein Aufsatz gebaut (*Abbildung 3.2.2-1*), der unter Zug belastet werden kann. Der Mikrozug-Aufsatz besteht aus zwei Stahlzylindern mit einem Durchmesser von 15 mm, die zusammengefügt werden können, so dass der minimale Abstand zwischen den Zylindern 2 mm beträgt. Aus dem Metallblock wurden, parallel zueinander, zwei Vertiefungen unterschiedlicher Geometrie ausgefräst. Der gebaute Aufsatz kann somit für die zwei klassischen Probekörper des  $\mu$ -Zugversuches, die von Sano (1994) etabliert wurden, die Sanduhr-Form und die Stäbchen-Form, eingesetzt werden.

Ein entscheidender Faktor bei der Messung von Haftfestigkeit ist das möglichst belastungsfreie Einbringen der zu testenden Probekörper im Versuchsaufbau. Daher wurde für das Befestigen der Proben im Versuchsaufbau die Klebtechnik gewählt. Die Probekörper werden unter Zugbelastung getestet. Um Scherkräfte während der Belastung zu verhindern ist eine perfekte vertikale Anordnung der Probekörper im Versuchsaufbau unerlässlich.

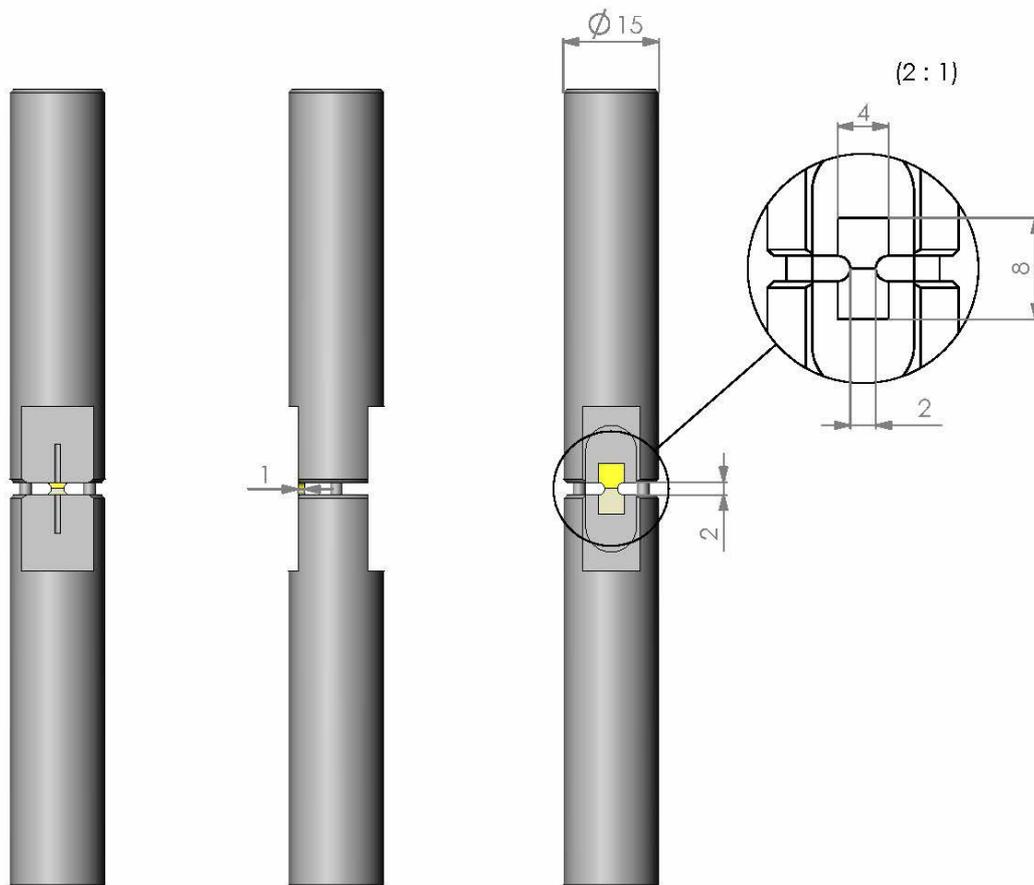


Abbildung 3.2.2-1: Schematische Darstellung des Aufsatzes für den Mikrozugversuch

Für den Mikrozugversuch wurden 32 frische Molaren ausgesucht, die bis zur Messung in Ringerlösung gelagert wurden, und in acht Gruppen randomisiert eingeteilt. Anschließend wurden große Klasse I Kavitäten präpariert (Tiefe ca. 3 mm, Breite ca. 4 mm, Länge ca. 5 mm). Die Zähne wurden mit den in *Tabelle 3.1-1* dargestellten Materialien restauriert. Für alle acht Gruppen wurde dasselbe Zweikomponenten Haftvermittlersystem verwendet (Clearfil™ SE Bond, Kuraray Medical Inc., Okayama, Japan: Bond LOT 00267A, Primer LOT 00238 A), das nach Herstellerangaben appliziert wurde und mit der Polymerisationslampe Astralis 10 (Vivadent, Programm Adh., Lichtintensität 650 mW/cm<sup>2</sup>) 20 s lang ausgehärtet

wurde. Die Lichtintensität der Lampen wurde vorher durch ein Radiometer (Radiometer 100, Demetron Research Corp., Danbury, USA) überprüft. Die Restaurationsmaterialien wurden in den Kavitäten in der Bulk-Technik appliziert und mit der Polymerisationslampe Astralis 10 (Vivadent, Programm HIP, Lichtintensität 1200 mW/cm<sup>2</sup>) für 10 Sekunden ausgehärtet. Die Zähne wurden anschließend für 24 Stunden bei 37 °C in destilliertem Wasser gelagert.

Für den Mikrozugversuch ( $\mu$ -TBST = micro-tensile bond strength test) wurden die Zähne in Sanduhr-Form geschnitten. Hierfür wurden parallel zur Zahnängsachse und mit Hilfe einer Diamantsäge (Isomet low speed saw, Buehler, Düsseldorf, Deutschland) unter Wasserkühlung, Schnitte angefertigt. Die so entstandenen 4 bis 6 ca. 1 mm dicken Scheiben pro Zahn, wurden mit einem 2 mm diamantierten Bohrer mit einem Handstück, unter Wasserkühlung, in Sanduhr-Form so präpariert, dass die Länge der noch gebundenen Fläche ca. 2 mm betrug. Die Proben wurden anschließend mit einem Sofortklebstoff auf Cyanacrylatbasis (LOCTITE® 406, Loctite GmbH, München, Deutschland) in dem Mikrozugaufsatz geklebt und nach drei Minuten in einer Universalprüfmaschine (MCE 2000ST, quick test Prüfpartner GmbH, Langenfeld, Deutschland) mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit von 0,5 mm/min belastet. Die für den Bruch der Proben notwendige Kraft wurde aufgenommen und daraus, unter Berücksichtigung der initial gebundenen Fläche, die Mikrozugfestigkeit berechnet.

### 3.2.3 Polymerisationschrumpfung

Zur Messung der Polymerisationsspannung wurde ein Stress-Strain-Analyzer verwendet (SSA-Maschine, Dullin, München), der an der Poliklinik für Zahnerhaltung und Parodontologie München im Rahmen einer Diplomarbeit entwickelt wurde (Dullin 1999).

Zum Messaufbau der SSA-Maschine (Bild 3.2.3-1) gehören der Messrahmen mit Messkammer, ein Piezo-Translator, ein Kraftsensor (Lastmessdose), das Steuergerät für den Piezo-Translator, die Stativhalterung für die Polymerisationslampe, das Zusatzgehäuse, das die Energieversorgung und Signalkodierung für die Kraft-, Temperatur- und Lichtsensoren enthält und der PC mit einer Datenerfassungskarte. Diese setzt die analogen Ausgangssignale der einzelnen Sensoren in digitale Signalformen um, die vom Rechner entsprechend weiterverarbeitet werden können. Die detaillierte Beschreibung des Messaufbaues ist in der *Abbildung. 3.2.3-1* dargestellt.

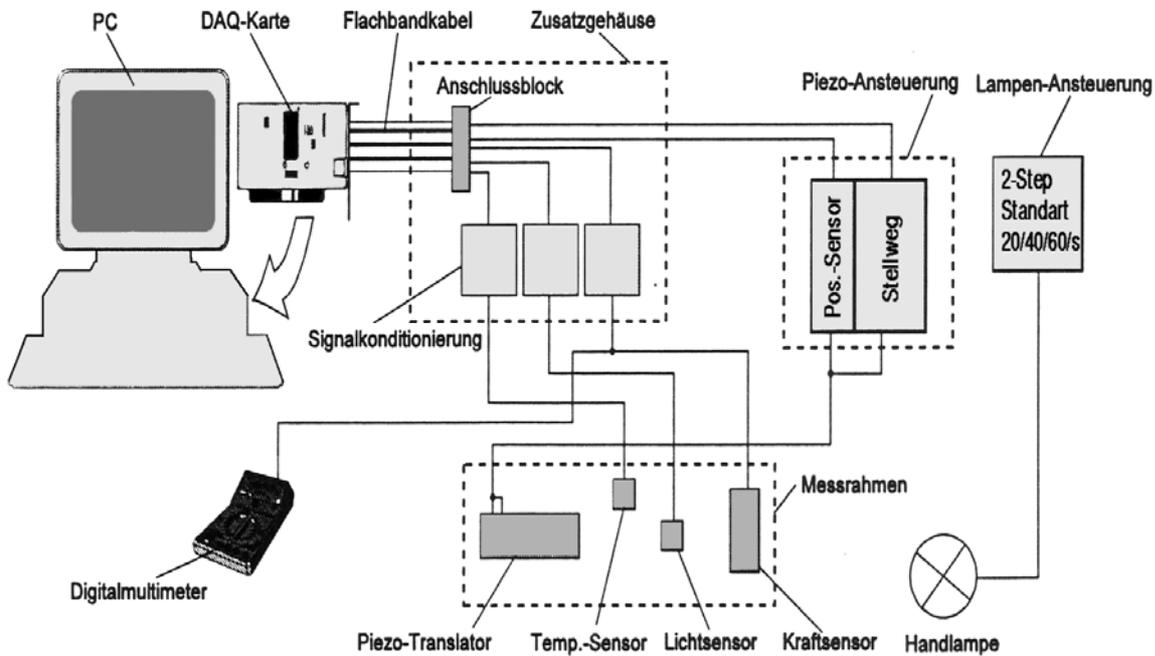


Abb. 3.2.3-1: Messaufbau der SSA-Maschine nach Dullin

Für die Beurteilung der Polymerisationsschrumpfung wurde für diese Studie die statische Messung der Spannung mit Kompensation der Lastmessdosen-Compliance angewendet. Hierfür wurde die Nachgiebigkeit des Messaufbaus berücksichtigt. Diese setzt sich grundlegend aus dem Messweg der Lastzelle und der elastischen Deformation von Prüfmaschine und Einspannung zusammen. Mittels der Wegkompensation registrierte eine Lastzelle die sich aufbauende Kraft bei konstanter Probenlänge. Dadurch konnte trotz fester Einspannung der Probenhalter ein freies Schrumpfen erfolgen.

Zur kraftschlüssigen Verbindung zwischen den zu untersuchenden Kompositproben und Probenhaltern wurden Einweg-Aluminiumattachments verwendet, die zuerst vorbehandelt wurden, um eine entsprechende Verbindung mit dem Komposit zu gewährleisten. Hierfür wurden die Aluminiumprobenhalter mit dem Rocatec-System (ESPE, Seefeld, Deutschland) behandelt. Dabei wurden mit Hilfe eines speziellen Strahlmittels Silikatpartikel auf der Metalloberfläche verankert, die sich dann untereinander verbinden und eine keramikartige Schicht bilden. Die so vorbereiteten Oberflächen wurden anschließend mit einer Silanschicht (ESPE-Sil, ESPE,

Seefeld, Deutschland) versehen, um einen chemischen Verbund zwischen Komposit und Silikatschicht zu ermöglichen. Der Auftrag der Silanlösung erfolgte unmittelbar vor Versuchsbeginn.

Um eine von den Kontaktflächen abgesehen freie Schrumpfung zu gewährleisten, musste der Formaufsatz entsprechend isoliert werden. Dies geschah zum einen durch eine Silikonpaste (Baysilone®) die mit einem Pinsel in einer dünnen Schicht aufgetragen wurde und zum anderen durch eine Teflonfolie (Polytetrafluorethylen). Anschließend wurde der mit Teflonfolie isolierten Formaufsatz auf den Tischaufsatz adaptiert. Zwei vorbehandelte Probehalter wurden gegenüberliegend in Klemmschalen verschraubt, wodurch der eine mit der Lastmessdose und der andere mit dem Piezotranslator verbunden wurde. In den Zwischenraum wurde das Füllungsmaterial eingebracht.

Mittels Lichtsensor konnte synchron mit dem Start der Polymerisationslampe die Aufzeichnung der Messdaten initiiert werden. Die Empfindlichkeit des Sensors wurde durch ein Potentiometer optimal an die jeweiligen Umgebungslichtverhältnisse angepasst. Der Temperatursensor, ein Platin-Chip Sensor (Pt 100), dokumentierte die Umgebungstemperatur in der Messkammer. Eine Datenerfassungskarte setzte die analogen Ausgangssignale der einzelnen Sensoren in digitale Signalformen um, die vom Rechner weiterverarbeitet wurden. Es wurde, bei einer Messdauer von 300 s, ein Kraft- Zeit und ein Temperatur-Zeit-Diagramm aufgenommen.

Die Lichtintensität der Lampen wurde vorher durch ein Radiometer (Radiometer 100, Demetron Research Corp., Danbury, USA) überprüft.

Für die Beurteilung der Polymerisationsgüte wurden die Proben nach der Polymerisation und der Messung der Polymerisationskontraktion mit dem Nanoindentor (Fisherscope H100C, Fischer, Sindelfingen) vermessen.

### **3.2.4 Vergleich des Aushärteverhaltens von Kompositmaterialien in eine Labor Probenherstellung und unter simulierten klinischen Bedingungen.**

Da die Polymerisation eines Materials nicht nur von der Art, Entfernung der Belichtungsquelle, Dauer der Belichtung oder Temperatur abhängt, sondern auch von dem durch Reflexion zurückgewonnenem Licht beeinflusst wird, wurde im nächsten Versuch der Einfluss der Materialumgebung während der Polymerisation untersucht.

Hierfür wurde für die in der *Tabelle 3.1-1* dargestellten Materialien in einem Nanoindenter (Fisherscope H100C, Fischer, Sindelfingen) ein Härteverlauf gemessen. Die Aushärtung der Materialien erfolgte auch in diesem Fall mit der Lampe Astralis 10 (Programm HIP, Aushärtedauer 10s). Es wurden zum einen Proben in einer Kunststoffform (Vivadent) hergestellt, zum anderen wurden, analog Abschnitt 3.2.2, Klasse I Kavitäten präpariert. Nach 24 h Lagerung in destilliertem Wasser bei 37 °C wurden mit Hilfe einer Säge (Isomet low speed saw, Buehler, Düsseldorf, Deutschland), sowohl die in der Kunststoffform hergestellten Proben als auch die restaurierten Zähne in der Mitte längs geschnitten und anschließend mit Diamantpaste poliert. Beginnend ab 0,1 mm unter der Oberfläche wurden Linienhärteprofile in die Tiefe der Proben bestimmt. Für die Zähne wurden im Bereich der Restauration, Flächenhärteprofile angefertigt. Die Messbedingungen waren mit dem in Abschnitt 3.2.5.3 dargestellten Versuch identisch.

### **3.2.5 Mechanische Eigenschaften**

Die große Vielfalt der mechanischen Eigenschaften der Kompositen lässt sich nicht ohne Schwierigkeiten in adäquater Weise messtechnisch erfassen. Die Probengröße und Probengestalt sollen so gewählt werden, dass eine Übertragbarkeit der Messergebnisse auf die praktisch eingesetzten Zahnfüllungen gewährleistet wird. Außerdem sollen die Untersuchungsbedingungen die real in der Praxis auftretenden Belastungszustände und Umgebungseinflüsse möglichst gut simulieren. Aus diesen Gründen wurde für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften eine Reihe komplexer Untersuchungen durchgeführt, die ein umfassendes Verständnis des Verhaltens der Materialien erlauben soll. Hierfür wurden für die acht ausgewählten Kompositmaterialien (Tabelle 3.1-1) Biegefestigkeit und E-Modul im Biegeversuch, Druckfestigkeit und E-Modul im Druckversuch, diametrale Zugfestigkeit und E-Modul im Diametralenzugversuch, Bruchzähigkeit, sowie auch mechanische Eigenschaften in einem Universalhärteversuch bestimmt.

### 3.2.5.1. Festigkeit und Elastizitätsmodul

Die **Biegefestigkeit** wurde in einem Drei-Punkt-Biegeversuch in Anlehnung an ISO/DIN 4049:1998 bestimmt. Die dazu verwendeten stäbchenförmigen Proben (2 x 2 x 16) mm wurden in einer Matrize aus rostfreiem Stahl hergestellt. Das Material wurde zwischen zwei parallelen Glasplatten, die durch einen Streifen transparenter Folie separiert waren (US-120 KE, Frasaco, Tett nang) ausgeformt. Die Polymerisation erfolgte in einem Lichtofen (Dentacolor XS, Kulzer, Wehrheim), was ein gleichzeitiges Aushärten der gesamten Oberfläche gewährleisten soll. Die Proben wurden auf beiden Seiten je 40 s polymerisiert und anschließend mit Schleifpapier der Körnung P4000 (FEPA) beschliffen, 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, Germany) in einem Drei-Punkt-Biegeversuch mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit von 0,5 mm/min bis zum Bruch belastet. Während der Prüfung lagen die Proben bei Raumtemperatur in destilliertem Wasser. Die Biegefestigkeit wird definiert als die Biegespannung bei Bruch, und wird folgendermaßen berechnet:

$$\sigma = \frac{3Fl}{2bh^2} \quad (3.2.5.1-1)$$

mit: F = maximale Kraft [N]

l = Distanz zwischen den beiden Stützpunkten [mm]

b = Breite des Probekörpers [mm]

h = Dicke des Probekörpers [mm]

Aus der Steigung der Kurven  $F = f(\Delta l)$  (Belastungskraft als Funktion der Längenänderung) wurde, im linearen Bereich, mit Hilfe eines speziell dafür entwickelten Programms (fit\_lin, Gloger, Weilheim) und unter Berücksichtigung der Zusammenhänge von Festigkeit und Dehnung im Drei-Punkt-Biegeversuch, das E-Modul bestimmt.

$$E = \frac{Fl^3}{4\Delta l bh^3} \quad (3.2.5.1-2)$$

mit: F = maximale Kraft [N]

l = Distanz zwischen den beiden Stützpunkten [mm]

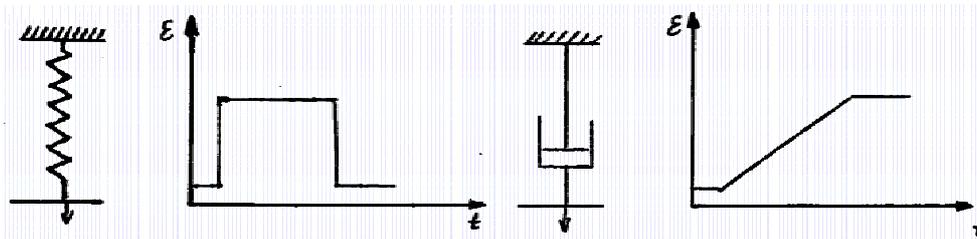
b = Breite des Probekörpers [mm]

h = Dicke des Probekörpers [mm]

$\Delta l$  = Längenänderung

Jede Zug- oder Druckbeanspruchung der Kunststoffe führt zu einer Verformung. Für kleine Spannungen ist der Quotient aus Spannung und Dehnungsänderung proportional (Hookesches Gesetz). Die Entlastung der Probe stellt die ursprüngliche Form wieder her. Im Bereich geringer Verformungskräfte sind Kunststoffe elastisch. Der Elastizitätsmodul  $E$  kann als Werkstoffkennzahl bestimmt werden. Die Spannungs-Dehnungs-Kurven verlaufen bei hohen Spannungen degressiv, in Abhängigkeit von der Prüftemperatur und der Natur des Kunststoffs. Im Bereich mittlerer bis hoher Verformungskräfte und bei steigender Temperatur, auch bei längerer Belastungszeit, überlagert eine viskose Verformung die elastische Verformung. Die Molekülketten gleiten aneinander vorbei, die Verformung wird irreversibel. Da das Diagramm Kraft als Funktion der Dehnung für Kompositen, bedingt durch die Kunststoffmatrix, nur näherungsweise linear ist, wurde mit Hilfe eines weiteren Programms (fit, Gloger, Weilheim), unter Berücksichtigung des visko-elastischen Verhaltens der Materialien, das E-Modul im Drei-Punkt-Biegeversuch erneut bestimmt.

Das Feder-Stoßdämpfer-System verdeutlicht das visko-elastische Verhalten:



$$\text{Hookesches Gesetz: } \sigma = E \cdot \varepsilon; \quad \text{Newton-Viskosität: } \tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \text{ bzw. } \sigma = \eta \cdot \dot{\varepsilon}$$

Ein kombiniertes Modell dieser beiden in Serie geschalteten Systemen (Maxwell-Modell) erlaubt die Berechnung des visko-elastischen E-Modul.

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 Probe wurden zwischen zwei Platten der Universalprüfmaschine gesetzt und mit einer axialen Kraft bei einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit von 0,5 mm/min bis zum Bruch belastet. Aus dem Spannungs-Dehnungs-Diagramm wurde auch in diesem Fall im linearen Bereich der Elastizitätsmodul bestimmt.

$$\sigma = \frac{F}{r^2\pi} \quad (3.2.5.1-3)$$

mit: F = maximale Kraft [N]  
r = Zylinderradius [mm]

Aus dem Spannungs-Dehnungs-Diagramm wurde auch in diesem Fall im linearen Bereich der Elastizitätsmodul bestimmt.

$$E = \frac{Fl_0}{r^2\pi\Delta l} \quad (3.2.5.1-4)$$

mit: F = maximale Kraft [N]  
r = Zylinderradius [mm]  
l<sub>0</sub> = initiale Länge des Zylinders [mm]  
Δl = Längeänderung

Die **diametrale Zugfestigkeit und das dazugehörige E-Modul** wurde nach analoger Methode mit Probekörpern mit einer Höhe von 3 Millimetern und ein Durchmesser von 6 Millimetern bestimmt.

$$\sigma = \frac{F}{rd\pi} \quad (3.2.5.1-5) \text{ bzw.}$$

$$E = \frac{Fl_0}{dr\pi\Delta l} \quad (3.2.5.1-6)$$

mit: F = maximale Kraft [N]  
r = Zylinderradius [mm]  
d = Zylinderdicke [mm]  
l<sub>0</sub> = initiale Länge des Zylinders [mm]  
Δl = Längeänderung

### 3.2.5.2 Bruchzähigkeit

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 mit dem Biegeversuch. Vor der Belastung wurde mit Hilfe einer Bandsäge (Proxxon MBS 220/E) eine Kerbe in die 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.

$$K_{IC} = \frac{3(a/W)^{1/2}[1.99 - a/W(1 - a/W)(2.15 - 3.93a/W + 2.7(a/W)^2)]PS}{2(1 + 2a/W)(1 - a/W)^{3/2}BW^{3/2}} \quad (3.2.5.2-1)$$

mit: P = maximale Kraft [N]

S = Distanz zwischen den Stützpunkten (=12 mm) [mm]

B= Breite [mm]

W= Dicke [mm]

a = Kerblänge [mm]

### 3.2.5.3 Universalhärtemessverfahren

Weitere mechanischen Eigenschaften wurden in einem **Universalhärtemessverfahren** (Fischerscope H100C, Fischer, Sindelfingen). Hierfür wurde das E-Modul, die Vickershärte und das Verhältnis der elastischen Eindringarbeit des Indentors zur totalen aufgebrauchten 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 Diamantspray (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 Universalhärtewert  $HU = F/A$  ( $A$  = 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 das elastische Eindringmodulus  $Y_{HU}$  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  $W_{\text{total}}$  wird nur teilweise als plastische Deformationsarbeit  $W_{\text{plastisch}}$  verbraucht. Der Rest wird bei Rücknahme der Prüfkraft als Arbeit der elastischen Rückverformung  $W_{\text{elastisch}}$  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.

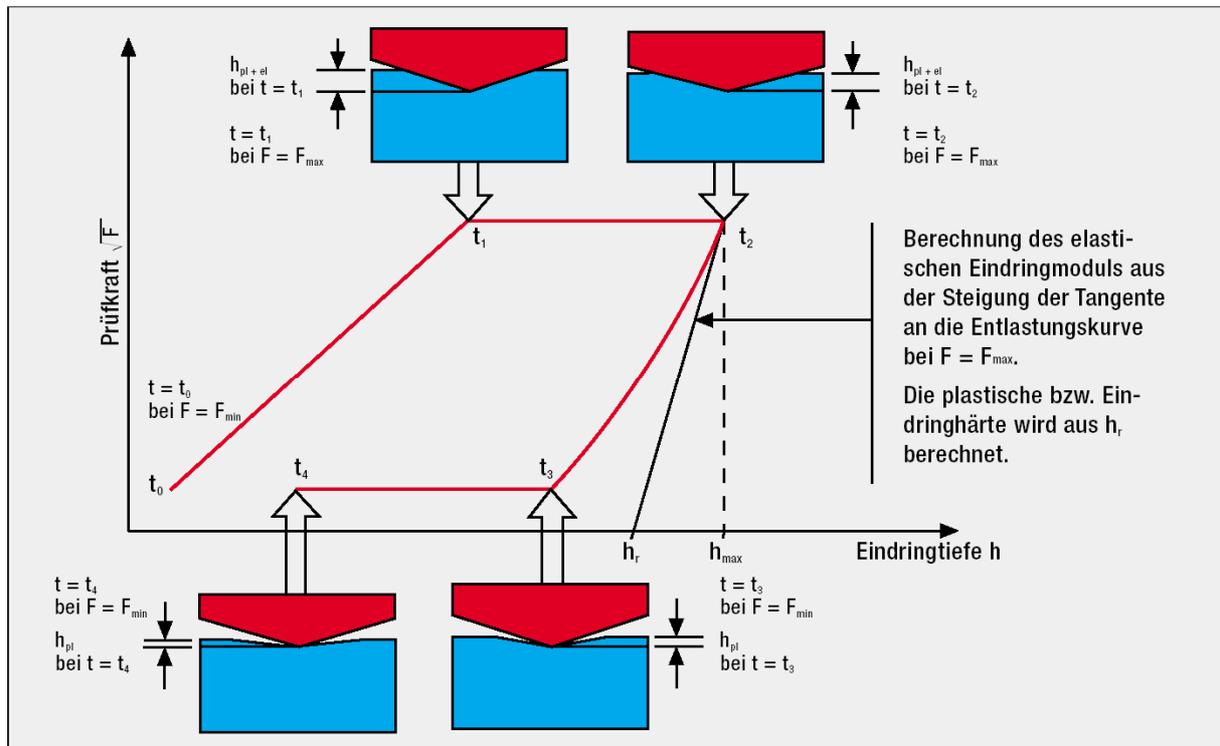


Abbildung 3.2.5.3-1: Messzyklus des Härteprüfgerätes Fischerscope HI100C mit folgenden Zeitabschnitten:

$t_0 - t_1$ : Prüfkraftaufbringung von minimaler bis maximaler Prüfkraft. Plastische und elastische Verformung ergeben den gesamten Härteeindruck. Nur in diesem Zeitabschnitt erfolgt eine Härteberechnung.

$t_1 - t_2$ : Die maximale Prüfkraft wird während einer vorwählbaren Zeitdauer konstant gehalten. Die gemessene Eindringtiefenänderung gibt Aufschluss über das Kriechverhalten des Materials.

$t_2 - t_3$ : Rücknahme der Prüfkraft. Aus der Steigung der sich ergebenden Kurve bei  $F_{\max}$  wird der „Elastische Eindringmodul“ berechnet.

$t_3 - t_4$ : Die minimale Prüfkraft wird konstant gehalten.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Rolle der Polymerisationsquelle und Alterung

In den Abbildungen 4.1-1 bis 4.1-22 wird der Verlauf der Härte als Funktion der Belichtungsquelle und der Wasserlagerung für das Komposite InTen-S (Vivadent) dargestellt. Die Abbildungen 4.1-1 bis 4.1-14 fassen die Ergebnisse der LED-Lampen, fünf Belichtungsarten der Lampe GC-e light und zwei der Lampe Elipar Freelight (3M ESPE) zusammen. In den Diagrammen 4.1-15 bis 4.1-18 werden zwei Programme der Halogenlampe Astralis 10 (Vivadent, Programm PU und HIP) dargestellt. Die Ergebnisse der Härtemessungen für die Aushärtung der Proben in einem Polymerisationsofen (Dentacolor XS) werden in den Abbildungen 4.1-19 und 4.1-20 präsentiert. Die Abbildungen 4.1-21 und 4.1-22 fassen die Ergebnisse der Polymerisation mit der Plasma Lampe Easy Cure (PL) zusammen.

Die untersuchten Probekörper wurden sowohl direkt nach der Herstellung als auch nach einer Wasserlagerung bei 37°C von einem Tag, einer Woche, vier Wochen und respektiv sechs Monaten gemessen. Die eingezeichneten Härteprofilkurven in Abhängigkeit der Tiefe stellen Mittelwerte von jeweils sechs Proben dar. Als maximaler Härtewert wird, so wie bei der Interpretation der Härtekarten im nächsten Kapitel, die Härte bei einer Tiefe von 0,5 mm gewählt, da in dieser Tiefe der Einfluss der Sauerstoffinhibitionsschicht und den eventuellen Inkonsistenzen bei der maschinellen Prüfung der Härte, bedingt durch den Effekt des Probenrandes, eliminiert werden.

Abbildung 4.1-1 fasst die Ergebnisse der Aushärtung und Dauer der Wasserlagerung des Komposites InTen-S mit der Lampe GC-e light im Standardmodus (S) für eine Dauer von 40s

zusammen. Der Verlauf der Härte in Abhängigkeit von der Tiefe für InTen-S, ausgehärtet mit der Lampe GC-e light im Standardmodus, direkt nach der Polymerisation, variiert in dem Intervall [46,5 - 12,9]. Somit wird die Härte bei einer Tiefe von 5,9 mm um 74% herabgesetzt. Der 80% Härtewert wird bei einer Tiefe von 2,7 mm erreicht. Durch die Wasserlagerung wird die Härte deutlich erhöht. Der maximale Härtewert wird somit nach einer Wasserlagerung von 24 Stunden um 0,6 % bzw. nach einer Woche um 26% höher, um nach sechs Monaten Lagerung einen 33,6% höheren Wert als direkt nach der Polymerisation zu erreichen.

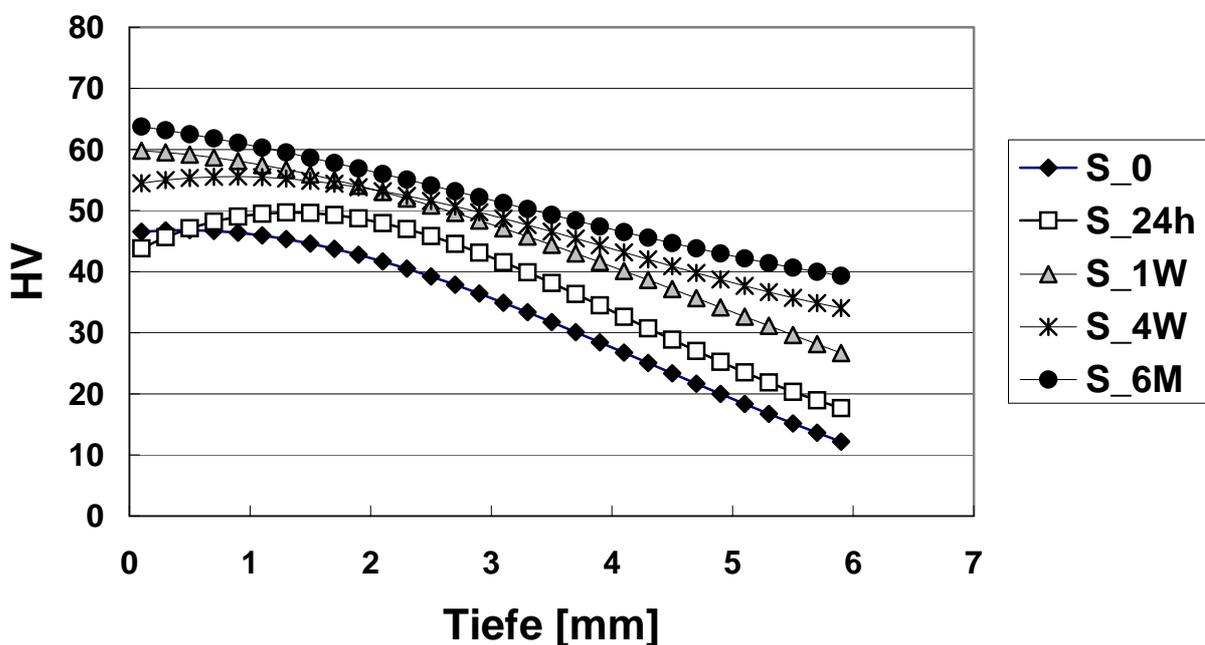


Abbildung 4.1-1: InTen-S: Härteprofil als Funktion der Lagerung nach einer Belichtung mit der Lampe GC (Programm Standard: Belichtungsdauer 40 s, Intensität 350 mW/cm<sup>2</sup>)

Die prozentuale Härtezunahme mit der Dauer der Wasserlagerung und in Abhängigkeit der Tiefe wird im Diagramm 4.1-2 dargestellt. Mit Ausnahme von der 24 Stunden Wasserlagerung, die eine annähernd lineare Abhängigkeit zeigt, ist die prozentuale Härtezunahme im Anfangsbereich der Kurven zuerst nahezu konstant, um nach einer Tiefe von ca. 2,5 mm eine exponentielle Abhängigkeit mit der Tiefe zu zeigen. So wird die minimale Härte gemessen direkt nach der Polymerisation des Komposites bei einer Tiefe von 5,9 mm nach einer Wasserlagerung von 24 Stunden um 45 %, nach einer Woche um 119 %, nach vier Wochen um 180 % bzw. nach sechs Monaten um 223 % gesteigert.

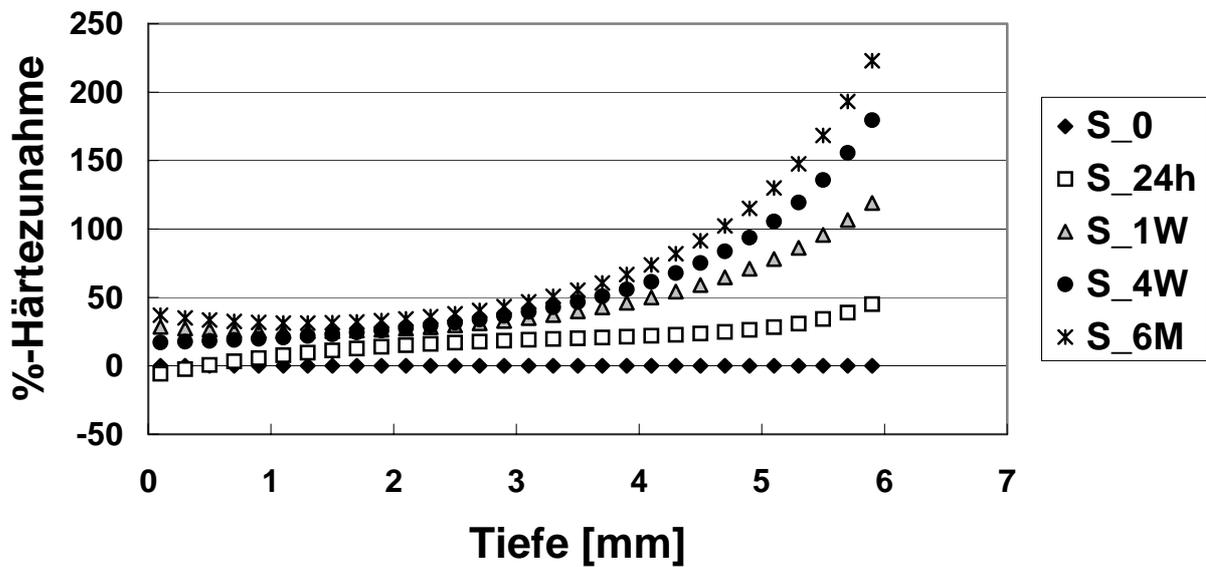


Abbildung 4.1-2: *InTen-S: Prozentuale Härtezunahme als Funktion der Lagerung nach einer Belichtung mit der Lampe GC (Programm Standard: Belichtungsdauer 40 s, Intensität  $350 \text{ mW/cm}^2$ ), bezogen auf die Härte direkt nach der Polymerisation*

Abbildung 4.1-3 fasst die Ergebnisse der Aushärtung und Dauer der Wasserlagerung des Komposites InTen-S mit der Lampe GC-e light im Turbomodus (T) für eine Dauer von 20 s zusammen.

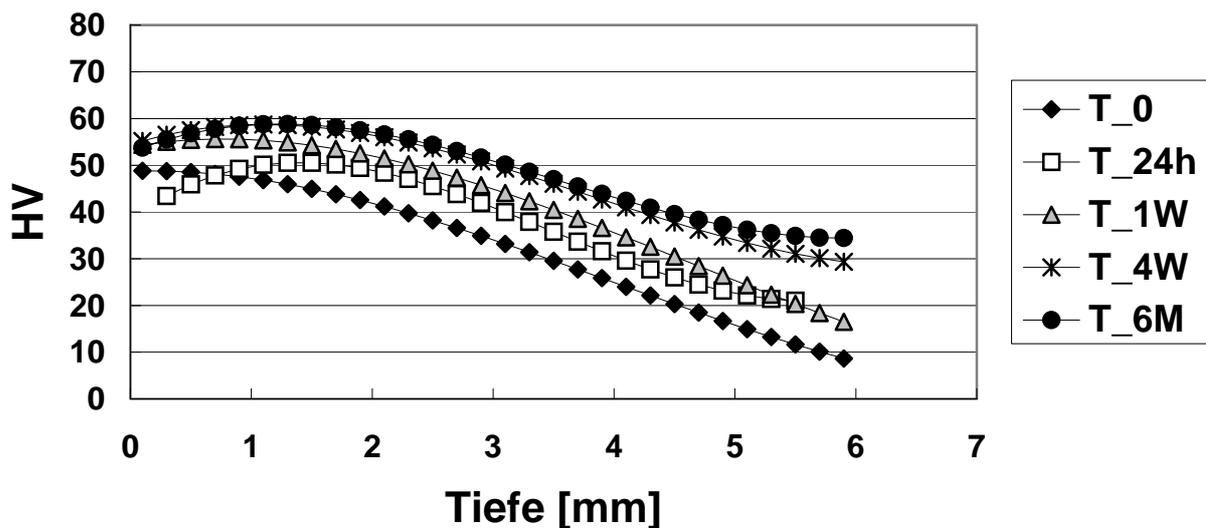


Abbildung 4.1-3: *InTen-S: Härteprofil als Funktion der Lagerung nach einer Belichtung mit der Lampe GC (Programm Turbo: Belichtungsdauer 20 s, Intensität  $600 \text{ mW/cm}^2$ )*

Die Härte direkt nach der Polymerisation im Turbomodus der Lampe GC, variiert entlang einer Tiefe von 5,7 mm zwischen 48,8 und 10,1. Der 80 % Härtewert wird bei einer Tiefe von 2,5 mm erreicht. Der maximale Härtewert ist nach einer Wasserlagerung von 24 Stunden annähernd konstant. Nach einer Lagerung von einer Woche erhöht sich die Härte um 14,3 %, nach vier Wochen um 18,6% verglichen mit der maximalen Härte direkt nach der Polymerisation. Eine noch längere Wasserlagerung ändert die Eigenschaften des Materials nicht mehr signifikant. Die relative prozentuale Härtezunahme mit der Dauer der Wasserlagerung und in Abhängigkeit der Tiefe wird im Diagramm 4.1-4 dargestellt. Die Anmerkungen für das Programm Standard gelten auch in diesem Fall, jedoch unterscheidet sich hier der Verlauf der prozentualen Härtezunahme nach einer Woche und 24 Stunden wenig voneinander, zwischen vier Wochen und sechs Monaten sind, bis zu einer Tiefe von 4 mm, keine Unterschiede mehr festzustellen.

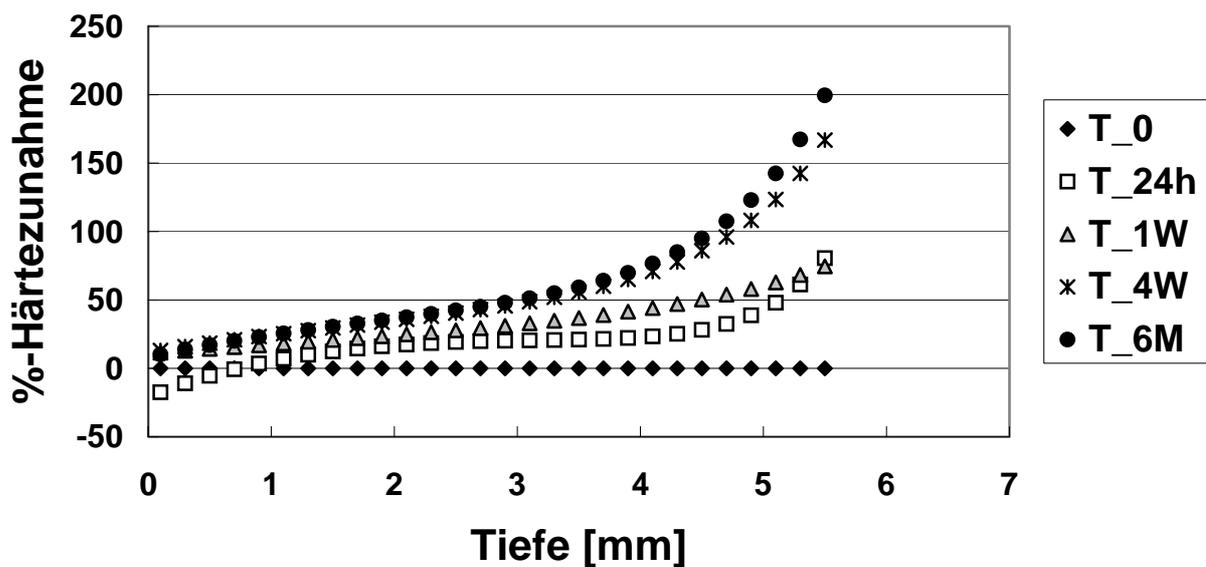


Abbildung 4.1-2: InTen-S: Prozentuale Härtezunahme als Funktion der Lagerung nach einer Belichtung mit der Lampe GC (Programm Turbo: Belichtungsdauer 20 s, Intensität 600 mW/cm<sup>2</sup>), bezogen auf die Härte direkt nach der Polymerisation

Der Kurvenverlauf der Härte in Abhängigkeit von der Dauer der Wasserlagerung beim Polymerisieren mit der Lampe GC-e light im Soft Cure A – Programm (SCA), sind in der Abbildung 4.1-5 dargestellt. Die Härte in Abhängigkeit von der Tiefe gemessen direkt nach der

Polymerisation, variiert zwischen 46 und 15,2. Der 80 % Härtewert wird bei einer Tiefe von 3,3 mm erreicht. Der maximale Härtewert wird nach der Wasserlagerung um 5,4 % höher nach 24 Stunden bzw. 13,8 % höher nach einer Woche. Eine weitere Lagerung ändert nach vier Wochen den maximalen Härtewert nicht mehr signifikant, respektiv nur noch wenig (17,3 %) nach sechs Monaten. Der weitere Verlauf der Kurven nach einer Lagerung von vier Wochen bzw. sechs Monaten nach einer Tiefe von 1,7 mm ist identisch. Die prozentuale Härtezunahme mit der Dauer der Wasserlagerung und in Abhängigkeit der Tiefe wird im Diagramm 4.1-6 dargestellt. Die Kurven zeigen bis zu einer Tiefe von ca. 2,5 mm einen gleichförmigen Verlauf. Der Einfluss der Wasserlagerung ist im Vergleich zu den bisher dargestellten Programmen nicht mehr so prägnant. So zeigt die minimale Härte gemessen bei einer Tiefe von 5,5 mm, eine Erhöhung mit der Wasserlagerungsdauer um 14,3 %, 45 %, 79,2 % bzw. 81 %.

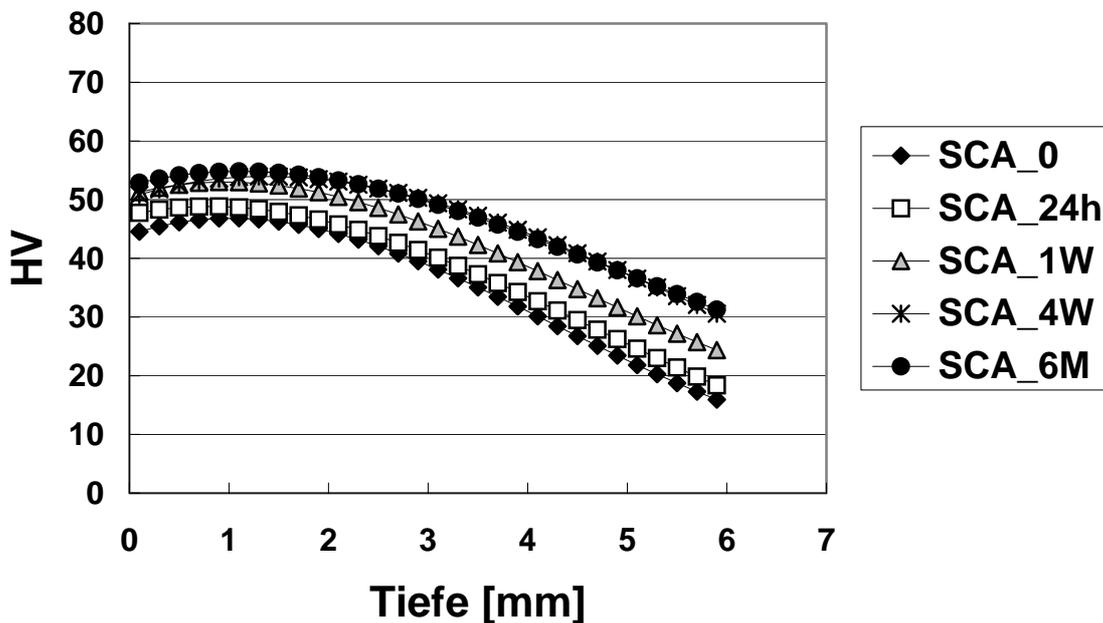


Abbildung 4.1-5: InTen-S: Härteprofil als Funktion der Lagerung nach einer Belichtung mit der Lampe GC (Programm Soft Cure A: Belichtungsdauer 40 s, Intensität 600 mW/cm<sup>2</sup>)

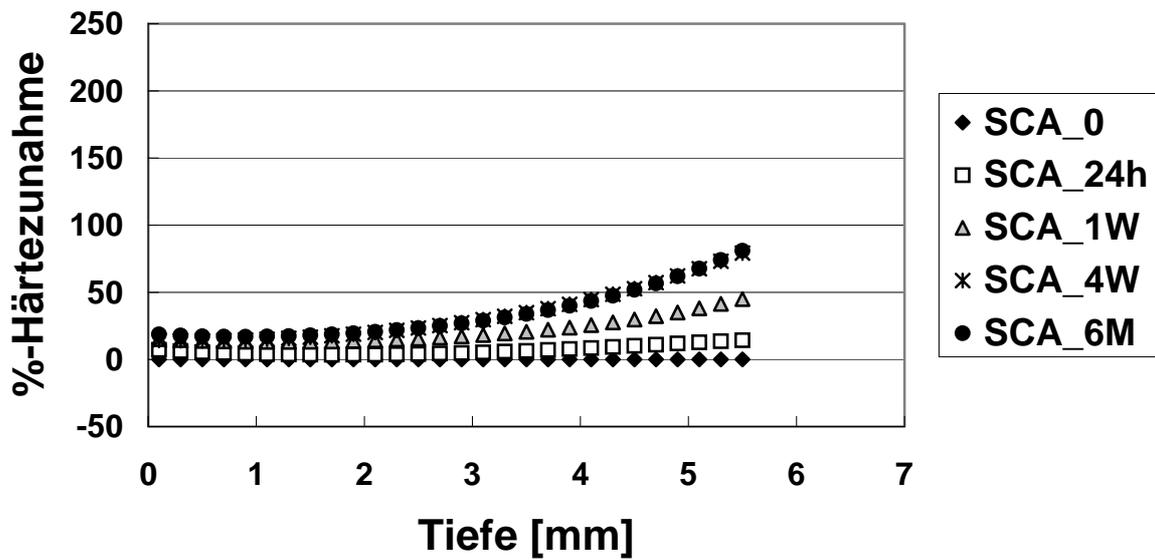


Abbildung 4.1-6: *InTen-S: Prozentuale Härtezunahme als Funktion der Lagerung nach einer Belichtung mit der Lampe GC (Programm Soft Cure A: Belichtungsdauer 40 s, Intensität 600 mW/cm<sup>2</sup>), bezogen auf die Härte direkt nach der Polymerisation*

Für das Pulse-Programm der Lampe GC-e light werden die Ergebnisse in den Abbildungen 4.1-7 und 4.1-8 zusammengefasst.

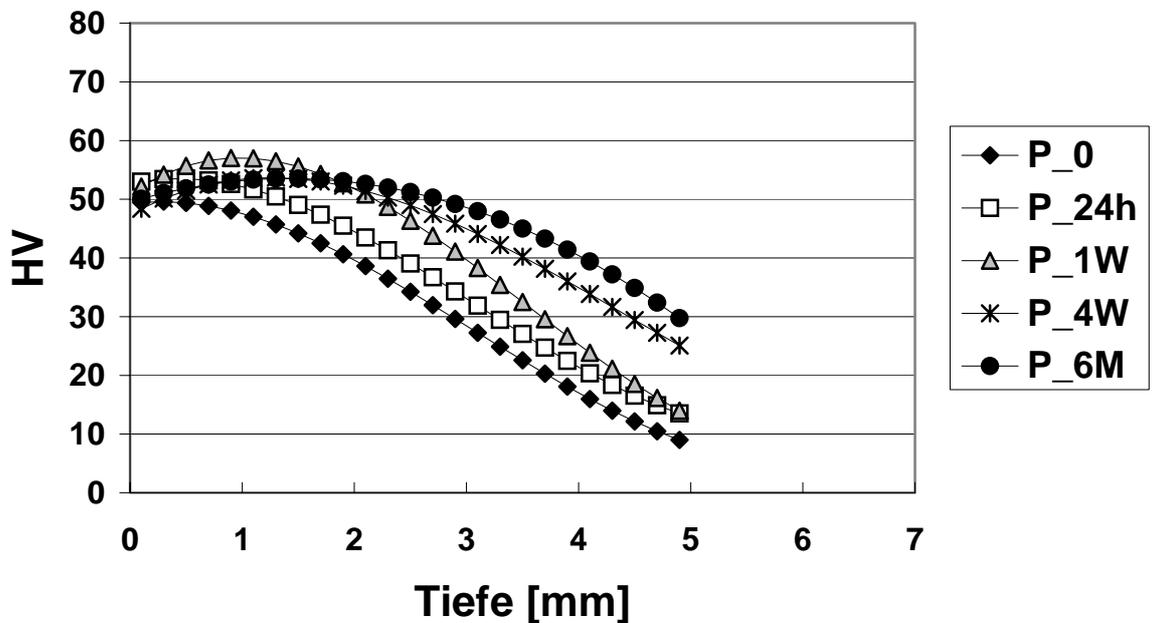


Abbildung 4.1-7: *InTen-S: Härteprofil als Funktion der Lagerung nach einer Belichtung mit der Lampe GC (Programm Pulse: 10x1, Belichtungsdauer 12 s, Intensität 750 mW/cm<sup>2</sup>)*

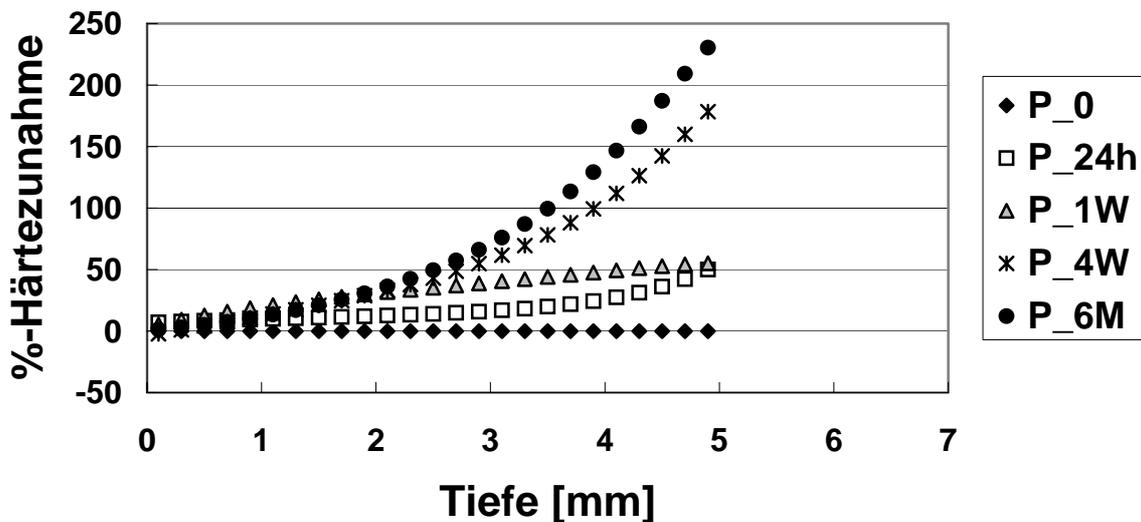


Abbildung 4.1-8: InTen-S: Prozentuale Härtezunahme als Funktion der Lagerung nach einer Belichtung mit der Lampe GC (Programm Pulse: 10x1, Belichtungsdauer 12 s, Intensität 750 mW/cm<sup>2</sup>) bezogen auf die Härte direkt nach der Polymerisation

Der Verlauf der Härte in Abhängigkeit von der Tiefe für InTen-S, ausgehärtet mit der Lampe GC-e light im Pulse-Programm, direkt nach der Polymerisation, variiert entlang einer Tiefe von 4,9 mm in dem Intervall [49,4 - 9]. Die niedrigste Härte gemessen bei einer Tiefe von 4,9 mm wird, bezogen auf den maximale Wert, um 81,8 % herabgesetzt. Der 80% Härtewert wird bei einer Tiefe von 2,1 mm erreicht. Verglichen mit den bisher dargestellten Ergebnissen, ist in diesem Fall der steilere Abfall der Härte mit der Tiefe zu bemerken, so dass ein 50% Härteabfall schon bei einer Tiefe von 3,3 mm erreicht wird. Dies kristallisiert sich auch aus der Darstellung der prozentualen Härtezunahme mit der Dauer der Wasserlagerung in Abhängigkeit der Tiefe heraus, indem der Anfangsbereich der Kurven keinen parallelen Verlauf wie bisher ausweist. Die Kurven der Wasserlagerung nach vier Wochen und sechs Monaten sind nach einer Tiefe größer 2 mm deutlich voneinander zu trennen, die für 24 Stunden und eine Woche Lagerung laufen ab dieser Tiefe annähernd parallel.

Die minimale Härte, bei einer Tiefe von 4,9 mm, direkt nach der Polymerisation des Komposites wird durch eine Wasserlagerung von 24 Stunden bzw. von einer Woche um ca. 50%, von vier Wochen um 179 % und nach sechs Monaten um 230,6 % gesteigert.

Die Ergebnisse des fünften in dieser Studie untersuchten Programms der LED Lampe GC-e light, Fast Cure, sind in den Abbildungen 4.1-9 und 4.1-10 dargestellt. Die Härte in Abhängigkeit von der Tiefe gemessen direkt nach der Polymerisation, variiert zwischen 38 und 11,9. Der 80% Härtewert wird schon bei einer Tiefe von 1,3 mm erreicht. Der maximale Härtewert wird nach der Wasserlagerung um 11,1 % höher nach 24 Stunden bzw. um 41,6 % höher nach einer Woche. Eine weitere Lagerung ändert den maximalen Härtewert nach vier Wochen um 56,8 % respektiv um 70,19 % nach sechs Monaten. Für eine Tiefe größer 2 mm ist der Härteverlauf nach einer Lagerung von vier Wochen bzw. sechs Monaten identisch.

Die prozentuale Härtezunahme mit der Dauer der Wasserlagerung und in Abhängigkeit der Tiefe zeigt, für die vier Wochen und sechs Monate Wasserlagerung, einen linearen Verlauf. Für die 24 Stunden und einer Woche Lagerung zeigen die Kurven eine logarithmische Abhängigkeit von der Tiefe und keine exponentielle wie für die bisher dargestellten Ergebnisse.

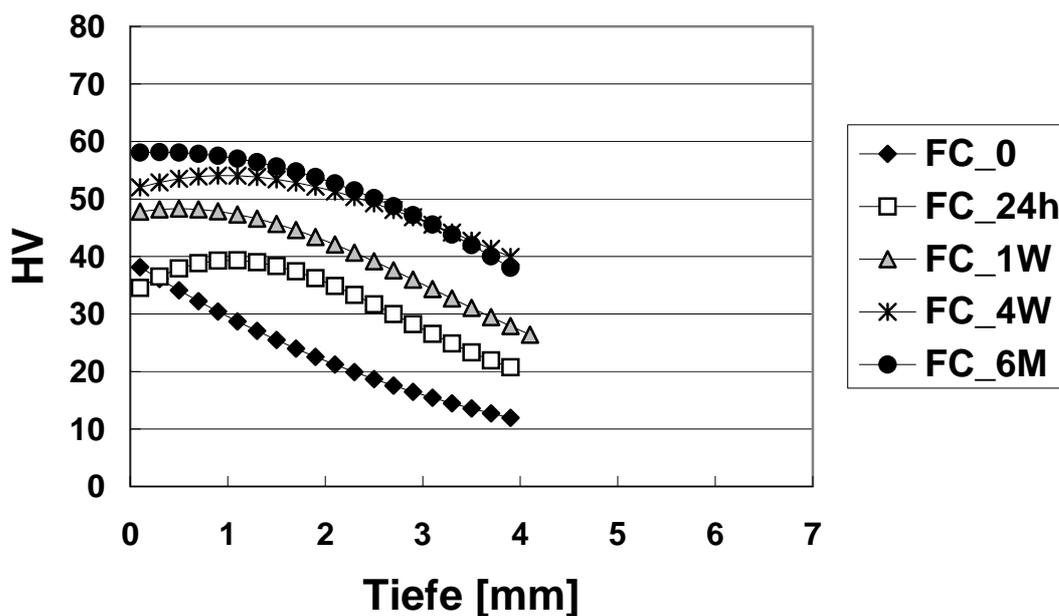


Abbildung 4.1-9: *InTen-S: Härteprofil als Funktion der Lagerung nach einer Belichtung mit der Lampe GC (Programm Fast Cure: Belichtungsdauer 9 s, Intensität 750 mW/cm<sup>2</sup>)*

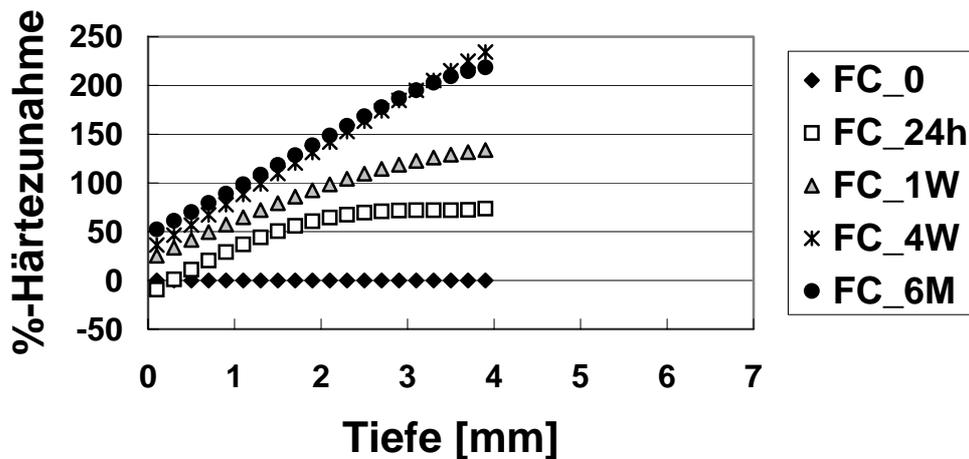


Abbildung 4.1-10: InTen-S: Prozentuale Härtezunahme als Funktion der Lagerung nach einer Belichtung mit der Lampe GC (Programm Fast Cure: Belichtungsdauer 9 s, Intensität  $750 \text{ mW/cm}^2$ ), bezogen auf die Härte direkt nach der Polymerisation

Die Abbildungen 4.1-11 bis 4.1-14 fassen die Ergebnisse der Härtemessungen in Abhängigkeit von der Tiefe und Wasserlager für eine Aushärtung des Materials InTen-S mit der Lampe Freelight 1 (3M ESPE) für die beiden Modi Standard (F\_S) und Exponentiell (F\_E), zusammen.

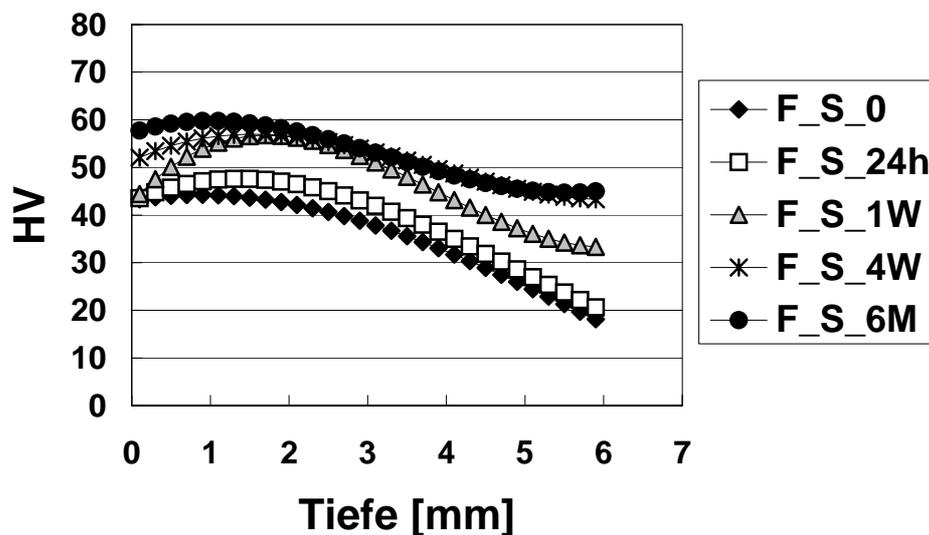


Abbildung 4.1-11: InTen-S: Härteprofil als Funktion der Lagerung nach einer Belichtung mit der Lampe Freelight 1 (Programm Standard: Belichtungsdauer 40 s, Intensität  $400 \text{ mW/cm}^2$ )

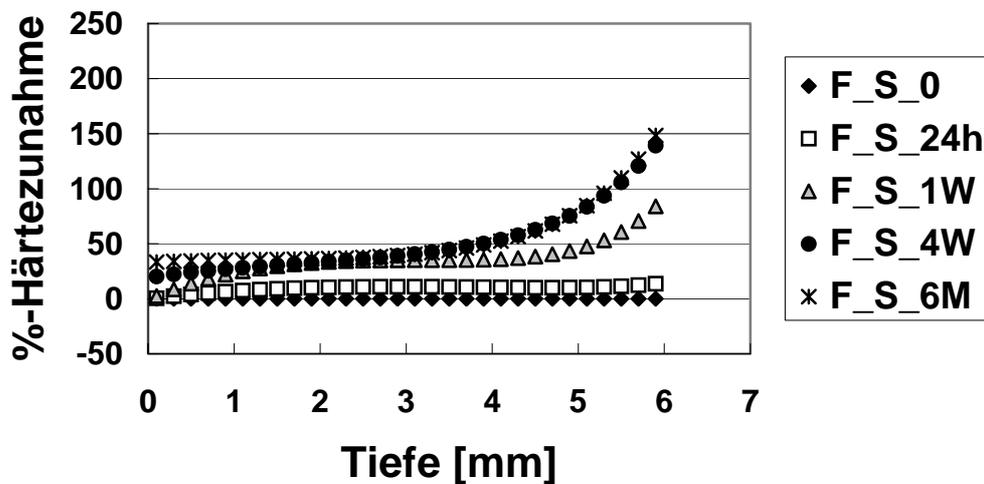


Abbildung 4.1-12: InTen-S: Prozentuale Härtezunahme als Funktion der Lagerung nach einer Belichtung mit der Lampe Freelight 1 (Programm Standard: Belichtungsdauer 40 s, Intensität 400 mW/cm<sup>2</sup>) bezogen auf die Härte direkt nach der Polymerisation

Der Verlauf der Härte in Abhängigkeit von der Tiefe für InTen-S, ausgehärtet mit der Lampe Freelight 1 für 40 Sekunden im Standardmodus variiert direkt nach der Polymerisation entlang einer Tiefe von 5,9 mm in dem Intervall [44 – 18,1]. Die niedrigste Härte gemessen bei einer Tiefe von 5,9 mm wird, bezogen auf den maximalen Wert, um 59 % herabgesetzt. Der 80% Härtewert wird bei einer Tiefe von 3,5 mm erreicht. Durch die Wasserlagerung wird die maximale Härte nach 24 Stunden um 3,9 %, nach einer Woche um 11,8, nach vier Wochen um 22,9% bzw. nach sechs Monaten um 34,4% erhöht.

Die prozentuale Härtezunahme mit der Dauer der Wasserlagerung in Abhängigkeit der Tiefe zeigt, dass sich die Wasserlagerung nach vier Wochen und sechs Monaten nicht wesentlich unterscheidet. Der Verlauf der Kurven für eine Wasserlagerung von 24 Stunden und eine Woche ist über eine lange Strecke (1,5-5mm) annähernd gleichsinnig.

Allgemein zeigen die Kurven eine geringere Abhängigkeit von der Wasserlagerung und sind damit mit dem Soft cure A Programm der Lampe GC e-light vergleichbar. Die minimale Härte, bei einer Tiefe von 5,9 mm, gemessen direkt nach der Polymerisation des Komposites wird somit nach einer Wasserlagerung von 24 Stunden um 13,7%, nach einer Woche um 84 %, nach vier Wochen um 139 % und nach sechs Monaten um 148 % gesteigert.

Die Ergebnisse der Härteuntersuchungen nach einer Polymerisation mit der Lampe Freelight 1 für 40 Sekunden im Exponentiellenmodus werden in den nächsten beiden Diagrammen erläutert. Die Härte in Abhängigkeit von der Tiefe variiert direkt nach der Polymerisation zwischen 42 und 16,9. Der 80% Härtewert wird bei einer Tiefe von 3,1 mm erreicht, und somit etwas geringer als im Standardmodus der gleichen Lampe. Die niedrigste Härte, gemessen bei einer Tiefe von 5,9 mm, wird, bezogen auf den maximalen Wert, um 60,5 % herabgesetzt. Die Veränderung der minimalen Härte nach der Wasserlagerung ist mit den Ergebnissen des Standardmodus vergleichbar. Die minimale Härte, bei einer Tiefe von 5,9 mm, gemessen direkt nach der Polymerisation des Komposites, nimmt somit nach einer Wasserlagerung von 24 Stunden um 15,1 %, nach einer Woche um 108,5 %, nach vier Wochen um 122,3 % und nach sechs Monaten um 162,6 % zu. Die Kurven für die prozentualen Härtezunahme mit der Dauer der Wasserlagerung in Abhängigkeit der Tiefe zeigen den gleichen Verlauf wie nach der Aushärtung im Standardmodus der Lampe Freelight 1.

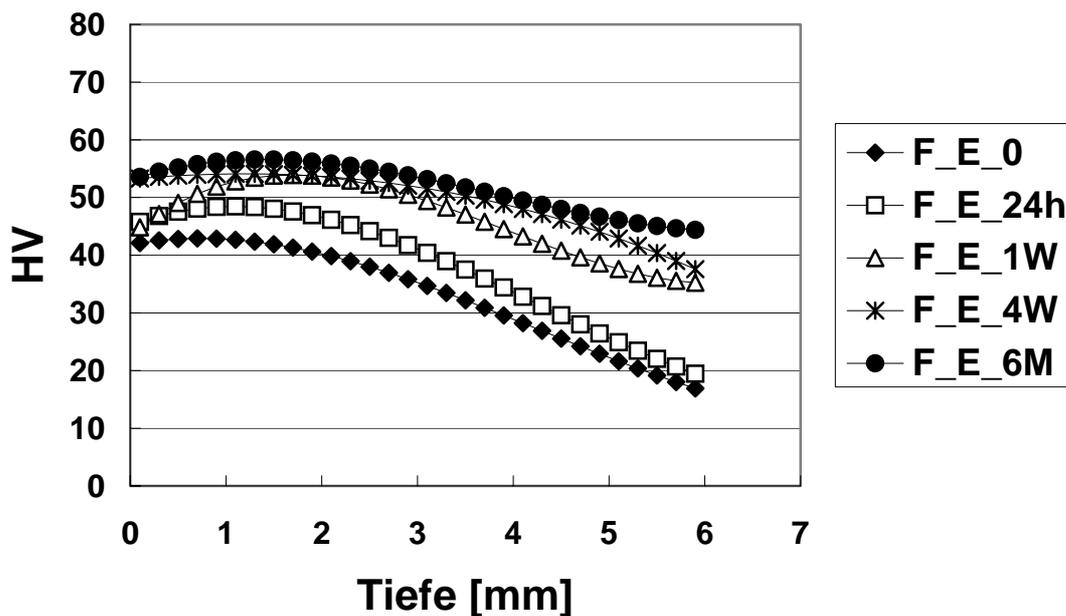


Bild 4.1-13: InTen-S: Härteprofil als Funktion der Lagerung nach einer Belichtung mit der Lampe Freelight 1 (Programm exponentiell: Belichtungsdauer 40 s, Intensität 400 mW/cm<sup>2</sup>)

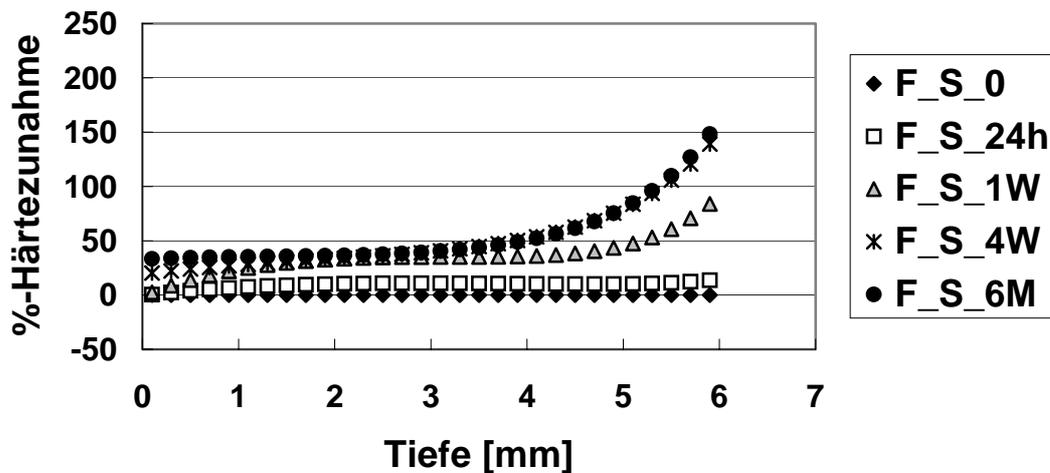


Abbildung 4.1-14: InTen-S: Prozentuale Härtezunahme als Funktion der Lagerung nach einer Belichtung mit der Lampe Freelight 1 (Programm exponentiell: Belichtungsdauer 40 s, Intensität  $400 \text{ mW/cm}^2$ ) bezogen auf die Härte direkt nach der Polymerisation

Als Vergleich zu den bisher beiden präsentierten LED Lampen werden in den Diagrammen 4.1-15 bis 4.1-18 die Ergebnisse der Aushärtung von InTen-S mit zwei Programmen, PU und HIP, einer Halogenlampe (Astralis 10) zusammengefasst.

Die Härte gemessen direkt nach der Polymerisation im Pulsmodus (PU) der Lampe Astralis10, variiert entlang einer Tiefe von 5,9 mm zwischen 51,4 und 16,5. Der 80% Härtewert wird bei einer Tiefe von 2,3 mm erreicht. Der maximale Härtewert wird kontinuierlich durch die Wasserlagerung erhöht, um nach sechs Monaten einen um 24% höheren Wert zu erreichen. Die Abhängigkeit der Härte mit der Tiefe für die Messung direkt nach der Polymerisation des Materials ist, als einzige Ausnahme der bisher getesteten Polymerisationsarten, annähernd linear. Der Verlauf der prozentualen Härtezunahme mit der Dauer der Wasserlagerung zeigt, mit Ausnahme der 24 Stunden Lagerung, eine nahezu exponentielle Abhängigkeit von der Tiefe. Eine weitere Wasserlagerung nach vier Wochen zeigt eine signifikante Steigerung der Härte über den gesamten Tiefenbereich. Die minimale Härte, bei einer Tiefe von 5,9 mm, gemessen direkt nach der Polymerisation des Komposites wird somit nach einer Wasserlagerung von 24 Stunden um 19,7 %, nach einer Woche um 89,8 %, nach vier Wochen um 139,5 % und nach sechs Monaten um 174 % gesteigert.

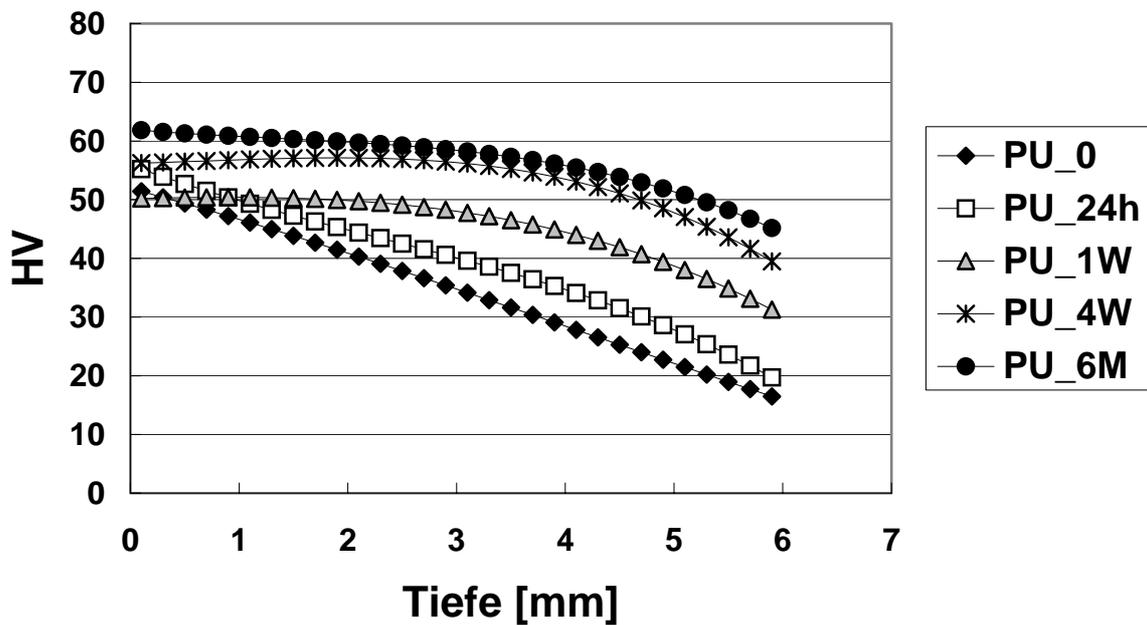


Abbildung 4.1-15: InTen-S: Härteprofil als Funktion der Lagerung nach einer Belichtung mit der Lampe Astralis 10 (Programm PU: Belichtungsdauer 20 s, Intensität 1200 mW/cm<sup>2</sup>)

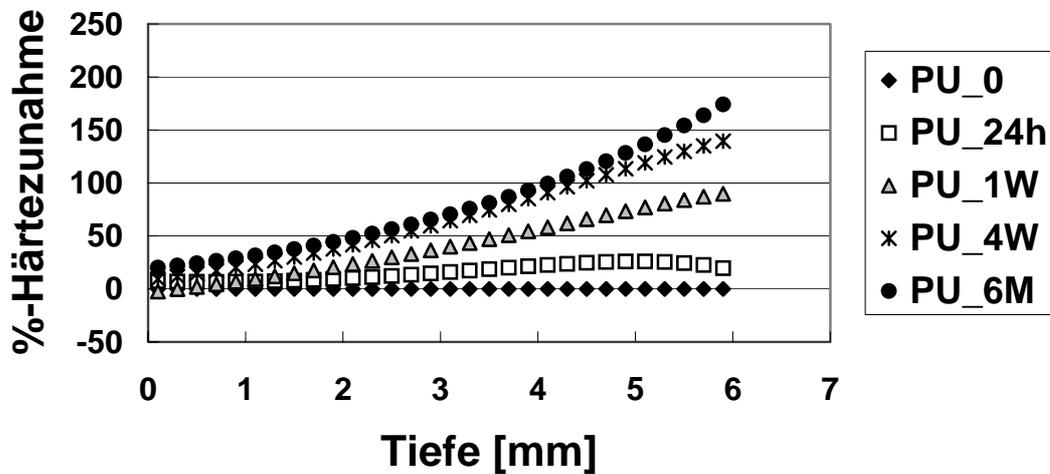


Abbildung 4.1-16: InTen-S: Prozentuale Härtezunahme als Funktion der Lagerung nach einer Belichtung mit der Lampe Astralis 10 (Programm PU: Belichtungsdauer 20 s, Intensität 1200 mW/cm<sup>2</sup>) bezogen auf die Härte direkt nach der Polymerisation

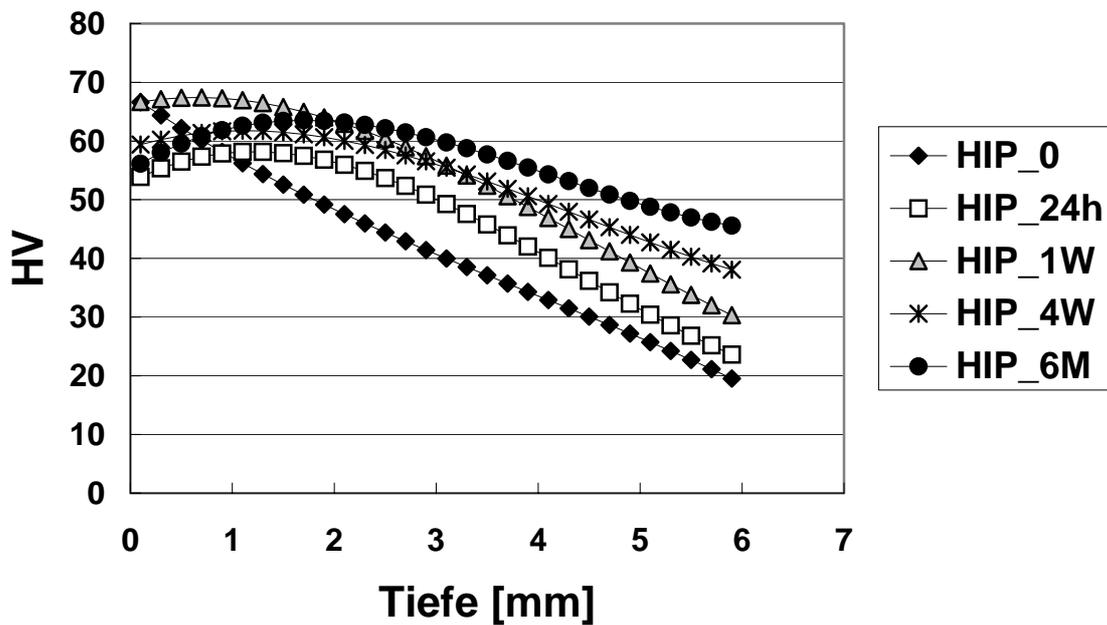


Abbildung 4.1-17: InTen-S: Härteprofil als Funktion der Lagerung nach einer Belichtung mit der Lampe Astralis 10 (Programm HIP: Belichtungsdauer 10 s, Intensität 1200 mW/cm<sup>2</sup>)

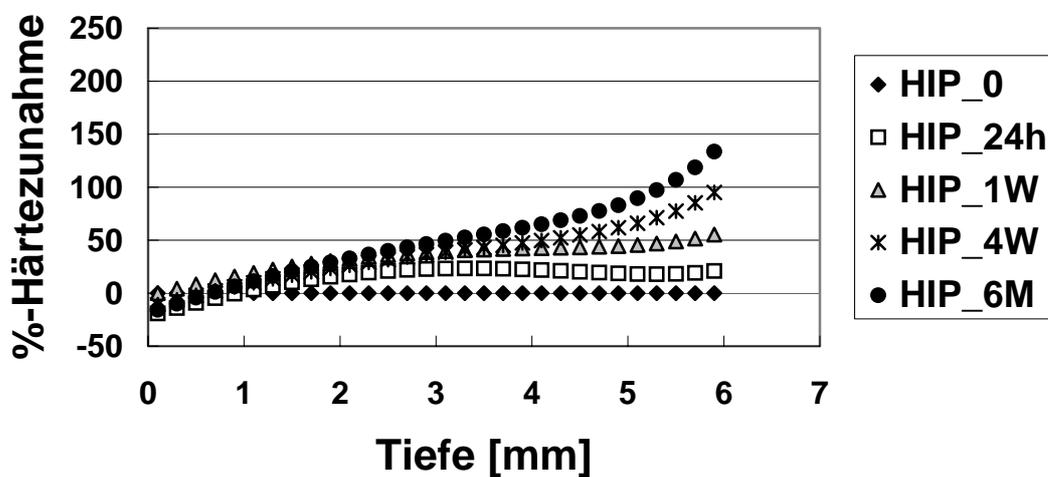


Abbildung 4.1-18: InTen-S: Prozentuale Härtezunahme als Funktion der Lagerung nach einer Belichtung mit der Lampe Astralis 10 (Programm HIP: Belichtungsdauer 10 s, Intensität 1200 mW/cm<sup>2</sup>) bezogen auf die Härte direkt nach der Polymerisation

Die Härte direkt nach der Polymerisation im HIP-Modus der Lampe Astrlis10, variiert entlang einer Tiefe von 5,9 mm zwischen 66,6 und 19,5. Der 80% Härtewert wird bei einer Tiefe von 1,9 mm erreicht. Der Verlauf der Härte mit der Tiefe direkt nach der Polymerisation ist, sowie im Pulsmodus der gleichen Lampe, auch in diesem Fall linear. Die Härte wird im Anfangsbereich der Proben, durch 24 Stunden, eine Woche und vier Wochen Wasserlagerung erstmals herabgesetzt. Ab einer Tiefe von 1 mm verlaufen die Kurven entlang dem bisher bekannten Parcours. Die Kurve der prozentualen Härtezunahme mit der Dauer der Wasserlagerung beginnt, mit Ausnahme von der sechs Monaten Lagerung, schon im negativen prozentuellen Bereich. Die minimale Härte, bei einer Tiefe von 5,9 mm, gemessen direkt nach der Polymerisation des Komposites wird nach einer Wasserlagerung von 24 Stunden um 21 %, nach einer Woche um 55,3 %, nach vier Wochen um 95 % und nach sechs Monaten um 133,5 % gesteigert.

Die Ergebnisse der Härtemessungen für die Aushärtung der Proben in einem Polymerisationsofen werden in den Abbildungen 4.1-19 und 4.1-20 dargestellt.

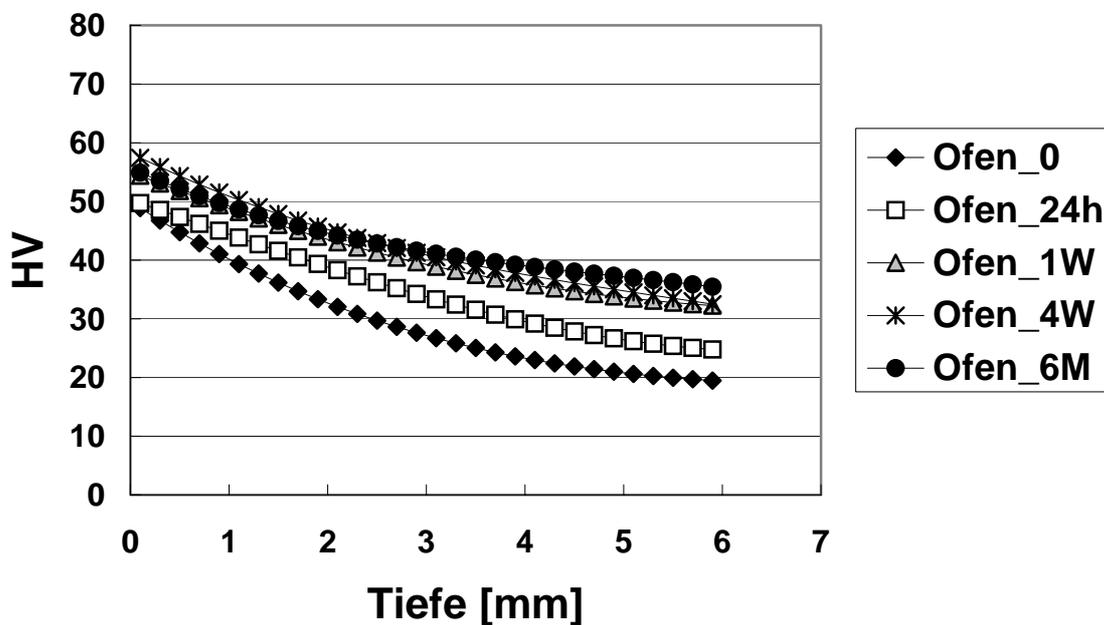


Abbildung 4.1-19: InTen-S: Härteprofil als Funktion der Lagerung nach einer Belichtung im Ofen Dentacolor XS (Belichtungsdauer 40 s)

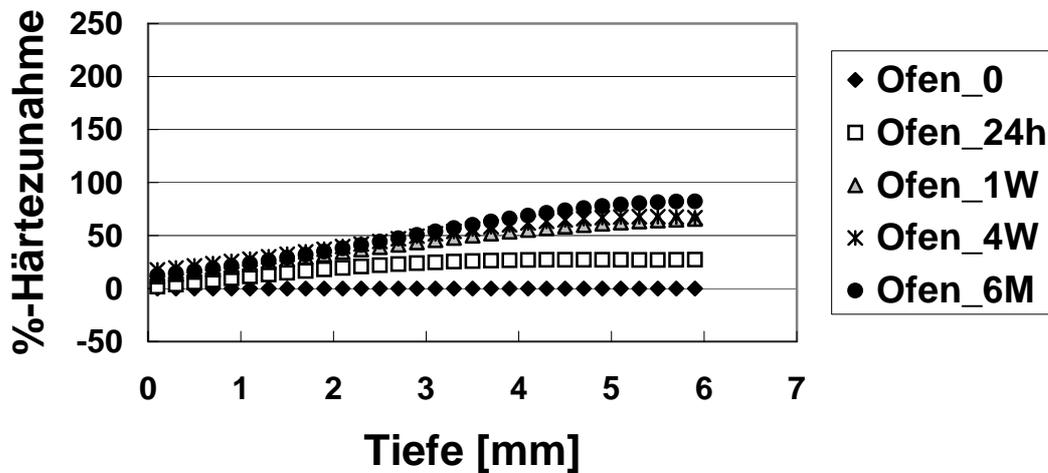


Abbildung 4.1-20: InTen-S: Prozentuale Härtezunahme als Funktion der Lagerung nach einer Belichtung im Ofen Dentacolor XS (Belichtungsdauer 40 s) bezogen auf die Härte direkt nach der Polymerisation

Der Verlauf der Härtekurven bei einer Polymerisation im Dentacolor XS Ofen unterscheidet sich deutlich von den bisher beobachteten Verlauf. Im Anfangsbereich der Kurven, nimmt die Härte bis zu einer Tiefe von 2 mm steil ab, anschließend ist die Abnahme weniger ausgeprägt. Die Härte, gemessen direkt nach der Polymerisation, variiert entlang einer Tiefe von 5,9 mm zwischen 48,9 und 19,5. Der 80% Härtewert wird schon bei einer Tiefe von 1,5 mm erreicht. Die niedrigste Härte gemessen bei einer Tiefe von 5,9 mm wird, bezogen auf den maximalen Wert, um 56,5 % herabgesetzt. Die minimale Härte, bei einer Tiefe von 5,9 mm, gemessen direkt nach der Polymerisation des Komposites wird, nach einer Wasserlagerung von 24 Stunden um 27,3 %, nach einer Woche um 65,7 %, nach vier Wochen um 67 % und nach sechs Monaten um 82,2 % gesteigert. Aus den Kurven der prozentualen Härtezunahme mit der Dauer der Wasserlagerung in Abhängigkeit der Tiefe wird deutlich, dass ein bedeutender Anteil der Härtezunahme schon nach einer Wasserlagerung von 24 Stunden stattfindet. Nach einer Lagerung von einer Woche ist schon mehr als 2/3 der Härtezunahme erreicht.

Die Abbildungen 4.1-21 und 4.1-22 stellen die Ergebnisse der Polymerisation mit der Plasma Lampe Easy Cure (PL) zusammen.

Die Härte in Abhängigkeit von der Tiefe gemessen direkt nach der Polymerisation, variiert entlang einer Tiefe von 5,9 mm zwischen 43,5 und 9. Der 80 % Härtewert wird bei einer Tiefe von 2,5 mm erreicht.

Der Einfluss der Wasserlagerung ist im Vergleich zu den bisher dargestellten Programmen wesentlich größer. So zeigt die minimale Härte gemessen bei einer Tiefe von 5,9 mm, eine Erhöhung mit der Wasserlagerungsdauer um 185,4 % nach 24 Stunden, 242,9 % nach einer Woche, 360 % nach vier Wochen bzw. 376,5 % nach sechs Monaten.

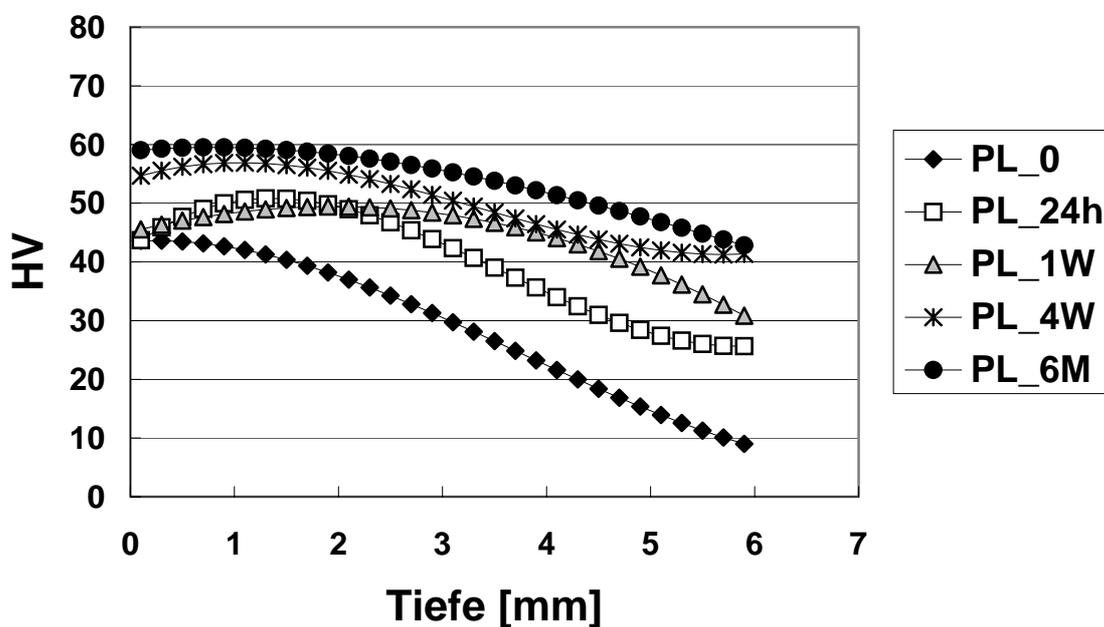


Abbildung 4.1-21: InTen-S: Härteprofil als Funktion der Lagerung nach einer Belichtung mit der Lampe Easy Cure (Programm 4: Belichtungsdauer 6 s, Intensität 1900 mW/cm<sup>2</sup>)

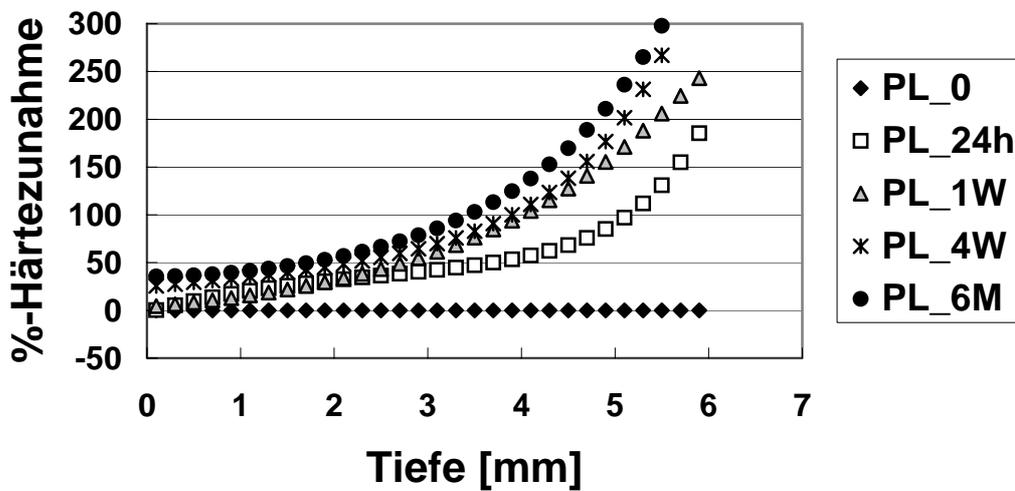


Abbildung 4.1-22: InTen-S: Prozentuale Härtezunahme als Funktion der Lagerung nach einer Belichtung mit der Lampe Easy Cure (Programm 4: Belichtungsdauer 6 s, Intensität  $1900 \text{ mW/cm}^2$ ) bezogen auf die Härte gemessen direkt nach der Polymerisation

Die Abbildungen 4.1-23 und 4.1-24 fassen die Ergebnisse der Härtemessungen für alle 11 untersuchten Programme, nach einer Wasserlagerung von 24 Stunden zusammen.

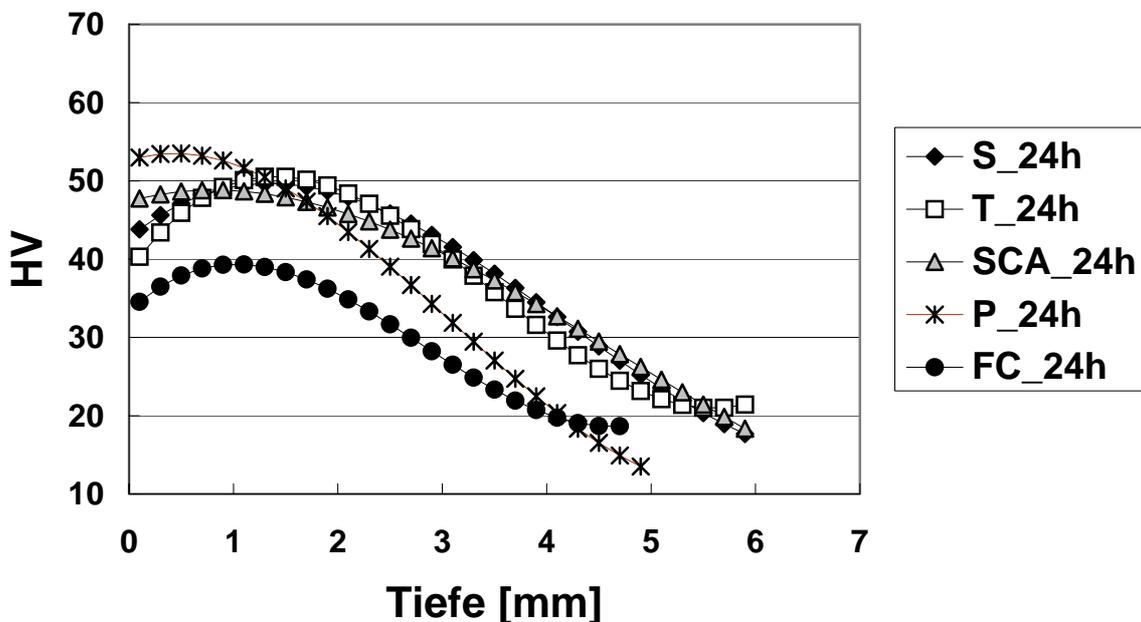


Abbildung 4.1-23: InTen-S: Härteprofil nach einer 24 Stunden Lagerung als Funktion der Belichtung (Lampe GC; 5 Programme)

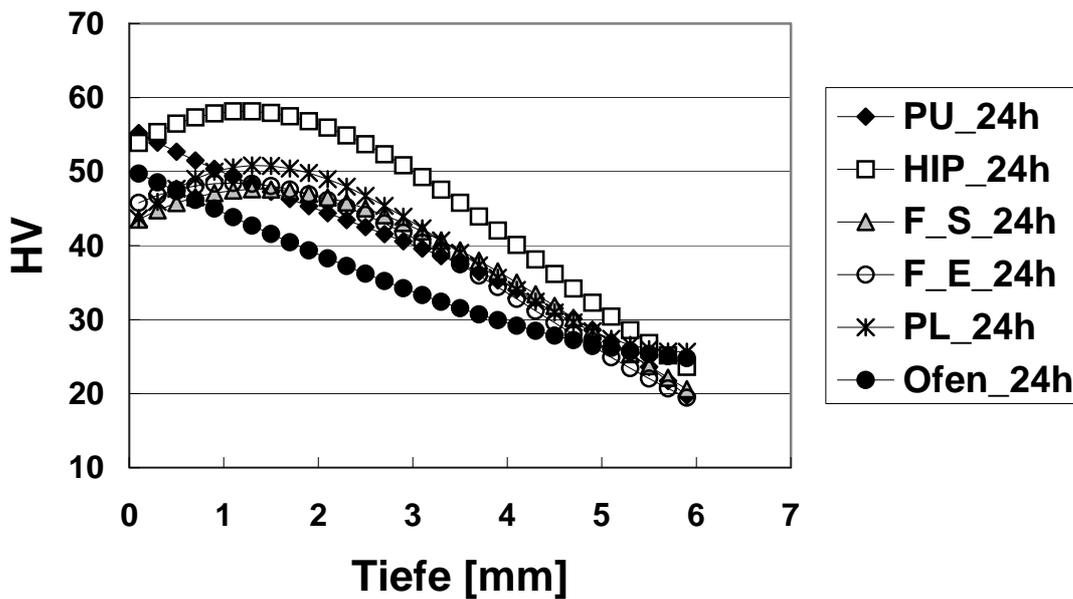


Abbildung 4.1-24: InTen-S: Härteprofil nach einer 24 Stunden Lagerung als Funktion der Belichtung (Lampe Astralis 10, Freelight 1 und Ofen)

Abbildung 4.1-25 fasst den 80%-Härtewert und die entsprechende Tiefe für alle 11 untersuchte Belichtungsarten zusammen.

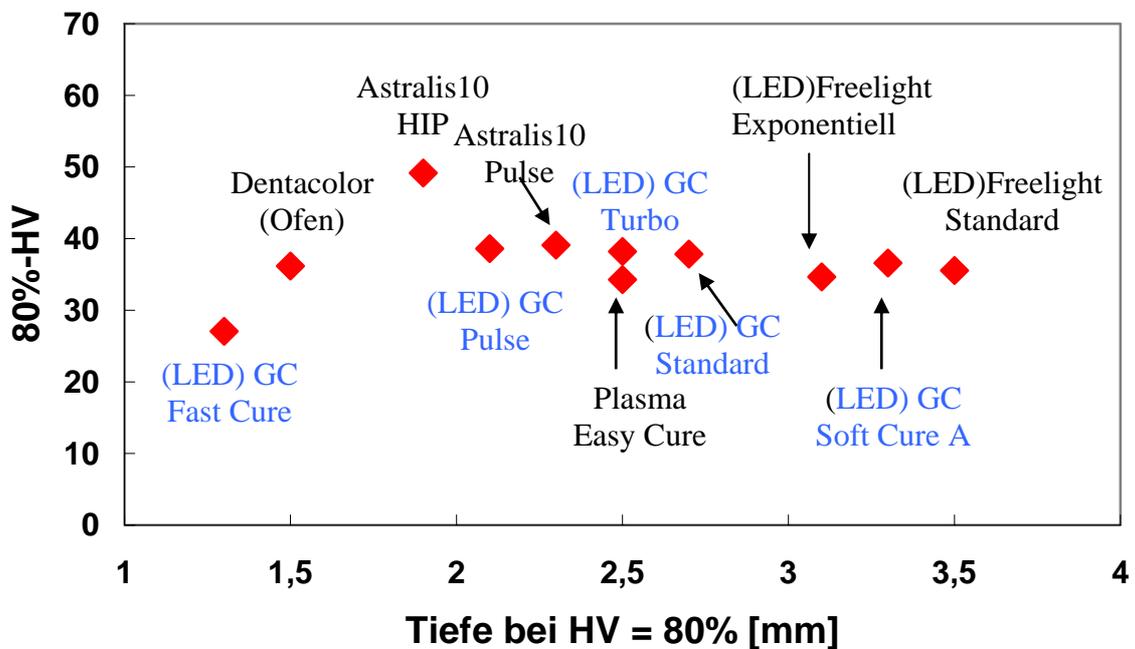


Abbildung 4.1-25: InTen-S: 80%-Härtewert und Tiefe bei der dieser Wert erreicht wird, als Funktion der Belichtungsart

Abbildung 4.1-26 zeigt die Reihenfolge der Polymerisationsschrumpfung nach der Belichtung mit den 11 untersuchten Programmen.

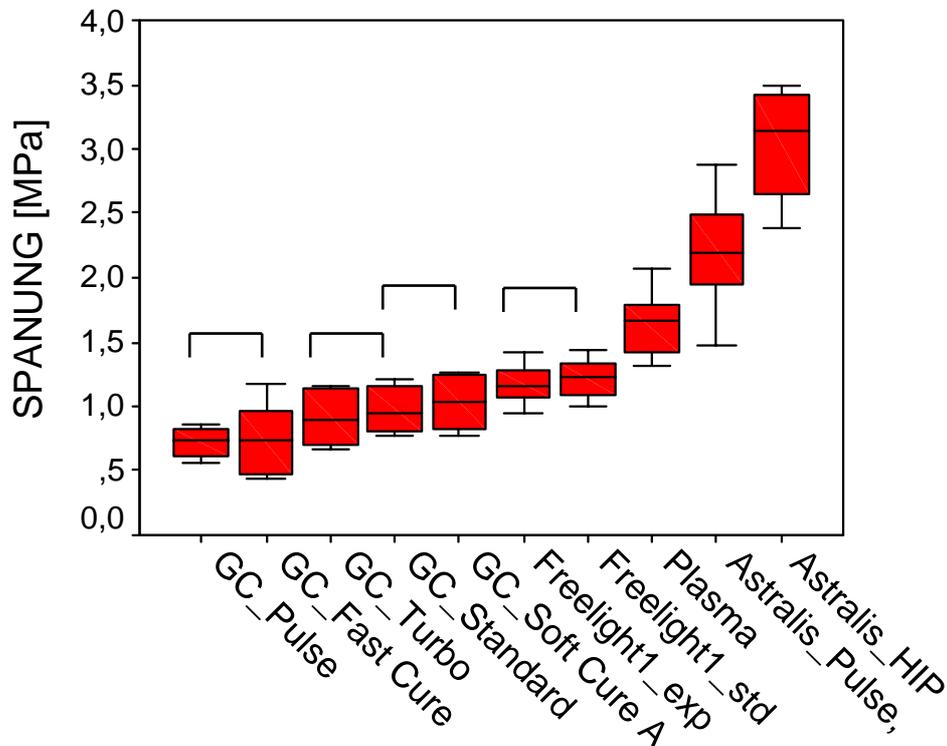


Abbildung 4.1-26: InTen-S: Polymerisationsschrumpfung als Funktion der Belichtungsart

Im Ranking der Mittelwerte der Polymerisationsschrumpfung hat mit 3,04 MPa bzw. 2,2 MPa, die Belichtung mit der Lampe Astralis 10 die höchsten Werten erreicht, während die Lampen GC-Pulse (0,72 MPa) und GC-Fast Cure (0,75 MPa) die geringsten Spannungen verursachten. Eine einfaktorielle Varianzanalyse zur Überprüfung der Unterschiede zwischen den getesteten Materialien ergab mit Hilfe des Tukey-post-hoc-Testes ( $\alpha = 0,05$ ), sieben eindeutig zu trennende homogene Untergruppen, wie in dem oberen Diagramm angegeben. Die Belichtung mit den Lampen Astralis 10 im HIP und Pulse Programm und Easy Cure (Plasma), unterscheiden sich signifikant sowohl untereinander als auch von allen anderen Belichtungsarten. Zwischen den Lampen GC-Pulse und GC-Fast Cure bzw. GC-Turbo und GC-Standard konnten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Eine weitere homogene Untergruppe bilden die Belichtungen mit den Lampen GC-Standard und GC-Soft Cure. Die beiden Belichtungsarten der Lampe Freelight 1, Standard und exponentiell, unterscheiden sich nicht signifikant voneinander.

## 4.2 Mikrozugversuch und Polymerisationsspannung

### 4.2.1 Mikrozugversuch

Die Ergebnisse der Haftfestigkeit für die acht untersuchten Kompositmaterialien unter Verwendung eines Dentinadhäsives sind in aufsteigender Reihenordnung in Abbildung 4.2.1-1 dargestellt. Diese Darstellung berücksichtigt lediglich die gemessenen Proben. In der fachspezifischen Literatur werden die bei der Probenherstellung verloren gegangenen Proben mit einer null-Haftfestigkeit angegeben. Um einen Vergleich mit anderen Forschungsgruppen gewährleisten zu können, wird dies im Diagramm 4.2.1-2 berücksichtigt.

Im Ranking der Mittelwerte der Haftfestigkeit, ohne Berücksichtigung der Verluste bei der Probenherstellung, hat das Material Durafill mit 70,3 MPa den höchsten Wert erreicht, während Enamel plus HFO mit 20,9 MPa die niedrigste Festigkeit der Serie zeigt. Eine einfaktorielle Varianzanalyse zur Überprüfung der Unterschiede zwischen den getesteten Materialien ergab, mit Hilfe des Tukey-post-hoc-Testes ( $\alpha = 0,05$ ), drei eindeutig zu trennende homogene Untergruppen. Durafill unterscheidet sich signifikant, mit Ausnahme von InTen-S, von allen anderen Materialien der Serie. Die ersten sechs Materialien in der graphischen Darstellung und die Materialien auf der Position 2 bis 7 bilden homogene Untergruppen und unterscheiden sich innerhalb der Gruppe nicht signifikant voneinander.

Im Ranking der Mittelwerte der Haftfestigkeit unter Berücksichtigung der Verluste, die als Null-Haftfestigkeit angenommen wurden, hat das Material Durafill mit 70,3 MPa den höchsten Wert erreicht, während Z 100 mit einem Mittelwert von 5,3 MPa die niedrigste Festigkeit der Serie zeigt. Die einfaktorielle 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. Durafill unterscheidet sich signifikant von allen anderen Materialien der Serie. Die ersten vier Materialien in der graphischen Darstellung und die Materialien auf der Position 2 bis 5, bzw. 3 bis 7, bilden drei homogene Untergruppen und unterscheiden sich innerhalb der Gruppe nicht signifikant voneinander.

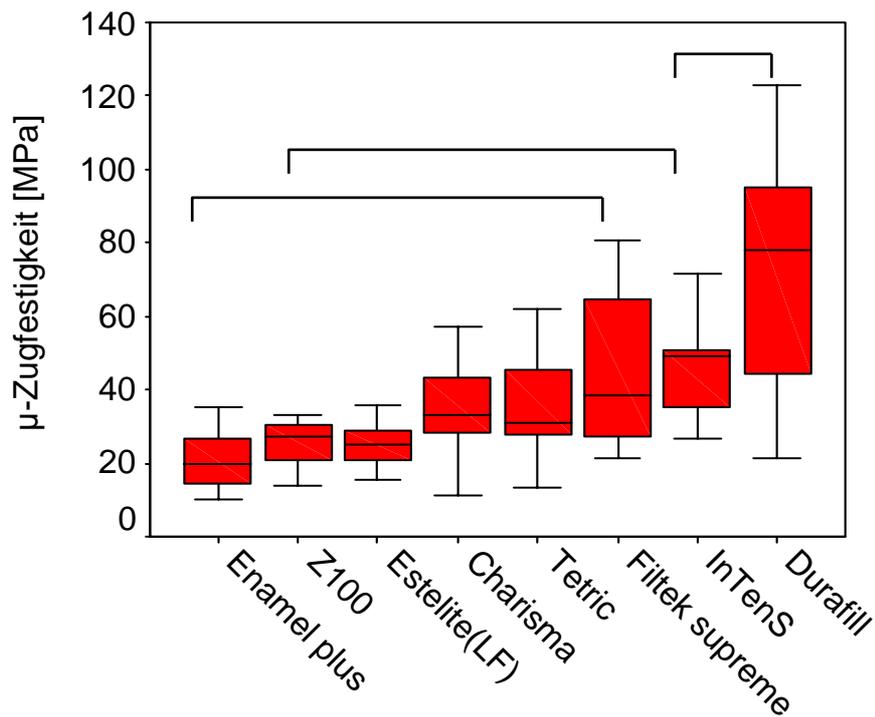


Abbildung 4.2.1-1: Haftfestigkeit gemessen im Mikrozugversuch ohne Berücksichtigung der Verlustproben

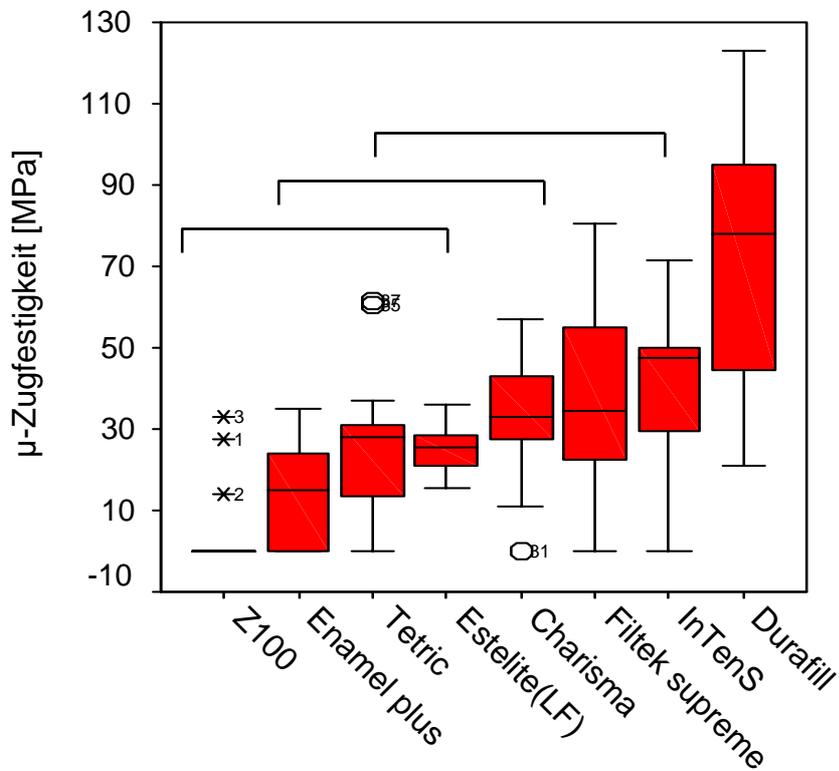


Abbildung 4.2.1-2: Haftfestigkeit gemessen in einem Mikrozugversuch. Für Verluste wird die Haftfestigkeit als null Wert angegeben

Für die Auswertung der Haftfestigkeitsmesswerte wurde zusätzlich eine Weibullstatistik verwendet. Diese Analyse kann nur für die gemessenen Proben durchgeführt werden. In der Auftragung von  $\ln \ln [1/(1-P)]$  (mit  $P$  = Bruchwahrscheinlichkeit) in Abhängigkeit des Logarithmus der Haftfestigkeit wird durch die Messpunkte mittels einer linearen Regression eine Näherungsgerade gelegt. Der Weibullmodul  $m$  entspricht der Steigung dieser Geraden. Die Ergebnisse der Weibullanalyse sind in der Tabelle 4.2.1-1 angegeben.

Tabelle 4.2.1-1: Festigkeit  $\sigma$  (Mittelwert), Weibullparameter  $m$ ,  $\sigma_0$ , und Korrelation der Gerade  $R^2$  für den Mikrozugversuch (ohne Verlustproben)

	<b><math>\mu</math>-Zugfestigkeit [MPa]</b>			
	<b><math>\sigma</math></b>	<b><math>m</math></b>	<b><math>\sigma_0</math></b>	<b><math>R^2</math></b>
<b>Z100™</b>	24,9	2,5	28,5	0,95
<b>Charisma</b>	34,8	2,7	39,6	0,96
<b>Tetric</b>	32,7	2,7	40,8	0,93
<b>Durafill</b>	70,3	2,1	80,5	0,94
<b>Enamel plus</b>	20,9	2,9	23,5	0,95
<b>InTen-S</b>	46,6	4,4	51,2	0,95
<b>Estelite (LF)</b>	25,3	4,5	27,8	0,97
<b>Filtek Supreme</b>	44,7	2,5	50,6	0,88

Die Weibullparametern variieren im Mikrozugversuch zwischen 2,1 für Durafill und 4,5 für Estelite. Bezogen auf den Weibullparameter im Mikrozugversuch, erweist sich daher Estelite als das zuverlässigste Material der Serie, allerdings mit einer niedrigen Verbundfestigkeit.

Zusätzlich zu den Festigkeitsmesswerten wurde auch der Verlust bei der Probenpräparation berücksichtigt. Es wurde differenziert zwischen dem Verlust beim Schneiden der Probekörper aus den präparierten Zähnen mit der Säge, dem Verlust bei der Sanduhrformpräparation der Zahnscheiben und dem Verlust beim Kleben der Probekörper im Mikrozugversuchaufbau.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung, aufsteigend angeordnet nach dem prozentualen Anteil der gemessenen Proben, sind in der Abbildung 4.2.1-3 dargestellt.

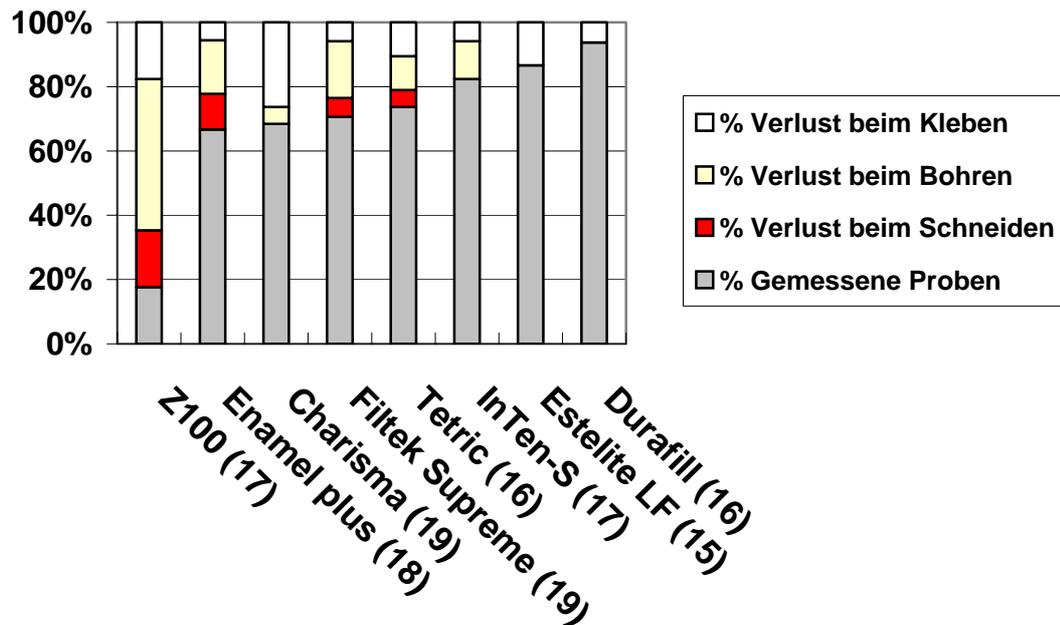


Abbildung 4.2.1-3: Prozentualer Verlust und Erfolg bei der Probenpräparation für den Mikrozugversuch. Die Anzahl der hergestellten Proben wird in Klammern nach den Materialname angegeben

Die maximale Verlustrate wurde, mit über 80%, für Z100 registriert. Davon brachen 17,6 % der Proben schon beim Schneiden der Proben, 47 % versagten beim Ausbohren der Sanduhrform und 17,6% beim Einbringen in den Mikrozugversuchsaufsatz. Die höchste Stabilität zeigte Durafill mit einem geringen Probenverlust (6%) beim Kleben. Für die restlichen untersuchten Materialien variiert der prozentuale Verlust zwischen 35% und 14%.

## 4.2.2 Polymerisationschrumpfung

Abbildung 4.2.2-1 zeigt den zeitlichen Verlauf der Entwicklung der Schrumpfschpannung in einem statischen Polymerisationsschrumpfverfahren mit Kompensation. Die angegebenen Kurven für jedes Material sind Mittelwerte von jeweils 10 Messungen.

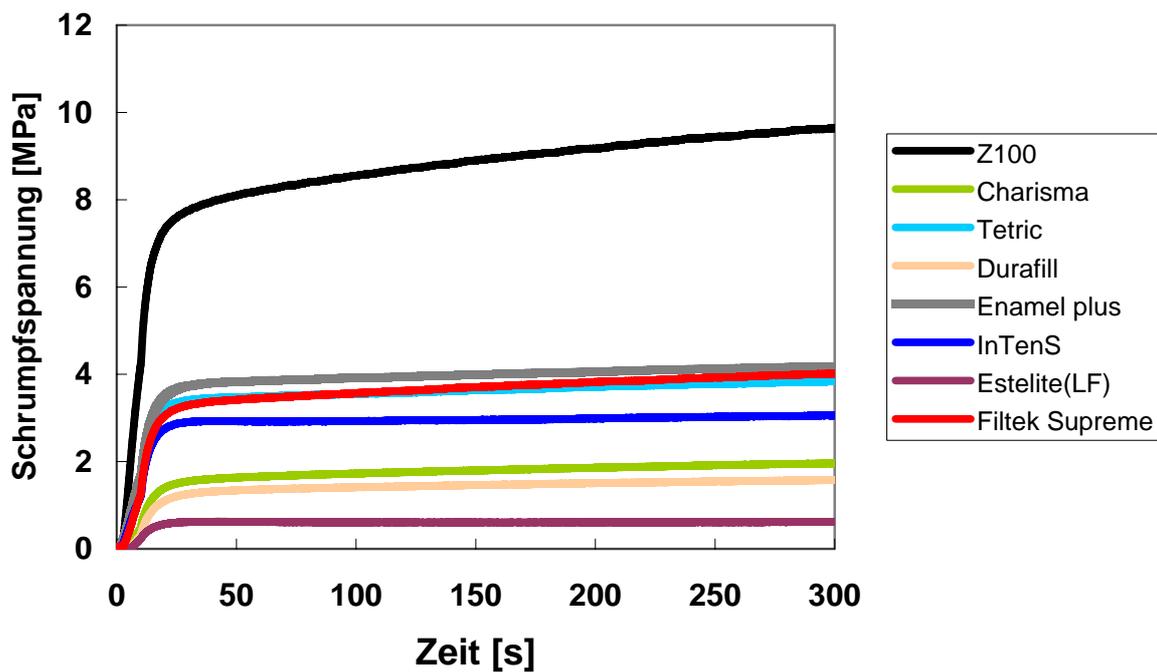


Abbildung 4.2.2-1: Schrumpfschpannung als Funktion der Zeit

Aus der Polymerisationskraft der acht untersuchten Kompositmaterialien, ermittelt nach einer Messzeit von 300 Sekunden wird, unter Berücksichtigung der Probengeometrie, die Polymerisationsspannung ausgerechnet. Abbildung 4.2.2-2 fasst die Ergebnisse zusammen.

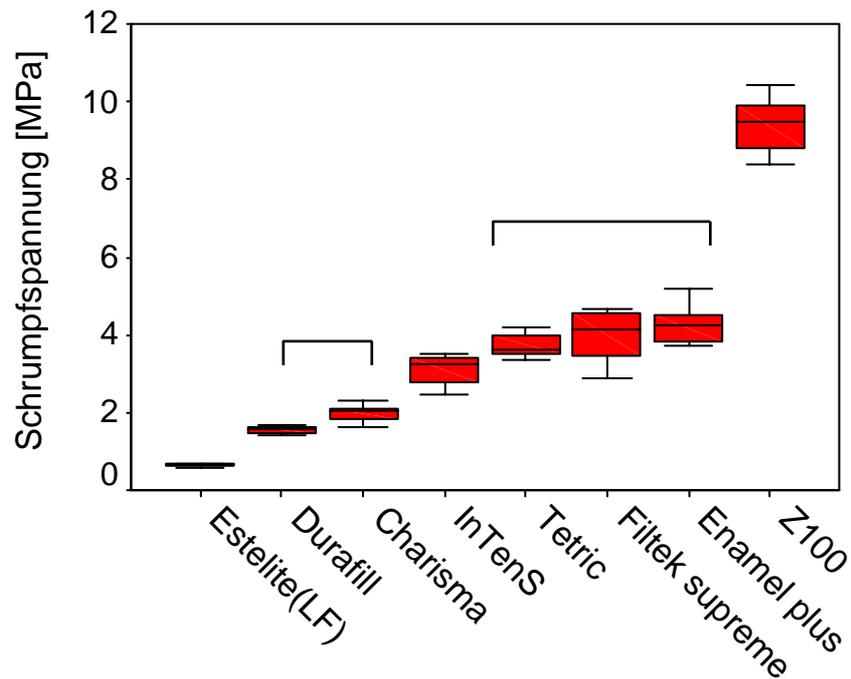


Abbildung 4.2.2-2: Schrumpfspannung

Eine einfaktorielles Varianzanalyse zur Überprüfung der Unterschiede zwischen den getesteten Materialien ergab, mit Hilfe des Tukey-post-hoc-Testes ( $\alpha = 0,05$ ), fünf eindeutig zu trennende homogene Untergruppen. Die niedrigste Schrumpfspannung nach der Polymerisation mit der Lampe Astralis 10 im HIP-Programm erreicht Estelite mit 0,7 MPa. Das Material unterscheidet sich signifikant von allen anderen getesteten Komposite. Es folgen Durafill und Charisma mit 1,5 bzw. 2,0 MPa, die sich nicht signifikant voneinander unterscheiden. Die dritte homogene Untergruppe wird von InTen-S gebildet, das eine Schrumpfspannung von 3,1 MPa entwickelt. Die weiteren drei Materialien in der aufsteigenden Anordnung der Schrumpfspannung in der Abbildung 4.2.2-2 bilden eine vierte Gruppe, gefolgt, an letzter Stelle, von Z100 mit 9,4 MPa, das sich signifikant von allen anderen Materialien der Gruppe unterscheidet.

Eine nichtparametrische Kendall-tau-b Korrelationsanalyse der Mikrohaftfestigkeit und Polymerisationsspannung bzw. Kraft für die acht untersuchten Materialien ergibt, dass diese gemessenen Parameter untereinander signifikant korrelieren, wenn die Verluste in der Probenpräparation für den Mikro-Zugversuch berücksichtigt werden (0,01). Werden die Verluste nicht berücksichtigt, ist die Korrelation schwächer (auf dem Niveau von 0,05 zweiseitig signifikant).

### 4.3 Härteprofile: Indirekte Polymerisationsevaluation der Komposite

Für die Evaluation der Polymerisation wird in dieser Studie, als indirekter Maß, die Härtemessung berücksichtigt. Die Methode stellt ein einfaches, schnelles und zerstörungsfreies Prüfverfahren dar, den Polymerisationsgrad eines Materials abzuschätzen, und damit auch die Leistung einer Polymerisationslampe und die Effektivität der Belichtungsart (Lichtintensität, Spektrum, Modulationsmuster) zu charakterisieren. Für die Beurteilung des Polymerisationsverhaltens der getesteten Materialien werden sowohl die Ergebnisse der Härtemessung aus standardisierten Laborprobekörper als auch die Ergebnisse der Messungen unter simulierten klinischen Bedingungen, an präparierten Zähnen, dargestellt.

#### 4.3.1 Polymerisation in einer Kunststoffmatrize

Die Ergebnisse der Härtemessungen in Abhängigkeit der Tiefe für die acht untersuchten Kompositen, gemessen an standardisierten Probekörper (Kunststoffform Vivadent), werden in den Abbildungen 4.3.1-1 und 4.3.1-2 dargestellt.

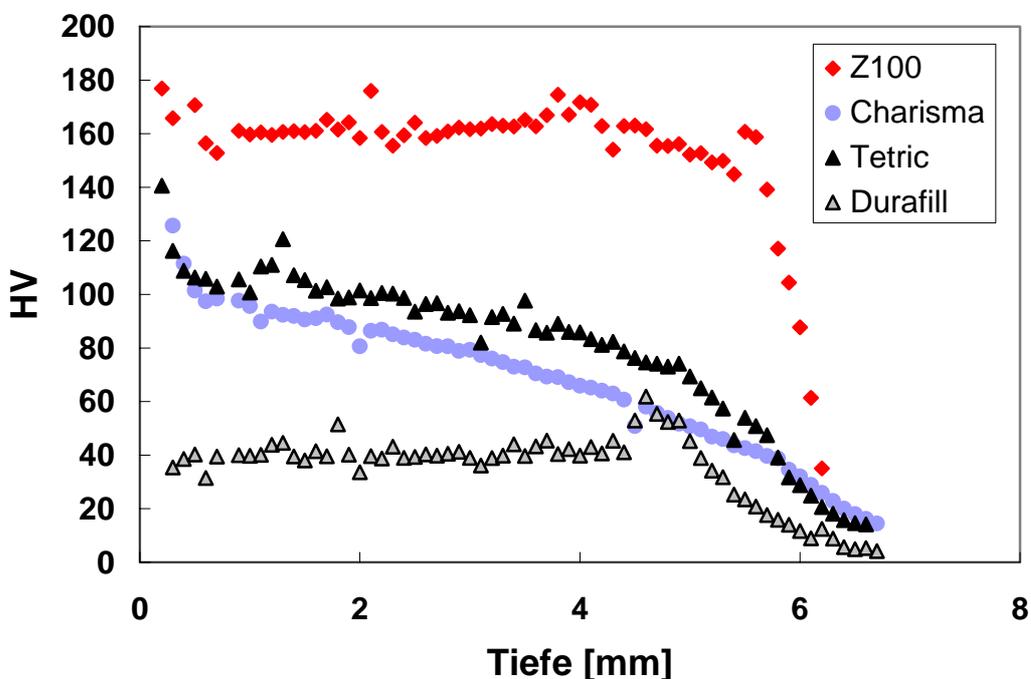


Abbildung 4.3.1-1: Verlauf der Härte in Abhängigkeit von der Tiefe (Z100, Charisma, Tetric, Durafill)

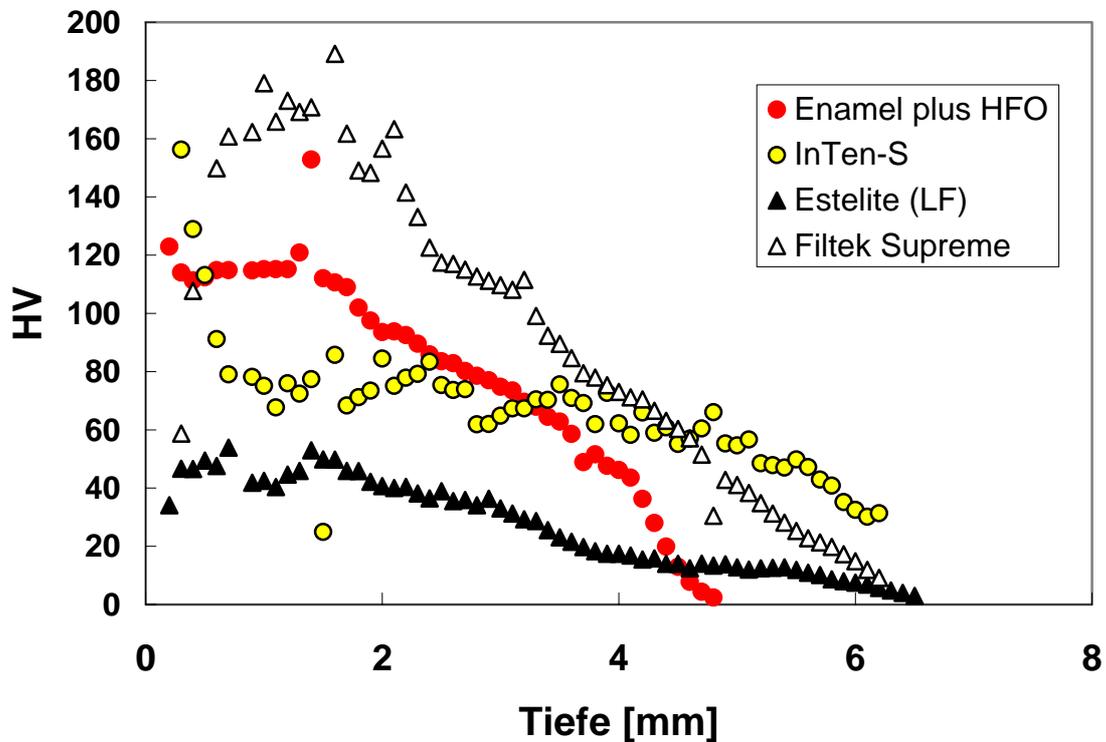


Abbildung 4.3.1-2: Verlauf der Härte in Abhängigkeit von der Tiefe (Enamel plus HFO, Inten-S, Estelite(LF) und Filtek Supreme)

Im Vergleich zu den Profillinien von InTen-S als Funktion der Tiefe und der Polymerisationsquelle (Kapitel 4.1), die sofort nach der Herstellung der Proben gemessen worden waren, wurden die Proben in diesem Fall erst nach einer Lagerung von 24 Stunden gesägt und gemessen. Somit kann ein direkter Vergleich mit den restaurierten Zähnen gewährleistet werden.

Aus den zwei Diagrammen kristallisieren sich für die acht untersuchten Materialien vier unterschiedliche Verhaltensarten für den Verlauf der Härte und dadurch indirekt der Polymerisationsgüte der Materialien in Abhängigkeit von der Tiefe. So zeigen Z100 und Durafill über einen weiten Tiefenbereich einen annähernd konstanten Härteverlauf, der erst nach ca. 5 mm abrupt absinkt. Charisma, Tetric und Estelite (LF) bilden die zweite Gruppe, bei der die Härte nach einem anfänglichen linearen Plateau, nach 2 mm kontinuierlich abnimmt. Die Neigung der Geraden in diesem Bereich ist für Charisma und Tetric annähernd gleich ( $m = \text{ca. } 10$ ), bei

Estelite (LF) ist die Härteabnahme weniger ausgeprägt ( $m = \text{ca. } 7$ ). Die beiden Materialien, Filtek Supreme und Enamel plus HFO, zeigen, nach dem Erreichen eines Maximums bei einer Tiefe von ca. 1,5 mm, eine steile Abnahme der Härte mit der Tiefe. Die vierte Verhaltensgruppe bildet InTen-S, das über einem weiten Bereich eine kontinuierliche Ab- und Zunahme der Härte im Bereich 60-80 Vickershärtewerte zeigt, um erst bei einer Tiefe von ca. fünf Millimetern steil abzusinken.

In der Abbildung 4.3.1-3 wird der Tiefenwert, bei dem die Härte unter 80% des maximalen Wertes absinkt und der maximale Härtewert für die acht untersuchten Materialien angegeben. Als Maximum wird in diesem Fall die Härte bei einer Tiefe von 0,5 mm gewählt, da in dieser Tiefe der Einfluss der Sauerstoffinhibitionsschicht und der eventuellen Variationen bei der maschinellen Prüfung der Härte, bedingt durch den Einfluss des Probenrandes, eliminiert werden.

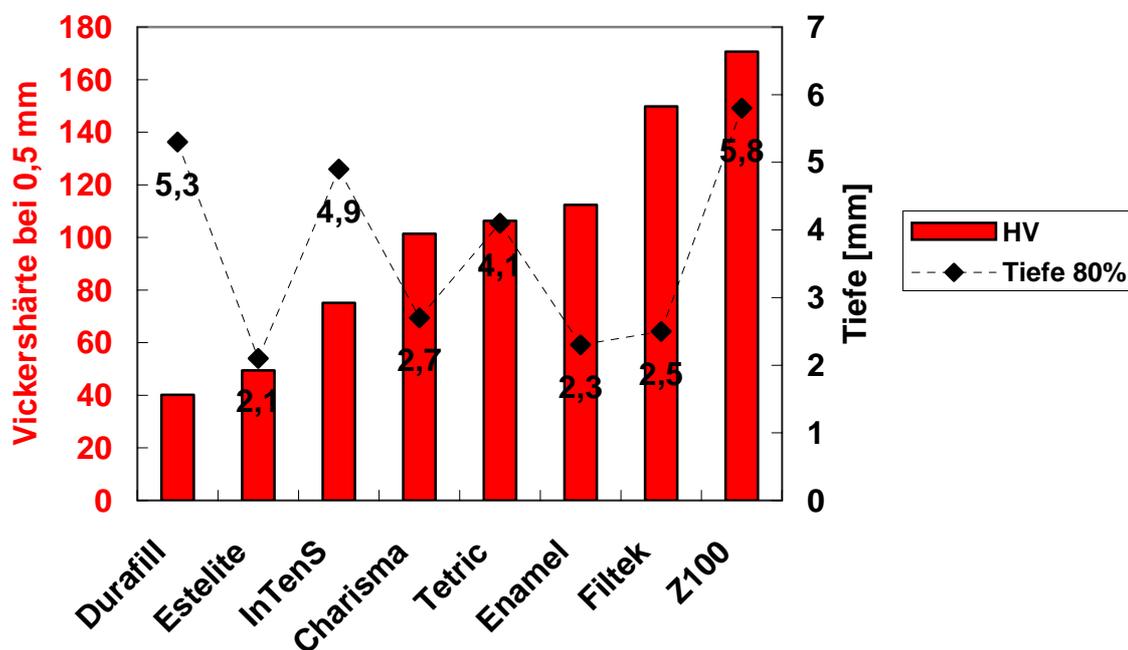


Abbildung 4.3.1-3: Vickershärte (als Maximum wird die Härte bei einer Tiefe von 0,5 mm angenommen) und Tiefe bei der die Härte unter den 80% Wert des Maximums sinkt

Die höchste Härte wird mit 160 von Z100 erreicht, gefolgt von Filtek Supreme mit 150. Das mikrogefüllte Komposit Durafill erreicht nur eine Härte von 40, zeigt jedoch über einen weiten Tiefenbereich einen konstanten Verlauf.

Aus dem Diagramm wird, unter Berücksichtigung der rechten y-Achse, deutlich, dass die Materialien Estelite (LF), Enamel plus HFO, Filtek Supreme und Charisma eine Abnahme der Härte unter dem 80% Wert schon bei einer Tiefe kleiner drei Millimetern erreichen. Für die restlichen Materialien ist diese Abnahme erst nach einer Tiefe von vier Millimetern merklich, Z100 erreicht diese Grenze erst nach einer Tiefe von ca. sechs Millimetern.

#### **4.3.2 Polymerisation unter simulierten klinischen Bedingungen (Klasse I Kavitäten)**

Für die Beurteilung des Polymerisationsverhaltens unter simulierten klinischen Bedingungen werden in den Abbildungen 4.3.2-1 bis 4.3.2-8 die Ergebnisse der Härtemessungen der acht untersuchten Materialien, die für die Restauration großer Klasse I Kavitäten eingesetzt worden waren. Da der Schmelz eine extrem hohe Härte im Vergleich zur Komposite aufweist, die sogar über den fünffachen Härtewert von Restaurationsmaterial liegen kann, werden alle Härtewerte höher als 300 in den graphischen Darstellungen gleichgesetzt und in einer Farbe (rot) abgebildet. Durch die somit auf 300 reduzierte Skalierung können kleine Unterschiede im Komposit sichtbar gemacht werden. Für eine bessere Anschauung der Härtekarten werden in einem zusätzlichen Diagramm Linienmessungen dargestellt, die aus den Härtekarten entnommen wurden und annähernd mittig bzw. an der Grenze der restaurierten Kavität liegen.

Abbildung 4.3.2-1 stellt die Härtekarte für das Material Z100 dar. Der Verlauf der Härte in der gemessenen Klasse I Restauration zeigt, dass Z100 ein inhomogenes Material mit einer Streuung der Härte um den 150 Vickershärtewert. Die Härte wird nicht signifikant mit der Tiefe herabgesetzt.

Abbildung 4.3.2-2 stellt den Härteverlauf für das Material Charisma dar. Das Material ist homogen mit einer Härte von ca. 90 Vickersseinheiten. In der Mitte der Probe befindet sich ein Defekt in Form einer großen Blase. Defekte solcher Art sind bei der Anwendung von Komposite inhärent, und können, in Abhängigkeit von der Position und Größe, die Eigenschaften einer Füllung bedeutend beeinflussen. In einem weiten Bereich, zirkulär zum Defekt, ist eine Reduktion der Härte um ca. 8% zu beobachten.

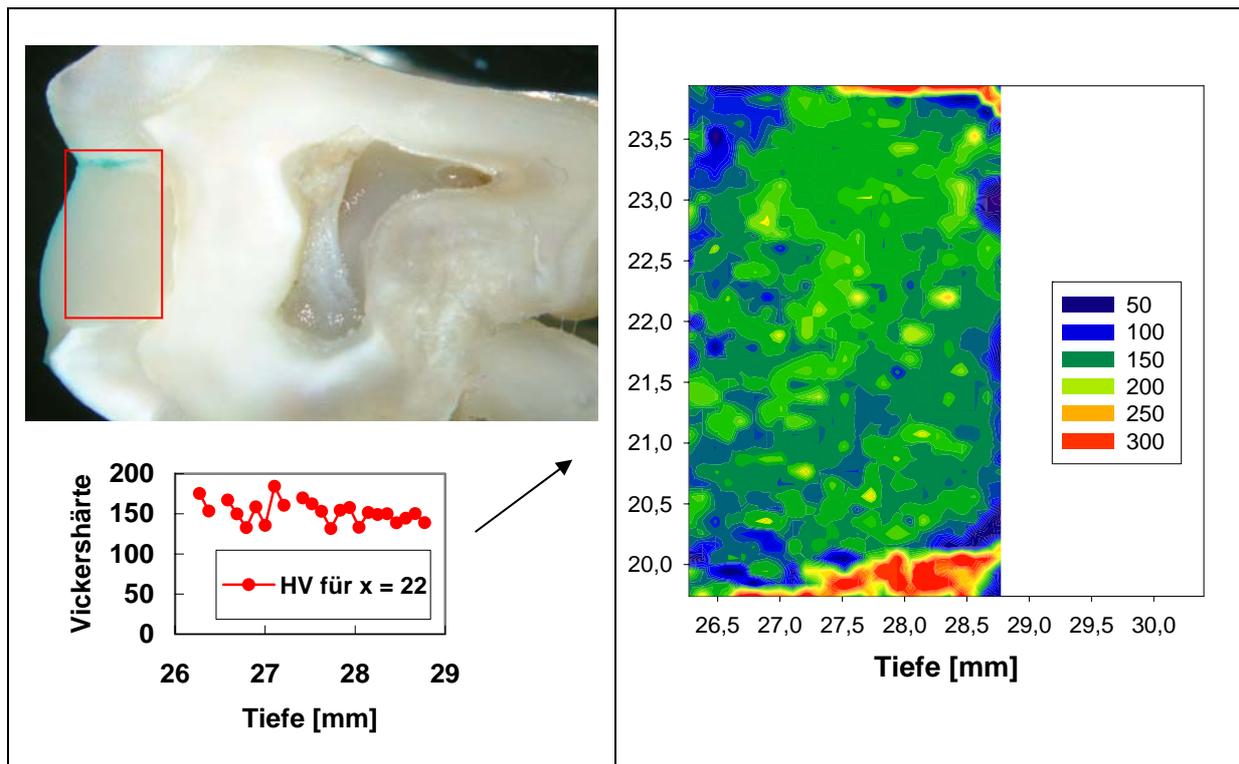


Abbildung 4.3.2-1: Z100 – Härteverlauf in Klasse I Restaurationen

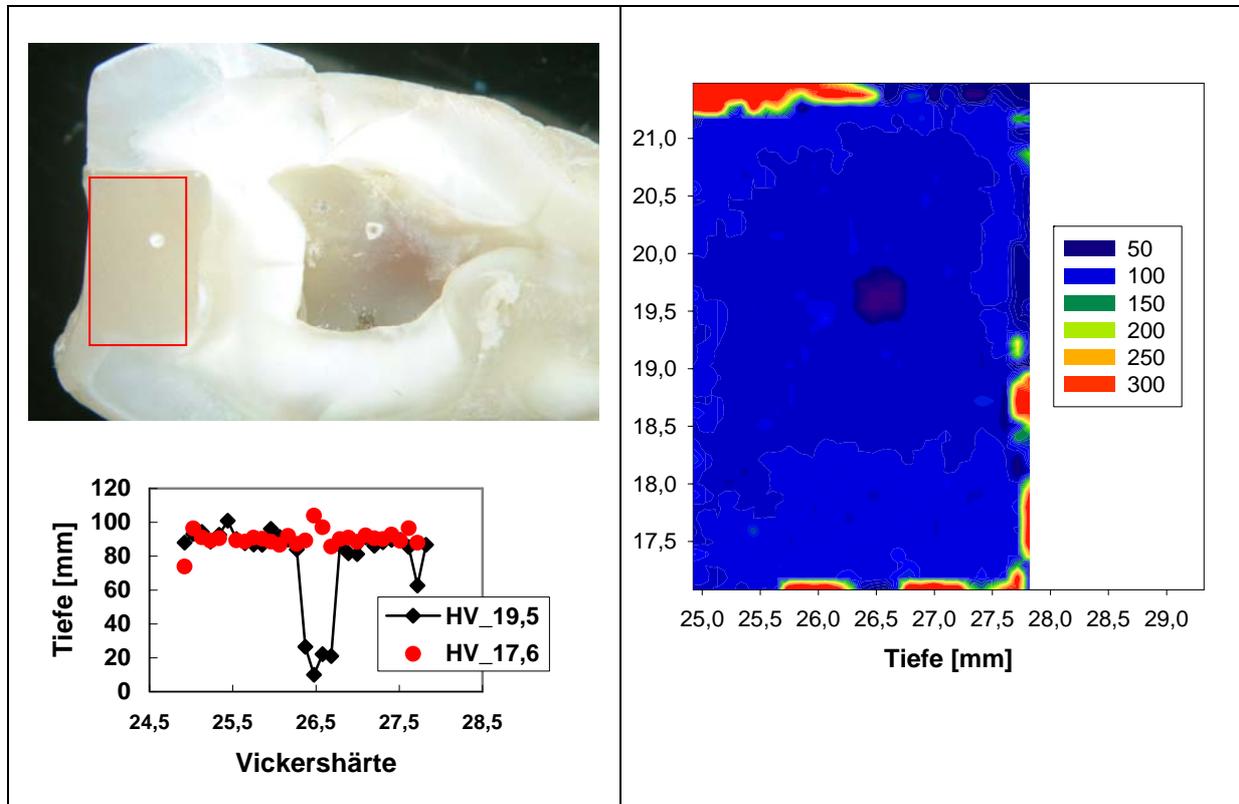


Abbildung 4.3.2-2: Charisma – Härteverlauf in Klasse I Restaurationen

Der Härteverlauf für das Material Tetric wird in der Abbildung 4.3.2-3 präsentiert. Tetric ist mit einer Härte von ca. 100 auch ein sehr homogenes Material. Kleine Defekte sind auch in diesem Fall bemerkbar. Außerdem zeigt die angrenzende Zone zum Schmelz, unten rechts im Bild, eine um ca. 10 % höhere Härte als die angrenzende Zone zum Dentin, oben rechts im Bild.

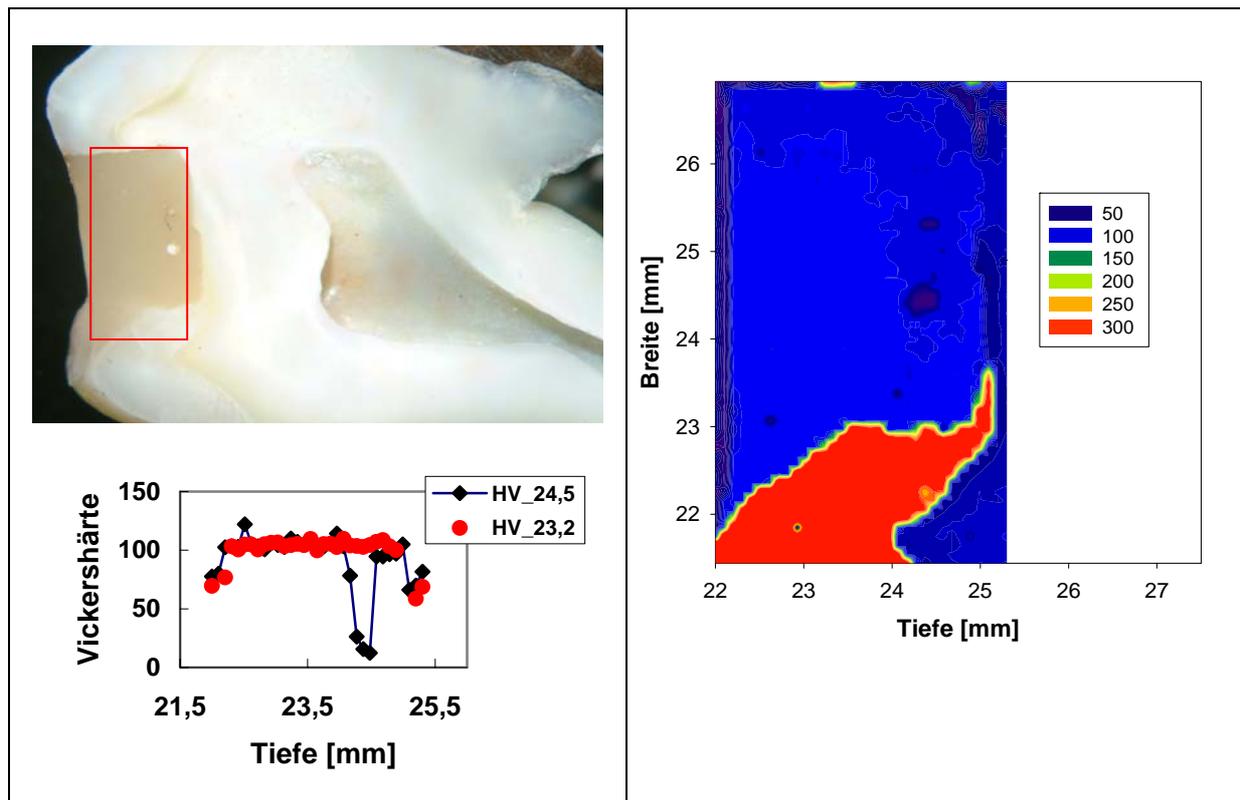


Abbildung 4.3.2-3: Tetric – Härteverlauf in Klasse I Restaurationen

Der Härteverlauf für die Materialien Durafill und Enamel plus HFO wird in den Abbildungen 4.3.2-4 und 4.3.2-5 dargestellt. Durafill ist ein sehr homogenes Material, mit einer geringen Härte, die über der gesamten Füllung bei etwa 45 Vickershärteeinheiten liegt. Enamel Plus HFO zeigt dagegen eine laminierte Struktur mit einer kontinuierlichen Reduktion der Härte mit zunehmender Tiefe. Bezogen auf die maximale Härte, liegt diese Reduktion der Härte jedoch unter 10%.

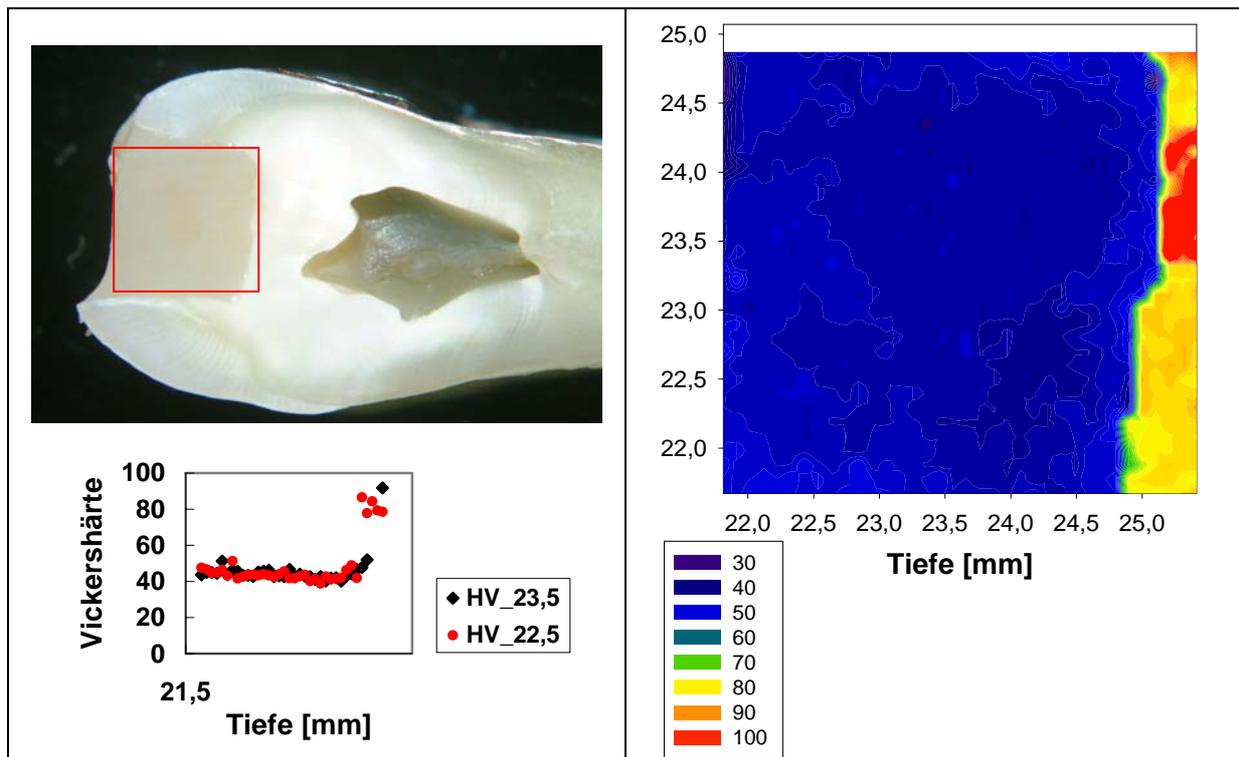


Abbildung 4.3.2-4: Durafill – Härteverlauf in Klasse I Restaurationen

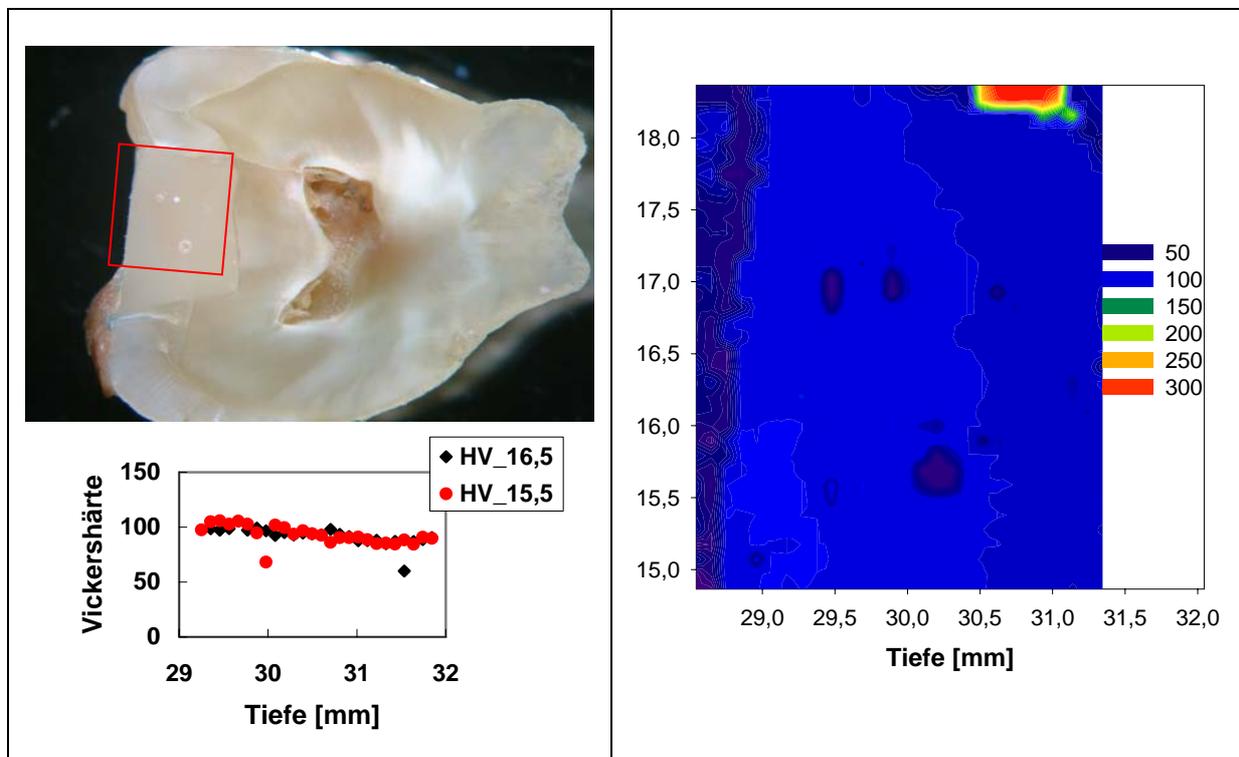


Abbildung 4.3.2-5: Enamel plus – Härteverlauf in Klasse I Restaurationen

Die Härtekarte für das Material InTen-S wird in der Abbildung 4.3.2-6 dargestellt. InTen-S ist ein sehr inhomogenes Material mit einer großen Streuung der Härte um einen Wert von 70. Das Material zeigt keine Reduktion der Härte mit zunehmender Tiefe.

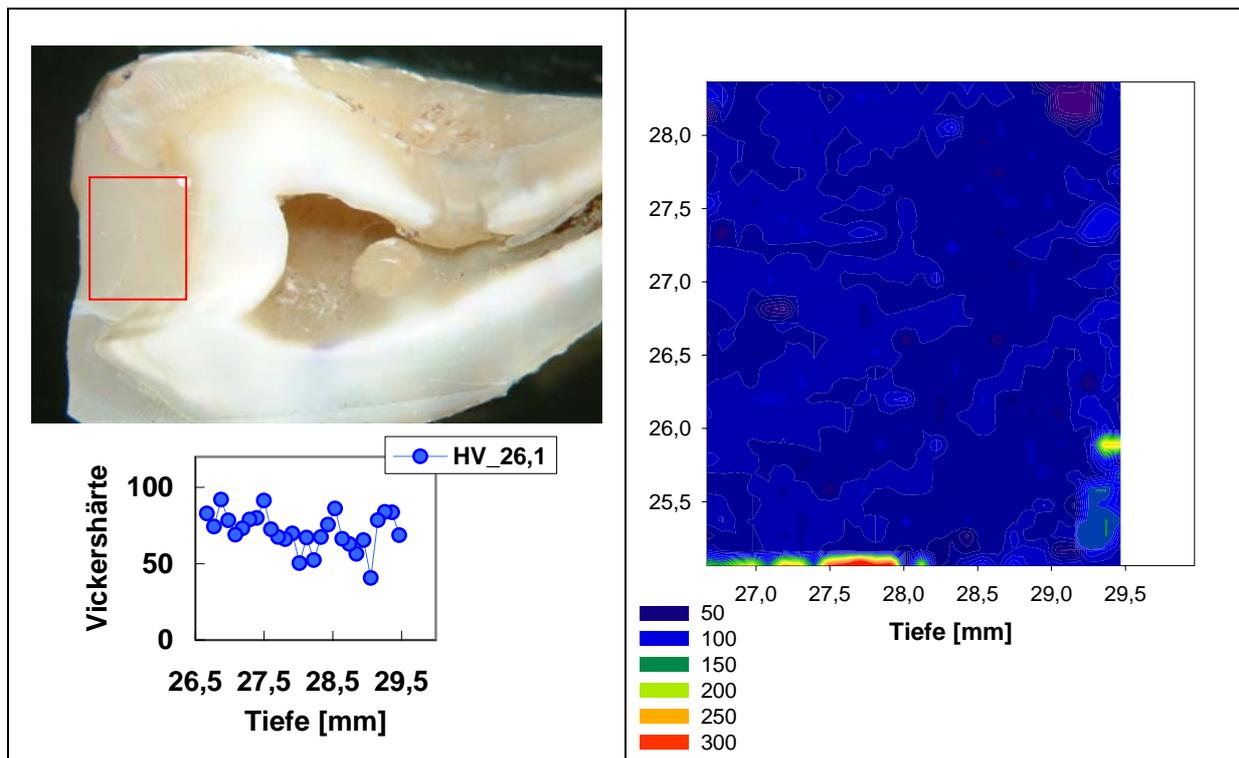


Abbildung 4.3.2-6: InTen-S– Härteverlauf in Klasse I Restaurationen

Für das Material Estelite Low Flow wird die Härte in der Abbildung 4.3.2-7 präsentiert. Das Material ist homogen und zeigt eine geringe Reduktion der Härte (ca. 10%) mit zunehmender Tiefe. Die Härte ist jedoch mit 35 Vickershärteeinheiten sehr niedrig.

Abbildung 4.3.2-8 fasst die Ergebnisse der Härtemessung für das Material Filtek Supreme zusammen. Das Material ist inhomogen, mit einer Variation der Härte um ca. 120. Über den gemessenen Schnitt durch die Restauration, zeigt das Material keine Abnahme der Härte mit der Tiefe.

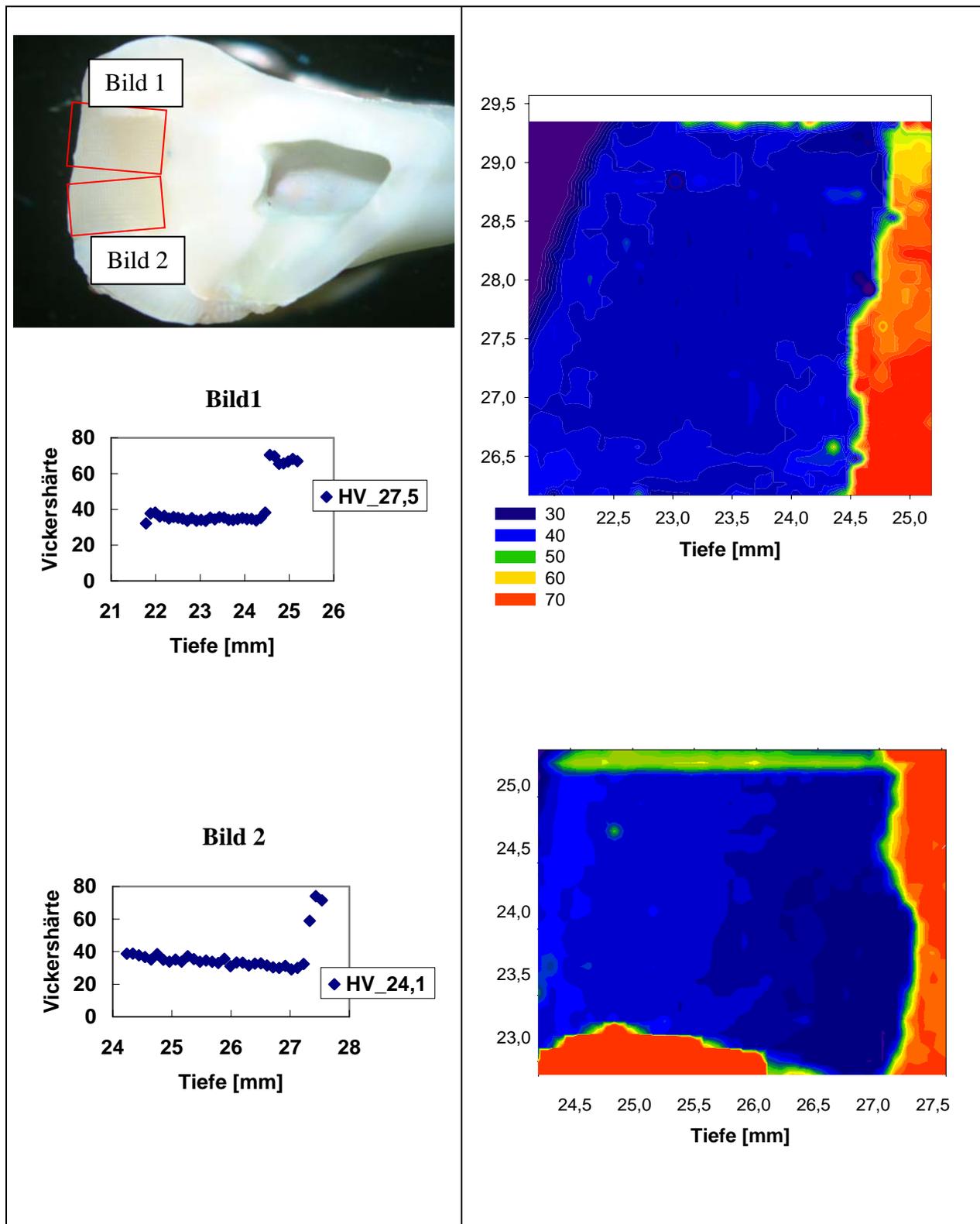


Abbildung 4.3.2-7: Estelite Low Flow – Härteverlauf in Klasse I Restaurationen

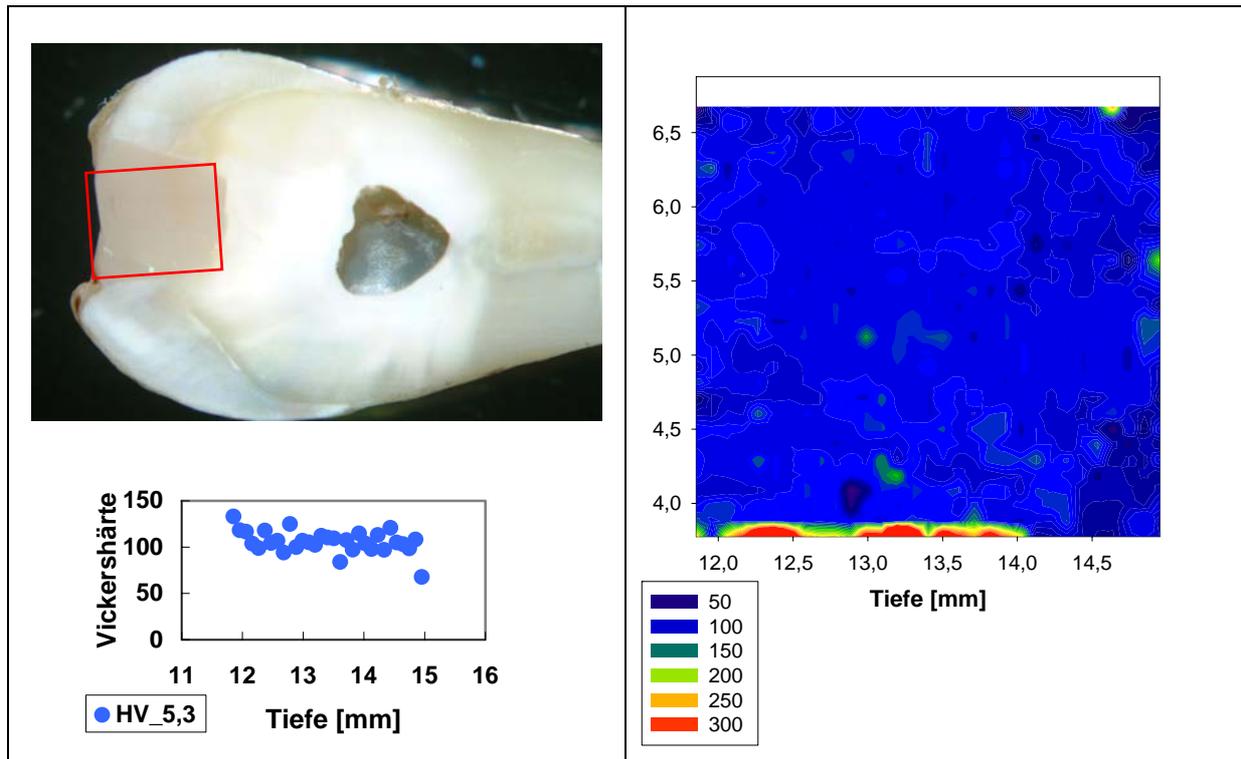


Abbildung 4.3.2-8: Filtek Supreme – Härteverlauf in Klasse I Restaurationen

## 4.4 Mechanische Eigenschaften

### 4.4.1 Festigkeit

Wie in Kapitel 3.2.5 beschrieben, wurde die Festigkeit der acht untersuchten Kompositen in einem Drei-Punkt-Biege-, Druck- und diametralen Zugversuch bestimmt. In den unteren Diagrammen wird für die Materialien Enamel plus HFO und Palfique Estelite Low Flow die Abkürzungen Enamel plus bzw. Estelite LF gemacht.

Die Ergebnisse der Drei-Punkt-Biegefestigkeit sind in Abbildung 4.4.1-1 dargestellt.

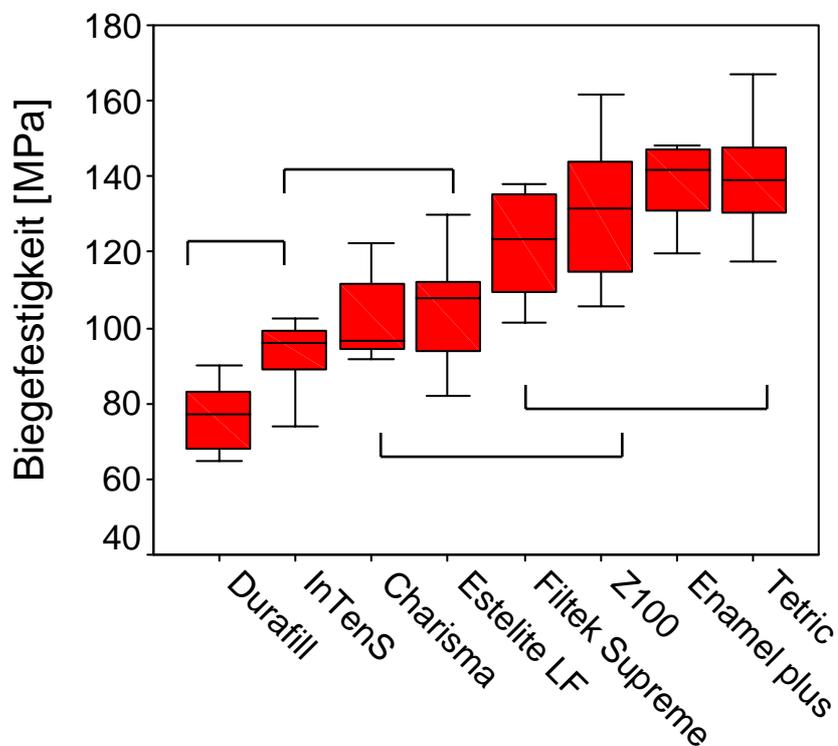


Abbildung 4.4.1-1: Biegefestigkeit (BF)

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 die Hälfte geringere und damit auch die niedrigste Festigkeit der Serie zeigte. Eine einfaktorielle 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. Eine weitere homogene Gruppe fasst die Materialien mit der niedrigeren Biegefestigkeit zusammen: Durafill und InTen-S. Charisma und Estelite (LF) zeigen keine signifikanten Unterschiede untereinander und im Vergleich zu InTen-S, womit die dritte homogene Untergruppe formiert wird bzw. zu Filtek Supreme und Z100, mit denen die vierte homogene Untergruppe gebildet wird.

Abbildung 4.4.1-2 zeigt die Ergebnisse der diametralen Zugfestigkeitsmessung.

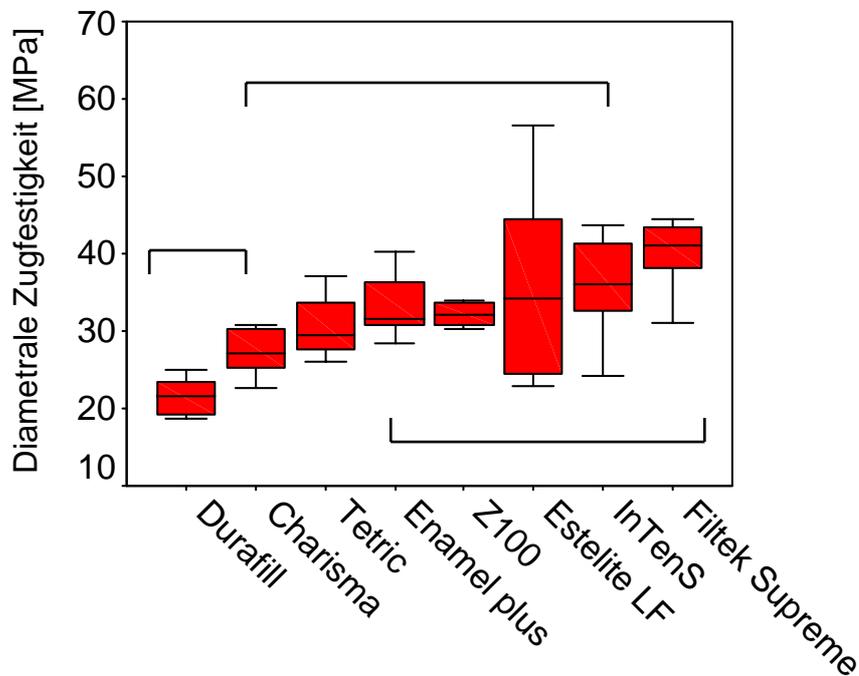


Abbildung 4.4.1-2: Diametrale Zugfestigkeit (DZF)

Die Mittelwerte der diametralen Zugfestigkeit variieren zwischen 21,5 MPa für Durafill und 41,8 MPa für Filtek Supreme. Die restlichen Materialien der Serie zeigen untereinander, in der einfaktoriellen Varianzanalyse, keine signifikanten Unterschiede. Weiterhin bilden Durafill und Charisma eine homogene Untergruppe, während die ersten besten fünf Materialien der Serie auch keine signifikante Unterschiede untereinander aufweisen.

Die Ergebnisse der Druckfestigkeit werden in der Abbildung 4.4.1-3 dargestellt. 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 aufweisen kann. Als einziges Material unterscheidet sich Filtek Supreme signifikant von allen anderen Materialien der Serie. InTen-S, Enamel plus und Estelite bilden eine homogene Gruppe, während die letzten zwei erwähnten Materialien zusammen mit Z100 sich in einer weiteren Untergruppe zusammen finden. Die fünf besten Materialien der Serie unterscheiden sich nicht signifikant voneinander.

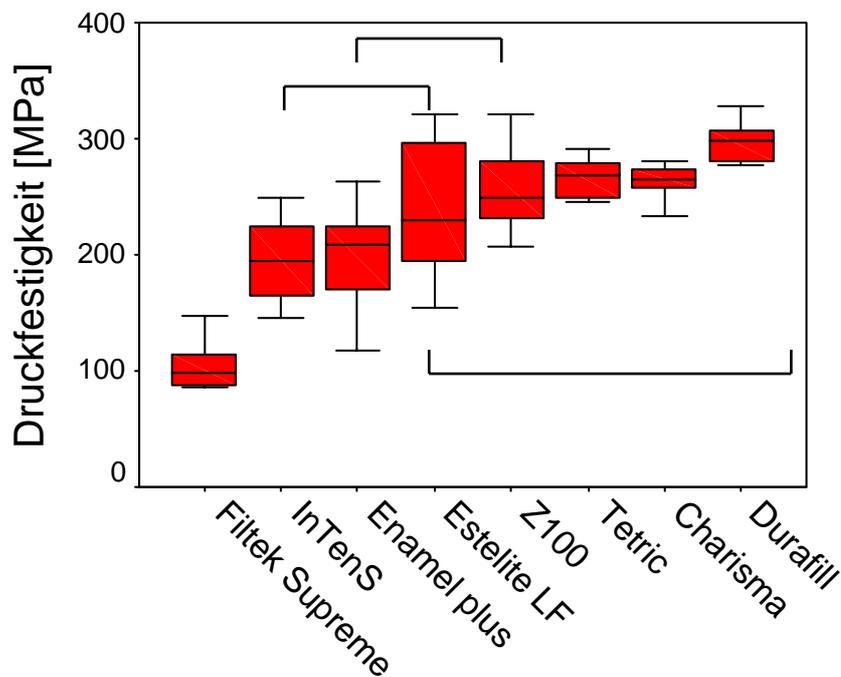


Abbildung 4.4.1-3: Druckfestigkeit (DF)

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. Zwi-

schen Druckfestigkeit und diametrale Zugfestigkeit ist jedoch die Korrelation auf dem Niveau von 0,01 zweiseitig signifikant.

Für die Auswertung der Festigkeitsmesswerte wurde zusätzlich eine Weibull-Statistik verwendet. Abbildung 4.4.1-4 zeigt als Beispiel die Weibull-Statistik der Biege-, Druck- und diametralen Zugfestigkeit für das Material InTen-S. Es wird  $\ln \ln [1/(1-P)]$  (mit  $P$  = Bruchwahrscheinlichkeit) in Abhängigkeit des Logarithmus der Festigkeit aufgetragen. Durch die Messpunkte wird mittels einer linearen Regression eine Näherungsgerade gelegt. Der Weibullmodul  $m$  entspricht der Steigung dieser Geraden. Im Diagramm wird zusätzlich die Korrelation der Gerade angegeben ( $R^2$ ).

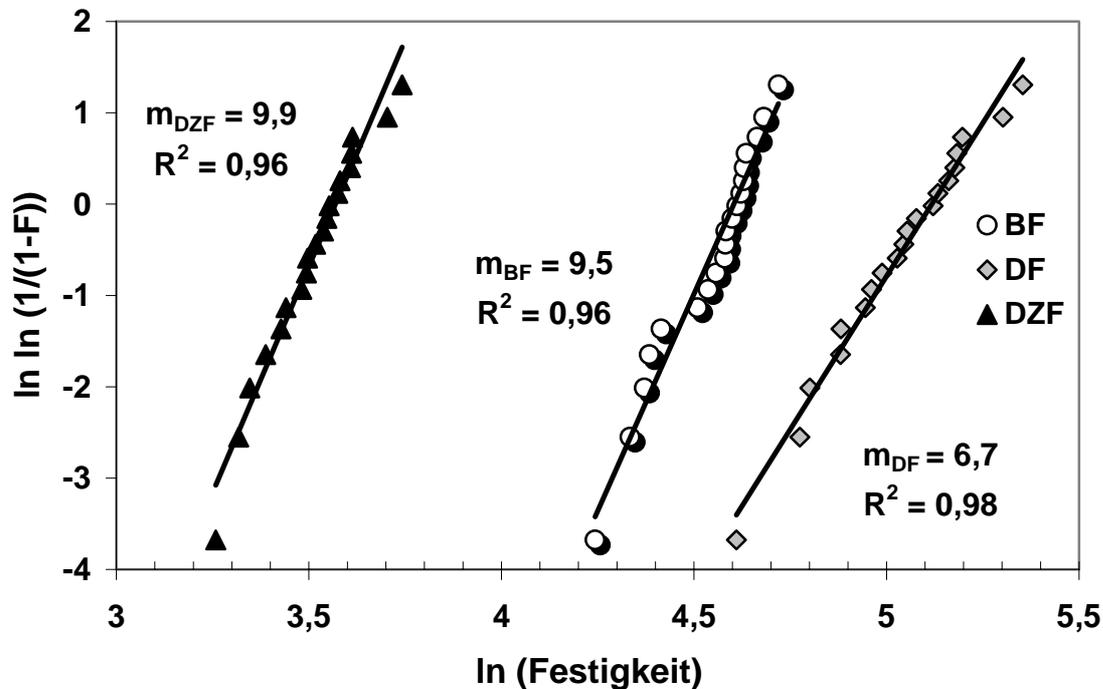


Abbildung 4.4.1-4: InTen-S: Weibullstatistik für Biege-, diametrale Zug- und Druckfestigkeit

Tabelle 4.4.1-1 fasst die Weibullparameter  $m$ ,  $\sigma_0$ , und die Korrelation der Gerade  $R^2$  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. Schlechtere Weibullparameter wurden im diametralen Zugversuch erreicht (3,4 Estelite – 10,7 Charisma). Mit einem Weibullmodulus von 19,9 zeigt sich Charisma besonders zuverlässig unter Druckbelastung, während Estelite (LF) nur ein Weibullmodul von 4,5 erreichen kann.

*Tabelle 4.4.1-1: Festigkeit  $\sigma$  (Mittelwert), Weibullparameter  $m$ ,  $\sigma_0$ , und Korrelation der Gerade  $R^2$  für den Biege-, diametraler Zug- und Druckversuch*

	Biege				diametraler Zug				Druck			
	$\sigma$	$m$	$\sigma_0$	$R^2$	$\sigma$	$m$	$\sigma_0$	$R^2$	$\sigma$	$m$	$\sigma_0$	$R^2$
<b>Z100™</b>	125,3	7,7	139,1	0,93	33,5	7,0	36,0	0,56	256,6	8,4	271,5	0,93
<b>Charisma®</b>	102,4	10,0	107,6	0,75	27,3	10,7	28,6	0,96	263,3	19,9	270,1	0,96
<b>Tetric®</b>	139,9	11,1	146,2	0,94	30,6	9,2	32,3	0,88	261,2	10,3	273,9	0,94
<b>Durafill</b>	76,4	9,6	80,3	0,92	21,5	10,4	22,5	0,91	289,8	9,2	305,5	0,89
<b>Enamel plus</b>	138,4	15,6	142,9	0,96	33,2	9,5	35,0	0,84	199,1	4,8	217,5	0,97
<b>InTen-S</b>	93,1	9,5	97,6	0,91	35,9	9,9	38,6	0,98	195,3	6,7	210,2	0,95
<b>Estelite (LF)</b>	105,08	7,8	108,2	0,92	35,8	3,4	40,0	0,89	239,2	4,5	262,1	0,96
<b>FiltekSupreme</b>	122,1	9,7	128,3	0,94	41,8	6,3	44,9	0,87	103,7	5,6	112,4	0,75

#### 4.4.2 Elastizitätsmoduli und Universalhärteversuch

In jeder der drei Belastungsarten wurden, zusätzlich zur Festigkeit, die Elastizitätsmoduli bestimmt. In Ergänzung dazu wurde das Elastizitätsmodul in einem Universalhärteprüfverfahren (E-U) gemessen. Weitere Parameter aus dem Universalhärteversuch, die Vickershärte, den Anteil der elastischen Energie, die plastische Härte und das Kriechen bei 500 mN werden angegeben. Die Daten sind in der Tabelle 4.4.2-1 und 4.4.2-2 zusammengefasst. 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.

Tabelle 4.4.2-1: E-Moduli in GPa gemessen in einen Biege-(E-B), diametralen Zug-(E-DZ), Druck- (E-D) und Universalhärteversuch (E-U) in GPa, Vickershärte und Anteil der elastischen Energie (%) (Mittelwert und Standardabweichung in Klammern; homogene Untergruppen mit Buchstaben gekennzeichnet)

	E-Biege		E-Diam. Zug	E-Druck	E-Universal
	Visko-elast.	linear			
<b>Z100™</b>	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>c</sup> (0,6)	15,8 <sup>d</sup> (1,1)
<b>Charisma®</b>	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)
<b>Tetric®</b>	9,9 <sup>c</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)
<b>Durafill</b>	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)
<b>Enamel plus</b>	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)
<b>InTen-S</b>	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)
<b>Estelite (LF)</b>	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)
<b>Filtek S.</b>	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)

Eine nichtparametrische Kendall-tau-b Korrelationsanalyse der E-Moduli und Festigkeiten gemessen in den drei Belastungsarten ergibt, dass zwischen den E-Modul und der Festigkeit gemessen in einem Druck- bzw. diametralen Zugversuch keine Korrelation existiert, während nur 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. Die Varianzanalyse ergibt die Bildung vierer homogenen Untergruppen. Im Druckversuch erreicht Z100 mit 8,5 GPa den höchsten Wert, während Durafill mit 2,3 GPa den niedrigsten Wert der Serie zeigt. Die Unterschiede zwischen den Materialien sind nicht alle signifikant, so bilden

die Materialien fünf homogenen Untergruppen. Die Extreme für den E-Modul, gemessen im Universalhärteversuch, 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.

*Tabelle 4.4.2-2: Universalhärteversuch: Vickershärte, prozentualer Anteil der elastischen Energie, plastische Härte und Kriechen (Mittelwert und Standardabweichung in Klammern; homogene Untergruppen mit Buchstaben gekennzeichnet)*

	<b>HV</b>	<b>We/Wt [%]</b>	<b>H<sub>plastisch</sub>[MPa]</b>	<b>Kriechen bei 500mN [%]</b>
<b>Z100™</b>	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)
<b>Charisma®</b>	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)
<b>Tetric®</b>	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)
<b>Durafill</b>	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)
<b>Enamel plus</b>	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)
<b>InTen-S</b>	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)
<b>Estelite (LV)</b>	21,6 <sup>a</sup> (5,4)	41,4 <sup>a</sup> (2,3)	238,1 <sup>a</sup> (59,7)	5,3 <sup>c</sup> (0,2)
<b>Filtek S.</b>	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)

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 hervorragende 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.

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 Eindringtiefenänderung bei einer für 5 Sekunden konstant gehaltenen Prüfkraft von 500 mN angegeben. Z100 zeigt auch in diesem Fall mit 3,3 % relativer Eindringtiefenänderung 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.

#### 4.4.3 Spannungsintensitätsfaktor

Die Ergebnisse der Bruchzähigkeitsmessungen, steigend angeordnet in Abhängigkeit der Höhe der Mittelwerte, werden in Abbildung 4.4.3-1 dargestellt.

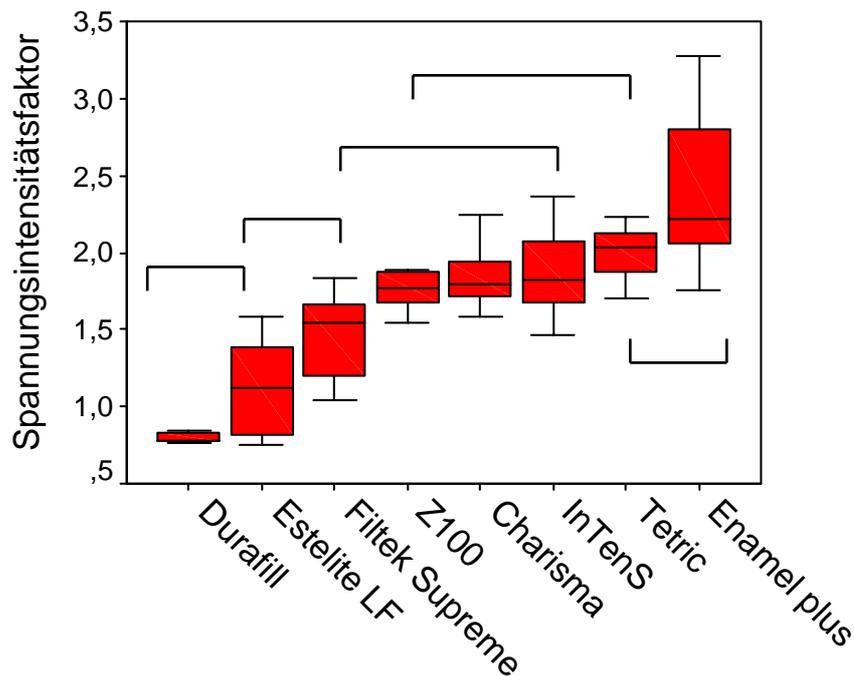


Abbildung 4.4.3-1: Spannungsintensitätsfaktor  $K_{IC}$  [ $MPa\sqrt{m}$ ]

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 fünf homogene Untergruppen, wobei sich die zwei besten bzw. die zwei schwächsten der Gruppe nicht signifikant voneinander unterscheiden. Die Materialien auf den Positionen 2 bis 7 bilden, wie in der Graphik eingezeichnet, weitere drei 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.

## 5 Diskussion

Die vorliegende Studie wurde in mehrere Untersuchungsbereiche gegliedert. Im ersten Teil der Arbeit wurde der Einfluss der Polymerisationsquelle und der Wasserlagerung auf das Aushärteverhalten eines Komposites untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung wurden anschließend als Grundlagen für das Design der weiteren Studien herangenommen. Der zweite Teil beschäftigt sich mit der Entwicklung und Evaluation einer Methode zur Untersuchung der Mikrozugfestigkeit von Adhäsiven. Für die Durchführung der Experimente wurden aus einer in der letzten drei Jahre aufgebauten Datenbank, die zur Zeit ca. 100 Zahnrestaurationsmaterialien enthält, acht kommerziell erhältliche Hybrid- bzw. mikrogefüllte Komposite selektiert. Die Auswahlkriterien orientierten sich in erster Linie an Unterschieden in der Materialherstellungstechnologie, der Zusammensetzung und den mechanischen Eigenschaften. Um mögliche Korrelationen zwischen der Haftfestigkeit und Kontraktionsspannungen zu finden wurden weiterhin Polymerisationsschrumpfmessungen durchgeführt. Außerdem wurde für die acht selektierten Materialien, im Vergleich, das Aushärteverhalten in einer Labor-Probenherstellung und unter simulierten klinischen Bedingungen untersucht. Hierfür wurden Linielhärteprofile und Härtearten, als indirektes Maß für die Polymerisationsqualität eines Materials, angefertigt. Für die acht ausgewählten Kompositmaterialien wurden im letzten Teil ausführliche Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften durchgeführt.

### 5.1 Rolle der Polymerisationsquelle und Alterung durch Wasserlagerung

Die kontinuierliche Weiterentwicklung der polymerisierenden Zahnrestaurationsmaterialien und vor allem die Perfektionierung der Initiatorsystemen, kombiniert mit zahlreichen Belich-

tungsgeräte von Halogen- bis Plasma- und LED-Lampen, die sich nach Art des Funktionsmusters (Lichtintensität, Spektrum, Modulationsmuster) zum Teil erheblich unterscheiden, führen zu der Notwendigkeit einer schnellen und genauen Charakterisierung des Systems Lampe-Kunststoff. Eine ungenügende Polymerisation erhöht die Verfärbungstendenz des Kunststoffes, reduziert die physikalischen Eigenschaften, erhöht den Restmonomergehalt und die Wasseraufnahme.

Die Bestimmung der Konversionsrate, d.h. der Anteil der Monomere, die nach der Polymerisationsinitiierung zu Makromolekülen umgewandelt werden, ist für die Evaluierung eines Belichtungssystems und die Charakterisierung eines polymerisierenden Materials unentbehrlich. Auf Grund der Komplexität eines dreidimensional vernetzten Kunststoffes ist die Bestimmung der Konversionsrate schwierig. Eine exakte Methode zur Quantifizierung des Polymerisationsgrades erfordert, den prozentualen Anteil der Doppelbindungen zu bestimmen, die bei der Polymerisation zu Einfachbindungen umgesetzt wurden. Chromatographie- und IR- Spektroskopiemessungen sind aufwendig und kostspielig und setzen detaillierte Kenntnisse der chemischen Zusammensetzung des gesamten Materials voraus. Meist wird die Zusammensetzung und Anteil der organischen Matrix und anorganischen Füllkörper von den Herstellern nur unzureichend bekannt gegeben. Zusätze wie Haftvermittler, Initiatoren, Inhibitoren, Akzeleratoren, Konservierungsmittel und Pigmente bleiben meist Firmengeheimnis.

Die Härtemessung stellt ein einfaches, schnelles und zerstörungsfreies Prüfverfahren dar, den Polymerisationsgrad eines Materials abzuschätzen und damit auch die Leistung verschiedener Polymerisationslampen und die Effektivität der Belichtungsart (Lichtintensität, Spektrum, Modulationsmuster) zu charakterisieren, solange es sich um ein Material handelt. Weitere Vorteile der Härteprüfung sind die einfache Herstellung von Prüfkörper, sowie die Möglichkeit innerhalb eines Prüfkörpers Härteprofile zu bestimmen, die Angaben über die polymerisierbare Schichtstärke eines Materials erlauben. Außerdem lassen sich innerhalb einer Materialgruppe häufig Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Materialkennwerten, z. B. Fließgrenze, Zugfestigkeit, Elastizitätsmodul und Härte, bestimmen.

Die fünf untersuchten Polymerisationsgeräte mit den insgesamt 11 getesteten Programmen beeinflussen entscheidend die Eigenschaften des polymerisierten Materials. Nicht nur die direkt nach der Polymerisation gemessenen Eigenschaften, sondern auch das Verhalten des

Materials nach einer Wasserlagerung werden somit determiniert. Der maximale Härtewert, gemessen direkt nach der Aushärtung des Materials, variierte für die 11 untersuchten Belichtungsarten zwischen 34 für das Fast Cure-Programm (FC) der Lampe GC-e light und 62,2 für das HIP-Programm der Lampe Astralis 10. Nach einer Wasserlagerung von sechs Monaten waren die Unterschiede nicht mehr so prägnant. Die Härte variierte in diesem Fall zwischen 52,2 für die im Licht-Ofen belichteten Proben und 61,3 für die im Pulse (PU) Programm der Halogenlampe Astralis 10 ausgehärteten Proben.

Im Diagramm 8-2 im Anhang wurden die Ergebnisse der maximalen Vickershärte und die Veränderung der maximalen Härte mit der Dauer der Wasserlagerung für alle 11 untersuchten Programmen zusammengefasst. In der unteren Tabelle wurde zusammenfassend ein Ranking der 11 untersuchten Programme, unter Betrachtung der maximalen Vickershärte und deren Veränderung mit der Dauer der Wasserlagerung. Außerdem wurde die prozentuale Härtezunahme des maximalen Härtewertes nach einer Lagerung von sechs Monaten und die Tiefe bei der die Vickershärte, gemessen direkt nach der Probenherstellung, unter den 80 % -Härtewert (bezogen auf den maximalen Härtewert der jeweiligen Belichtung) sinkt, berücksichtigt.

Programm	Lagerungsdauer					% HV-Zunahme nach 6M	Tiefe HV 80%
	0	24h	1W	4W	6M		
<b>Astralis 10 (HIP)</b> - halogen	1	1	1	1	3	11	9
<b>GC-Pulse</b> –LED	2	2	3	11	11	10	8
<b>Astralis 10 (PULSE)</b> - halogen	3	3	7	3	2	6	7
<b>GC-Turbo</b> – LED	4	9	4	2	7	8	5
<b>GC-Standard</b> – LED	5	8	2	5	1	4	4
<b>GC-Soft Cure A</b> – LED	6	4	5	10	9	7	2
<b>Licht-Ofen</b>	7	7	6	7	10	9	10
<b>Freelight 1-Standard</b> – LED	8	10	8	6	5	3	1
<b>Easy Cure- PL</b> - Plasma	9	5	11	4	4	2	6
<b>Freelight 1-Exponentiell</b> – LED	10	6	9	8	8	5	3
<b>GC-Fast Cure</b> – LED	11	11	10	9	6	1	11

Mit einem maximalen Wert von 62,2 zeigte InTen-S nach der Polymerisation mit der Halogenlampe Astralis 10 in HIP-Programm die höchste Vickershärte. Gleichzeitig ist der 80%-Härtewert, erreicht in einer Tiefe von 1,9 mm, mit den maximale Härtewert nach der Belichtung mit den beiden Pulse-Programmen der Lampen Astralis 10 und GC-e-light vergleichbar, und deutlich höher als der maximale Härtewert nach der Belichtung mit den restlichen Programmen. Da die Vickershärte, solange es sich um ein Material handelt, als indirekter Maß für die Polymerisation angenommen werden kann, kann gefolgert werden, dass durch diese Belichtung auch die höchste Konversionsrate erreicht wurde. Durch die Wasserlagerung wurde dieser Wert zuerst signifikant herabgesetzt um erst nach einer längeren Wasserlagerung wieder langsam anzusteigen. Jedoch wurde die Härte auch nach sechs Monaten Lagerung in Wasser im Vergleich zur Ausgangsmessung nicht deutlich erhöht. Eine mögliche Erklärung hierfür ist zum einen, dass durch die hohe Konversionsrate, weniger unreaktierte Monomere für eine weitere Aushärtung zur Verfügung stehen, und zum anderen, dass die hohe Lichtintensität der Lampe, eine schnelle Polymerisation verursachte, was eine kurze Prä-Gel-Phase zur Folge hatte. Dadurch konnten während der Polymerisation Spannungen im Material nicht mehr abgebaut werden und wurden somit im Material „eingefroren“. Mit zunehmender Dauer der Wasserlagerung konnte das Material relaxieren, Spannungen abbauen, was sich zuerst in einer Herabsetzung der Vickershärte bemerkbar machte. Ein verspanntes Material verursacht gleichzeitig auch eine Erhöhung der Härte. Erst die weitere Wasserlagerung führte zu einer Erhöhung der Härte. Dieser Effekt wurde nur noch im Turbo Programm der Lampe GC beobachtet, wenn auch weniger prägnant.

Direkt nach der Polymerisation wurde die zweitbeste Vickershärte durch die Lampe GC im Pulse Programm (P) hervorgerufen. Zu bemerken in diesem Fall ist, dass eine 20% Härteabnahme schon bei einer Schichtdicke von 2,1 mm gemessen wurde. Außerdem ist die Härtezunahme durch die Wasserlagerung mit weniger als 6% nach sechs Monaten, gering.

Direkt nach der Polymerisation wurde die niedrigste maximale Härte nach der Belichtung im Programm Fast Cure (FC) der Lampe GC gemessen. Außerdem ist hier auch eine schnelle Abnahme der Härte mit zunehmender Tiefe zu beobachten, so dass der 80%-Härtewert schon bei einer Tiefe von 1,3 mm erreicht wurde. Verglichen mit allen andern untersuchten Programmen kann daher festgehalten werden, dass im Fast Cure-Modus der Lampe GC, die

ausreichend polymerisierte Schicht die dünnste ist. Während der Wasserlagerung ist jedoch eine erhebliche Nachhärtung zu beobachten, so dass nach sechs Monaten eine Erhöhung der Härte um 70% und somit keine signifikanten Unterschiede zu den andern Belichtungsarten zu beobachten waren.

Für die restlichen Programme, variierte die maximale Härte in einem engen Intervall zwischen 43 und 49 Vickershärteeinheiten. Auch die Zunahme der Härte mit der Wasserlagerung lag mit 17 % bis 33 % im mittleren gemessenen Bereich.

Die maximal polymerisierbare Schichtstärke, definiert als die Tiefe bei der eine Reduktion der Vickershärte unter den 80% Härtewert der maximalen Härte, wurde mit den Programmen erreicht, die entweder eine geringere Intensität aufweisen oder einen langsamen Anstieg der Lichtintensität. So erreichte der Standard Programm der LED-Lampe Freelight 1 (F\_S) den 80% Härtewert erst bei einer Tiefe von 3,5 mm, gefolgt von den Soft Cure A-Programm (SCA) der LED-Lampe GC mit 3,3 mm und dem exponentiellen Programm der LED-Lampe Freelight 1 (F\_E). Hingegen erreichten die Halogenlampen und die Pulse-Programme den 80% Härtewert sehr schnell. Die schnellste Abnahme der Härte mit der Tiefe zeigte mit 1,3 mm das Programm Fast Cure der LED-Lampe GC (FC).

Abbildung 8-2 im Anhang zeigt die prozentuale Härteabnahme mit der Tiefe für alle Belichtungsarten, bezogen, nicht wie bisher auf den maximalen Härtewert der jeweiligen Belichtung, sondern, auf den maximalen Härtewert der Lampe GC im Pulse-Programm. Als Referenz wurde damit die zweitbeste Belichtung, bezüglich der Härte, und nicht die Härte nach der Belichtung mit der Lampe Astralis 10-HIP genommen. Der Grund dafür lag in der zu hohen Härte des Materials verursacht durch die Belichtung mit der Lampe Astralis 10-HIP. Schon der 80%-Härtewert lag, mit Ausnahme der beiden Pulse-Programme, deutlich höher als der maximale Härtewert nach der Belichtung mit den restlichen Programmen. Durch das Beziehen des 80%-Härtewert auf eine gleiche maximale Härte, kann, neben der polymerisierbaren Schichtstärke, auch die relative Härte als Maß für die Effektivität der Belichtung berücksichtigt werden. Demnach wurde der 80%-Härtewert nach der Belichtung mit die Lampe Astralis 10-HIP erst in einer Tiefe von 3,1 mm erreicht, gefolgt von den Lampen GC-Soft Cure A (2,9 mm), Freelight 1-Standard (2,7 mm) und GC-Standard (2,5 mm). Die Belichtung

im Licht-Ofen und Plasmalampe erreichten den 80%-Härtewert bei einer deutlich niedrigeren Schichtstärke (1,1 mm bzw. 1,7 mm).

Für eine optimale Aushärtung von Kompositmaterialien ist die Entwicklung der Strategie der Aushärtung mindestens genau so wichtig wie die Art der eingesetzten Lichtquelle. Die Zahl der aktivierten Fotoinitiatoren während der Lichtpolymerisation ist von der Zahl der Fotoinitiatoren, die im Material beinhaltet sind, der Zahl der Photonen, denen das Material ausgesetzt wird, und der Energie der Photonen abhängig. Da in dieser Studie mit der gleichen Charge eines Materials gearbeitet wurde, wird angenommen, dass die Zahl der Fotoinitiatoren, die im Material beinhaltet sind, für alle Proben gleich ist. Damit kann zur Beurteilung der Polymerisation das Konzept der „Dosis“, das im Kapitel Literaturübersicht ausführlicher beschrieben wurde, herangenommen werden. Demnach wird die Dosis (= Photonenzahl) als das Produkt zwischen Lichtintensität und Belichtungszeit definiert (Althoff 2000). Um eine ausreichende Polymerisation der Kompositfüllungen zu erreichen, sollte die Belichtungsdosis bei ungefähr  $16000 \text{ mWs/cm}^2$  liegen, wobei dieser Wert nur als Anhaltspunkt gesehen werden soll (Koran 1998). Diese Grenze wird von den 11 untersuchten Programmen nur von den Lampen GC-Soft Cure A, Freelight 1-Standard und Astralis 10-Pulse erreicht. Die Dicke der polymerisierbaren Materialschicht dieser Belichtungsarten war mit 2,5 mm bis 2,9 mm nur noch von der Belichtung mit der Lampe Astralis 10 im HIP Programm übertroffen. Da die entwickelte Polymerisationsspannung während der Belichtung mit der Lampe Astralis 10 im HIP Programm dreifach höher war im Vergleich zu den LED-Lampen, könnten die internen Spannungen ein Beitrag zur Erhöhung der Härte tragen. Für die untersuchten Belichtungsarten wurde zwischen Dosis und Tiefe, bei der der 80%-Härtewert erreicht wird, wenn als 100%-Wert die maximale Härte nach der Belichtung mit der Lampe GC im Pulse Programm angenommen wurde, eine mäßige Korrelation gefunden (Korrelation nach Pearson). Die Dosis korrelierte mit der maximalen Härte nach den unterschiedlichen Belichtungen jedoch nicht. Zwischen Tiefe und maximaler Härte war die Korrelation auf dem Niveau von 0,01 zweiseitig signifikant.

Die Effektivität eines Initiators ist durch einen Deaktivierungsmechanismus limitiert. Ein aktiver Fotoinitiator kann nicht nur eine Polymerisationsreaktion starten, sondern, durch Rekombination mit einem anderen aktiven Fotoinitiator oder Reaktion mit einer aktivierten Polymerkette, auch stoppen. Eine wichtige Rolle spielen in diesem Zusammenhang auch die

Art und Menge der Stabilisatoren, die für eine vorzeitige Polymerisation der Monomerpaste eingesetzt werden. Bei einer hohen Lichtintensität wird nach Althoff (2000) jeder aktive Foto-initiator weniger Monomer in das Polymernetz integrieren, d. h. eine höhere Dosis wird notwendig sein um den gleichen Polymerisationsgrad zu erreichen. Diese Überlegung wird durch die Ergebnisse der Plasmalampe Easy Cure bestätigt. Mit einer hohen Lichtintensität, von ca.  $2000 \text{ mW/cm}^2$  könnte nach der Dosisgleichung die Belichtungszeit verkürzt werden. Eine Belichtungszeit von sechs Sekunden erwies sich jedoch bei dieser hohen Intensität für die Polymerisation von InTen-S als unzureichend, da die maximal polymerisierbare Schichtstärke unter 2 mm lag. Durch die schnelle Polymerisation konnten weiterhin auch keine Spannungen durch Fließen des Materials vor dem Erreichen des Gelpunktes abgebaut werden und somit lag die Polymerisationsschrumpfung zwar unter der Polymerisationsschrumpfung der Halogenlampe, jedoch deutlich höher als die der beiden LED-Lampen.

Die Unterschiede der beiden Belichtungsarten der LED-Lampe Freelight 1 waren bezüglich der Polymerisationsspannung und Härte gering. Lediglich in die Dicke der polymerisierbaren Materialschicht machte sich die höhere Dosis des Standard-Programms bemerkbar. Der langsame Anstieg der Lichtintensität im exponentiellen Modus reduzierte nicht, wie erwartet, die Polymerisationsschrumpfung im Vergleich zum Standard Modus. Die Erklärung für die höhere Schichtstärke im Exponentiellen Modus liefert erneut das Photonen-Modell. Dadurch dass die Polymerisationskinetik im Exponentiellen Modus langsamer abläuft, wird während der Polymerisation die Dichte des Materials langsamer als im Standard Modus erhöht. Somit wird die Penetration der Photonen zur Aktivierung der radikalischen Polymerisation in tiefere Schichten erhöht.

Die fünf Programme der LED-Lampe GC e-light verursachten die geringsten Polymerisationsschrumpfungen. Mit Ausnahme des Programms Fast Cure lag die maximale Härte im Vergleich zur Belichtung mit der LED-Lampe Freelight 1, Plasma oder Lichtofen deutlich höher. Die Dosis beeinflusste entscheidend die polymerisierbare Schichtstärke. Somit war die Polymerisation im Programm Fast Cure, mit einer Dosis von  $6050 \text{ mWs/cm}^2$ , unzureichend. Die maximale Härte war deutlich geringer als nach der Belichtung mit den restlichen Lampen und sogar als der 80% Härtewert des GC-Pulse-Programms (Referenz). Das Pulse Programm der Lampe GC bestätigte jedoch die „Dosis-Theorie“ nicht. Mit einer sehr niedrigen Dosis ( $7500 \text{ mWs/cm}^2$ ) wurde die zweithöchste Härte erreicht, bei einer polymerisierbaren Schichtstärke größer 2 mm. Gleichzeitig war die Polymerisationsschrumpfung die niedrigste der Se-

rie. Die Erklärung für die geringe Polymerisationsschrumpfung bei gleichzeitiger hoher Härte liegt in der Effektivität der Photonen Zufuhr. In einer ersten Annäherung kann nach Althoff (2000) jeder aktivierte Initiator zwischen 0,1 s und 1 s aktiv bleiben. Da die Pulse in Sekundentakt emittiert werden, ist die aktive Zeit des Initiators beim Ankommen des nächsten Pulses beendet und somit wird eine gegenseitige Behinderung vermieden. Außerdem kann zwischen zwei Pulse ein Nachfließen des Materials stattfinden, was die sehr niedrige Polymerisationsspannung erklärt.

Die Strategie einer optimalen Polymerisation ist folglich das Erreichen einer hohen Konversionsrate durch eine minimale Anzahl von aktivierten Fotoinitiatoren, die entweder durch ein Minimum an Photonen oder ein Minimum der Lichtdosis erreicht werden kann. Weiterhin soll die Belichtung eines Materials so gestaltet werden, dass interne Spannungen durch Fließen des Materials vor dem Erreichen des Gelpunktes abgebaut werden können. Eine minimale Belichtungszeit soll somit eingehalten werden. Eine Intensitätsbegrenzung der Lampen muss respektiert werden, da durch eine höhere Intensität auch die Effektivität der Fotoinitiatoren herabgesetzt wird und die Temperatur während der Polymerisation in der Pulpa deutlich erhöht wird, was negative Konsequenzen mit sich bringen kann.

Die Abhängigkeit der Härte mit der Tiefe ist für jedes Programm individuell. So kristallisierte sich für die schnellen Polymerisationsprogramme wie das Fast Cure (FC) Programm der Lampe GC sowie für die Halogenbelichtung wie Pulse (PU) und HIP-Programm der Lampe Astralis 10 und die Polymerisation im Licht-Ofen bei einer Tiefe von 2 mm eine nahezu lineare Abhängigkeit der Härte mit der Tiefe heraus, gemessen direkt nach der Polymerisation der Proben. Alle anderen Programme zeigten einen mehr oder weniger ausgeprägten Anstieg der Härte mit der Tiefe, mit einem Maximum zwischen 1 mm und 1,5 mm.

Zusammenfassend kann abgeleitet werden, dass die 80% Reduktion der Vickershärte, bezogen auf die maximale Härte der jeweiligen Belichtungsart, durch die Polymerisation mit LED-Lampen in den Programmen, die entweder eine geringere Intensität aufweisen oder einen langsamen Anstieg der Lichtintensität (Freelight 1 Standard, Soft Cure A, Freelight 1 Exponentiell) in einer tieferen Schicht erreicht wurde. Die Halogenlampen und eine schnelle Polymerisation (GC-Fast Cure) schnitten entscheidend schlechter ab. Hingegen wurde die

höchste Vickershärte mit der Halogenlampe Astralis 10 und dem Pulse-Programm der LED Lampe GC erreicht. Die Polymerisation mit der Plasmalampe und dem Licht-Ofen sowie mit der lichtschwachen LED Lampe Freelight 1, verursachten schlechtere Ergebnisse. Weiterhin zeigte sich, dass mit Ausnahme des Pulse Programms der Lampe GC, die Dosis eine entscheidende Rolle für die Qualität der Polymerisation spielt. Die empfohlene  $16000 \text{ mWs/cm}^2$  Dosis wird nur von drei Programme erreicht (GC- Soft Cure A, Freelight 1-Standard und Astralis 10-Pulse), die gleichzeitig auch die höchsten relativen polymerisierbaren Schichten nachweisen ( $> 2,5 \text{ mm}$ ). Jedoch kann auch eine geringere Dosis bei dem Material InTen-S polymerisierbare Schichten größer  $2 \text{ mm}$  bewirken. Die Polymerisation mit der Lampe GC im Fast Cure Programm wird durch die unzureichende Härte und Dicke der polymerisierbaren Schicht nicht empfohlen. Für die Polymerisation mit der Plasmalampe Easy Cure wird eine längere Belichtungszeit empfohlen, da nach einer Belichtung von  $6 \text{ s}$  der  $80\%$ -Härtewert schon nach einer Tiefe von  $1,7 \text{ mm}$  erreicht wurde. Für eine Reduktion der Belichtungszeit ( $12 \text{ s}$ ) bei gleichzeitiger hoher Härte und geringer Polymerisationsschrumpfung erwies sich die Lampe GC im Pulse-Programm als sehr effektiv. Weiterhin ist zu beachten, dass die geringsten Polymerisationsspannungen durch die LED-Lampen erreicht wurden, während die Plasma- und die Halogenlampe zwei bis drei Mal höheren Spannungen verursachten. Außerdem ist zu beachten, dass sich trotz der weniger prägnanten Unterschiede der Härte für die 11 untersuchten Programme nach einer Wasserlagerung von sechs Monaten, eine hohe initiale Härte entscheidend in eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und Reduktion der Abrasion widerspiegeln kann.

## 5.2 Mikrozugversuch und Polymerisationsspannung

Während der Polymerisation eines Komposites kommt es zu einer Volumenreduktion, die sich als Kontraktionsspannung an der Kontaktfläche zum Zahn bemerkbar macht. Die dadurch entwickelten Kräfte können somit den Verbund zwischen Füllungsmaterial und Zahn beeinflussen. Dieser Effekt der Kontraktionsspannung an der Kontaktfläche zum Zahn wird besonders deutlich, wenn das Materialvolumen und die Verbundfläche (C-Faktor) groß sind und eine hohe Konversionsrate, d. h. eine hohe Umsetzung der Monomere, erreicht wird. Aus diesem Grund wurde in dieser Studie ein Extremfall für die Untersuchung der Haftfestigkeit als Funktion der Polymerisationsspannung und Härte ausgewählt. Die untersuchten Materia-

lien wurden in großen Klasse 1 Kavitäten und nicht, wie in den meisten Studien üblich, zur Restauration der gesamten Krone eingesetzt. Somit konnte der klinisch relevante Effekt der Polymerisationsspannung untersucht werden. Für die Polymerisation der Materialien wurde die Halogenlampe Astralis 10 im HIP-Programm ausgewählt (1200 mW/cm<sup>2</sup>), die, wie in der oberen Studie gezeigt wurde, die höchsten Kontraktionsspannungen verursacht.

Nach der schon 1987 publizierten Studie von Feilzer zur Bedeutung des C-Faktors (= Verhältnis zwischen der gebundenen und der freien Fläche) zur Beschreibung der Geometrie einer Kavität, besitzen Restaurationen, der in dieser Studie ausgewählten Klasse 1 Kavitäten (C-Faktor = 5), eine sehr ungünstige Konfiguration. Dadurch wird eine hohe Spannung an der Grenze Restauration-Zahn ausgeübt. Außerdem wurden die Kavitäten in einem Inkrement restauriert. Die Polymerisationsgüte der Materialien wurde indirekt, durch die Bestimmung der Vickershärte kontrolliert.

Als Haftvermittler wurde mit Clearfil SE ein Adhäsiv eingesetzt, das in vielen Studien nicht nur eine gute Adhäsion der Materialien an Schmelz, sondern auch an oberflächliches und tiefes Dentin gewährleisten kann (Nikaido 2002, Kaaden 2002, Perdigao 2001, O'Keefe 2001). Somit soll der Einfluss der Polymerisationsspannung auf die Haftfestigkeit und nicht des Haftvermittlers im Vordergrund stehen.

Für die acht untersuchten Hybrid- und mikrogefüllte Kompositen wurde eine gute Korrelation zwischen Polymerisationsspannung, Vickershärte (bzw. E-Modul) und Mikrohaftfestigkeit gefunden.

Die getesteten Materialien unterscheiden sich erheblich in ihrem Polymerisationsverhalten. So erreichte Estelite (LF) mit 0,7 MPa nach der Polymerisation mit der Lampe Astralis 10 im HIP-Programm die niedrigste Schrumpfspannung. Das Material unterscheidet sich signifikant von allen anderen getesteten Kompositen und zeigt gleichzeitig auch die niedrigste Härte. Grund dafür ist in erster Linie der niedrige E-Modul. Da Durafill auch einen extrem niedrigen E-Modul aufweist, der mit Estelite (LF) vergleichbar ist, bei einer doppelt so hohen Schrumpfspannung (1,5 MPa) und einen niedrigeren Füllkörperanteil, könnte der Grund für die geringe Härte von Estelite (LF) in einer unzureichender Polymerisation der Matrix liegen. Durafill und Charisma (2,0 MPa) unterscheiden sich nicht signifikant voneinander in der Entwicklung der Polymerisationsspannung. Hingegen zeigte InTen-S mit 3,1 MPa eine deutlich höhere Schrumpfspannung. Die weiteren drei Materialien in der aufsteigenden Anord-

nung der Schrumpfungsspannung, Tetric, Filtek Supreme und Enamel plus HFO, unterscheiden sich nicht signifikant von einander. Die höchste Kontraktionsspannung erreichte Z100 mit 9,4 MPa, das mit einer Vickershärte von 150 gleichzeitig die höchste Vickershärte aufwies, die etwa vierfach höher als bei Estelite (LF) war.

Das Ausmaß der, bei gleicher Belichtung und identischer Applikationstechnik, in den Kompositen entstandenen Spannung während der Polymerisation, ist von einer Vielzahl von Faktoren abhängig: die chemische Zusammensetzung und Anteil der Matrix, Füllkörper und Silan, die Rheologie und Viskosität der Paste, das Fließverhalten des Materials während der Prä-Gel-Phase sowie die Dauer der Prä-Gel-Phase, die Initiatorsysteme, die bei der Probenherstellung inhärenten Defekte, die Temperatur und Luftfeuchtigkeit des Mediums in den die Aushärtung stattfindet etc. In der Prä-Gel-Phase sind bei einem langkettigen Polymerwachstum die Ketten sehr flexibel, so dass Material von der freien Oberfläche der Kavität nachfließen kann. Die Viskosität des entstehenden Polymers ist noch gering und der Volumenschrumpf kann dadurch kompensiert werden. Der Zeitpunkt, ab dem das Material nicht mehr in der Lage ist, durch innere Fließvorgänge die auftretende Polymerisationskontraktion auszugleichen (Gellpunkt), ist daher bei der Entwicklung von Spannungen im Material determinierend. Für die untersuchten Kompositen ist die Rangordnung der Zeiten bei dem dieser Punkt erreicht wird identisch mit der Rangordnung der Materialien in der Spannungsentwicklung nach 300 Sekunden.

Diese Ergebnisse der Polymerisationsspannung korrelieren sehr gut sowohl mit der Vickershärte und dem Elastizitätsmodul, gemessen in den Universalhärteversuch, als auch mit der Mikrozugfestigkeit.

In der Literatur werden die bei der Probenherstellung verloren gegangenen Proben mit der Haftfestigkeit gleich Null angegeben. Um einen Vergleich mit anderen Forschungsgruppen gewährleisten zu können, wurde dies in dieser Studie auch berücksichtigt. Somit erreichte Z100 mit 5,3 MPa die niedrigste Haftfestigkeit mit einem extrem hohen Verlust (80%) bei der Herstellung der Proben für den Mikrozugversuch. In der schon erwähnten Studie von Feilzer (1997) wurde eine lineare Beziehung zwischen den C-Faktor und der zu erwartenden Spannung innerhalb der Kavität festgestellt, so dass angenommen werden kann, dass die Polymerisationsspannung, die in der vorliegenden Studie für einen C-Faktor von 0,33 gemessen wurde, in den Klasse 1 Kavitäten, die für die Untersuchung der Haftfestigkeit gewählt wurde, erheblich größer ist. Die weiteren Materialien in der steigenden Anordnung der Haftfestigkeit

Enamel plus HFO, Tetric, Estelite (LV), Charisma, Filtek Supreme und InTen-S unterscheiden sich nur wenig voneinander. Mit 70,3 MPa erreichte Durafill die maximale Haftfestigkeit. Durafill und Estelite waren auch die einzigen zwei Materialien ohne Verlust bei der Probenherstellung und zeigten gleichzeitig die niedrigsten E-Moduli in der Serie der getesteten Komposite.

Für eine gleichmäßigere Verteilung der Zug- und Scherspannungen an den Füllung-Zahn-Interface während der Polymerisation, ist auch das Verhalten des Adhäsives wichtig. Für die Vickershärte von Clearfil SE nach der Polymerisation mit dem Adhäsiv-Programm der Lampe Astralis 10, wurde ein Wert von 18 gemessen. Somit ist der Unterschied in den mechanischen Eigenschaften zwischen den beiden Kompositen Durafill und Estelite (LV) und dem Adhäsiv wesentlich geringer als im Vergleich zu den restlichen Kompositen. Das Einsetzen eines E-Modul Gradienten wäre für eine verbesserte Haftfestigkeit daher denkbar. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass ein niedriger E-Modul, laut Hookschen Gesetz, auch eine niedrige Festigkeit bedeutet.

Weiterhin könnte auch die chemische Kompatibilität zwischen Adhäsiv und Restaurationsmaterial und die Oberflächenspannungen der beiden in Kontakt kommenden Komponenten bei einer Steigerung der Verbundfestigkeit eine wesentliche Rolle spielen. Somit kann das niedrig viskose Estelite (LF) eine bessere Benetzung der mit Adhäsiv beschichteten Kavität bewirken, was eine Verbundfläche mit weniger Defekte als Resultat haben könnte.

In den oben diskutierten Ergebnissen wurde angenommen, dass die bei der Probenherstellung verloren gegangenen Proben eine Haftfestigkeit von Null haben. Weil die Proben in verschiedenen Präparationsstadien brechen ist diese Annahme nicht korrekt. Eine Lösung dieses Problems wird in der Literatur jedoch nicht gegeben. Ein Ansatz hierfür wäre eine detaillierte fraktografische Untersuchung der Bruchfläche dieser Verluste durchzuführen, die Fehler wie Blasen, eine schlechte Benetzung des Restaurationsmaterials, eine schlechte Auftragung bzw. Polymerisation des Adhäsivs klären könnte. Eine quantitative fraktografische Untersuchung der Bruchfläche, die eine Bestimmung der Festigkeit anhand der Größe des Bruchspiegels erlauben würde, wäre jedoch sehr schwierig und aufwendig. Daher ist es denkbar für die Verbundfestigkeit der Proben, die in unterschiedlichen Präparationsstadien versagen, einen pro Bearbeitungsstadium wachsenden Festigkeitswert anzunehmen, der aber deutlich unter der minimalen gemessenen Haftfestigkeit liegen müsste ( $< 11$  MPa in dieser Studie). Dies

würde jedoch die Interpretation der Ergebnisse unterschiedlicher Studien bedeutend erschweren.

Einen weiteren wichtigen Aspekt stellt die Notwendigkeit einer standardisierten Methode für die Bestimmung der Haftfestigkeit, bzw., um den Einfluss des Operators zu reduzieren, eine maschinelle Probenpräparation. Die zahlreichen Varianten und die unterschiedlichen Messbedingungen, wie Belastungsgeschwindigkeit, Feuchtigkeit, Art der Probenbefestigung im Testsystem, Probengeometrie und –präparation etc. erlauben derzeit lediglich ein Vergleich der Adhäsiven innerhalb eines Untersuchungslabors.

In den Abbildungen 4.3.2-2 und 4.3.2-5 sind Defekte in Kompositen, in Form von Blasen zu bemerken. Diese Porositäten können als ungebundenen Bereiche angesehen werden, die zu einem niedrigeren effektiven C-Faktor führen können, und somit die Polymerisationsspannungen reduzieren (Dauvillier 2000). In der Härtekarte von Charisma ist in einem weiten Bereich, zirkulär zu einer Blase, eine Reduktion der Härte um ca. 8% zu beobachten. Kleine Defekte sind auch in der Härtekarte von Tetric merkbar. Die angrenzende Zone zum Schmelz, zeigte außerdem bei der gleichen Tiefe eine um ca. 10 % höhere Härte als die angrenzende Zone zum Dentin, was entweder als Abbau von Spannungen in angrenzende Bereiche mit niedrigere E-Moduli angenommen werden kann oder durch die unterschiedliche Lichtleitung von Schmelz im Vergleich zum Dentin verursacht wird. Eine definitive Klärung dieses Effektes kann die  $\mu$ -ATR-FTIR-Spektroskopie liefern. Mit Hilfe dieser Methode ist es möglich eine ähnliche Karte herzustellen, die Unterschiede in der Anzahl der durch die Polymerisation abgebauten Kohlenstoffdoppelbindungen visualisieren kann.

Zusammengefasst, zeigten alle Materialien eine auszureichende Polymerisation in den tiefen Klasse 1 Kavitäten. Die Härte an der Grenze zum Dentin ist wesentlich höher als der 80 % Wert der maximalen Härte und korreliert gut mit der Polymerisationsspannung. Eine hohe Polymerisationsspannung und ein hoher E-Modul (bzw. Vickershärte) wirkten sich negativ auf die Haftfestigkeit aus. Ein niedriger E-Modul bewirkte nur bedingt eine hohe Haftfestigkeit, jedoch einen reduzierten Verlust bei der Herstellung der Proben für den Mikrozugversuch. Bei einer ausreichenden Polymerisation an der Grenze zum Dentin, zeigten die getesteten Materialien eine gute Korrelation der Polymerisationsspannung mit der Haftfestigkeit.

### 5.3 Mechanische Eigenschaften

Die große Vielfalt der mechanischen Eigenschaften der Komposite lässt sich nicht ohne Schwierigkeiten in adäquater Weise messtechnisch erfassen. Die Probengröße und Probengeometrie sollen so gewählt werden, dass eine Übertragbarkeit der Messergebnisse auf die praktisch eingesetzten Zahnfüllungen gewährleistet wird. Außerdem sollen die Untersuchungsbedingungen die real in der Praxis auftretenden Belastungszustände und Umgebungseinflüsse möglichst gut simulieren. Aus diesen Gründen wurde für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt, die ein allseitiges Verständnis des Verhaltens der Materialien erlauben soll.

Die acht untersuchten Komposite zeigen in den zehn gemessenen Eigenschaften erhebliche Unterschiede. So variieren die Mittelwerte der Biegefestigkeit zwischen (69,9 – 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 (1,6 – 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) und der elastischen Arbeit zwischen (41,4 – 54,3) %.

Da Komposite verhältnismäßig spröde Materialien sind, wird die Festigkeit üblicherweise durch den Widerstand des Materials gegenüber Zugspannungen charakterisiert. Die Druckfestigkeit, die auch als Versagen unter lokalen Zugspannungen an Fehlern angesehen werden kann, ist demgegenüber von geringerer Bedeutung und durch den komplizierten Bruchmechanismus der Proben unter Druckbelastung, auch schwieriger zu interpretieren.

Das Versagensverhalten unter Zugspannungen hängt in entscheidender Weise von der Verformungsfähigkeit des Materials ab. Beim Vergleich von Festigkeitswerten ist jedoch zu beachten, dass diese stark von der Zusammensetzung der Materialien, Dichte, Defekte, Bruchmodus, Temperatur, Phasengehalt und -verteilung sowie den Messbedingungen, insbesondere der Belastungsgeschwindigkeit beeinflusst werden. Aus diesem Grund ist ein Vergleich der Festigkeiten nur dann möglich, wenn die Untersuchungen mit der gleichen Geschwindigkeit vorgenommen wurden. Daher sind die Festigkeitswerte aus verschiedenen Laboruntersuchun-

gen nicht immer direkt vergleichbar. In dieser Studie wurde, für alle Festigkeits- und E-Modulmessungen, eine konstante Vorschubgeschwindigkeit von 0,5 mm/min gewählt.

Komposite sind Verbundmaterialien und dadurch mikroskopisch heterogen aufgebaut. Durch die Einlagerung von Heterogenitäten (Verstärkungspartikel) in die Polymermatrix, werden Rissbildung und Rissausbreitung (-wachstum) behindert bzw. erfordern einen größeren Energieaufwand. Gleichzeitig werden jedoch Mikrodefekte in Form von Agglomerate, Blasen, nicht silanisierte Füllkörpern etc., induziert. Isometrische Einlagerungspartikel ergeben isotrope Eigenschaften während Einlagerungen mit nicht-isometrischem Habitus, durch Texturierung (Ausrichtung), anisotrope Verbundeigenschaften bewirken. Für die meisten kommerziellen Materialien sind nur vage Eingaben über die chemische Zusammensetzung der Matrix und Füllkörper, und keine Angaben über die Granulometrie der Füllkörper. Aus diesem Grund ist eine Interpretation der mechanischen Eigenschaften, von Materialien unterschiedlicher Hersteller, bezogen auf die angegebenen Matrix- und Füllkörperzusammensetzung und -menge, unschlüssig und problematisch. Die mechanischen Eigenschaften der getesteten Kompositen werden daher unter Berücksichtigung dieser Anmerkungen erläutert.

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 Angabe der Mittelwerte und Standardabweichung für die Festigkeit inhomogener Materialien ist jedoch unzureichend. Daher wurden 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. Für zuverlässige Anwendungen technischer Keramiken z. B. werden Werte von  $m > 20$  angesteuert (Schneider 1991).

Die minimalen Festigkeitswerte, die für das Überleben einer Zahnrestauration erforderlich sind, wurden noch nicht endgültig festgelegt worden. Nach ISO 4049 darf die Biegefestigkeit

von Füllungskunststoffe 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 entgeltige Festigkeit eines Komposites eine entscheidende Rolle. Durch die signifikant niedrigere Viskosität und dadurch höhere Mobilität der Urethandimethacrylat Monomere (UDMA) in der Kunststoffmatrix, wurde in vielen kommerziellen Kompositen Bis-GMA durch UDMA partial 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 (1997) zeigte, dass in Comonomer-Mischungen von Bis-GMA und UDMA, UDMA eine höhere Konversionsrate der Matrix bewirken kann. Die schnellste Polymerisationsrate soll durch eine equimolare Mischung der beiden Monomere erreicht werden.

In einer weiteren Studie zeigten Asmussen und Peutzfeldt (1998), 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 (1996, 1997) zeigte, dass die Synthese von polyfunktionellen Urethane, die mit TEGDMA gemischt werden können, im Vergleich zu Bis-GMA/TEGDMA-Gemische, eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bewirkten. Die Erklärung dafür fand der Autor in einer verbesserten Vernetzung und Konversionsrate.

Bezogen lediglich auf die Monomermatrixzusammensetzung, wirkt sich die Modifikation der Matrix durch Zugabe von UDMA auch in dieser Studie positiv auf die Biegefestigkeit aus. 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 zweit schlechteste Biegefestigkeit. Grund dafür könnte, neben den TEGMA Gehalt, der niedrigere Füllkörpergehalt (60 Masse% ) sein. 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. Daher erweist sich Enamel Plus mit einem Weibullparameter von 15,6 als das zuverlässigste Material der Serie unter Biegebelastung.

Die Anforderungen der *American Dental Association Specifications* für die diametrale Zugfestigkeit verlangt eine minimale diametrale Zugfestigkeit von 24 MPa (Art I) und 34 MPa

(Art II) für direkte Zahnrestaurationsmaterialien. Die Probengröße in der ADS Spezifikation ist jedoch 5x2,3 mm verglichen mit 3x6 mm in diesem Test, d. h. einen fast 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 diesen Test beträgt 42,39 mm<sup>3</sup>. Für einen Weibullmodul  $m$  von 8,3 (gerechnet als Mittelwert der  $m$  Parameter in den diametralen- Zugversuch für die acht untersuchten Materialien, siehe Tabelle 4.4.1-1) 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 (1998) 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 jedoch nur partiell bewiesen werden. So zeigte Filtek Supreme mit 41,8 MPa die höchste diametrale Zugfestigkeit, während Enamel plus und Tetric schlechter abgeschnitten haben und Durafill 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 der 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 chemischer 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 13,5-fach höhere Druckfestigkeit und um 3,6-fach höhere Biegefestigkeit als die diametrale Zugfestigkeit aufweist, und Filtek Supreme, das eine vergleichbare Druck- und Biegefestigkeit zeigt.

Asmussen und Peutzfeldt (1998) zeigten, dass der 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 TEGDM 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, das höchste E-Modul in Biege-, Druck- und Universalhärteversuch und das zweitbeste 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, das 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.

Zur Beurteilung des Verhaltens spröder Werkstoffe in Bezug auf Rissanfälligkeit, ist im Rahmen der Bruchmechanik der Spannungsintensitätsfaktor  $K_I$  herausgearbeitet worden. Der kritische Spannungsintensitätsfaktor  $K_{IC}$  ist ein Maß für die Rissanfälligkeit bzw. die Sprödigkeit eines Werkstoffes (Risszähigkeit). Der Index I beschreibt den Versuchmodus (I= Zugbeanspruchung). Das Risswachstumsverhalten ist nicht alleine von der Belastung abhängig, sondern von einer Kombination aus Belastung und Rissgröße. Erst wenn der kritische

Wert  $K_{IC}$  erreicht ist, tritt Versagen auf.  $K_{IC}$  ist im wesentlichen das Produkt der durch äußere Kräfte hervorgerufenen, senkrecht zur Rissebene wirkenden Spannung und der Wurzel der Ausdehnung (Risslänge) des gefährlichsten Risses. Darüber hinaus hängt er von der Geometrie des Bauteils und des Risses und somit von einer Korrekturfunktion  $Y$  ab ( $K_{IC} = (2E\gamma)^{1/2}$ , bzw. durch Umstellung der Griffith-Gleichung  $K_{IC} = Y\sigma_{BA}^{1/2}$ ). Vereinfacht lässt sich feststellen, dass Werkstoffe mit hohem  $K_{IC}$  - Wert der Rissfortpflanzung einen hohen Widerstand entgegensetzen und dass sowohl die Festigkeit als auch die Bruchzähigkeit dem Elastizitätsmodul direkt proportional sind.

Metalle haben eine hohe Bruchzähigkeit, sie verhalten sich deshalb relativ neutral gegenüber kleinen Rissen, die sich in einem Bauteil befinden. Eine Keramik hat eine niedrige Bruchzähigkeit, deshalb breitet sich ein kleinster Anriss sofort aus. Im Falle von Verbundwerkstoffen, wie es die untersuchten Materialien sind, kommt es darauf an, wie die Hartphasen bzw. Füllkörper angeordnet sind. Für eine hohe Bruchzähigkeit ist es erwünscht, dass die Füllkörper so angeordnet sind, dass ein Riss auf seinem Weg durch den Werkstoff durch möglichst viel zähe Kunststoffmatrix läuft.

Die Reihenfolge der gemessenen Spannungsintensitätsfaktoren der Kompositen, ist vergleichbar mit der der Biegefestigkeiten. Die Korrelation zwischen Bruchzähigkeit und Biegefestigkeit ist auch höchst signifikant. Es muss 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, unterschiedlich ist. So zeigten auch in diesem Fall Enamel plus HFO und Tetric die höchsten Bruchzähigkeiten, während für Durafill und Estelite (LF) die niedrigste Zähigkeit gemessen wurde.

Die Messung der Bruchzähigkeit ist aus mehreren Gründen besonders schwierig. Einerseits gelingt es kaum, scharfe Anrisse in Proben einzubringen, die kleiner  $100 \mu\text{m}$  sind, andererseits ist die genaue Bestimmung der Risslänge schwierig. Zur Zeit gibt es sehr viele Vorschläge zur Bruchzähigkeitsmessung, als Standardmethode etabliert und durchgesetzt hat sich aber noch keine. Gstrein (1996) berichtet in seiner Diplomarbeit über einen groß angelegten Round Robin Versuch, unter Beteiligung von 18 Labors, gestartet von der European Society of Structural Integrity (ESIS), um verschiedene Messvorschläge für die Zähigkeitsmessung zu prüfen und zu evaluieren. Es wurde gezeigt, dass es bei allen Methoden erhebliche Streuun-

gen sowohl innerhalb als auch zwischen den Labors gibt. Eine Vergleichbarkeit von Zähigkeitskennwerten, die mit unterschiedlichen Methoden gewonnen wurden, ist nicht möglich. Es zeigte sich, dass die sogenannte SENB-Methode (Single edge notched beam), die in dieser Studie auch angewendet wurde, am ehesten für eine Standardisierung in Frage kommt. Das Problem bei der Anwendung dieser Methode ist jedoch das Simulieren des Initialrisses durch das Einbringen einer Kerbe. Die Breite der in dieser Studie angebrachten Kerbe liegt bei ca. 300  $\mu\text{m}$  (= nominale Breite) und ist somit dreifach höher als die empfohlene Kerbtiefe.

Eine Kompositfüllung muss nicht nur bezüglich der maximalen Belastung, sondern auch für eine bestimmte Lebensdauer ausgelegt werden. Hierzu sind auch Kenntnisse über das Festigkeits- / Zeitverhalten von Materialien notwendig. Das Versagen geht in der Regel von Einzel Fehlern aus, die (häufig) an oder in der Nähe der Oberfläche liegen, da hier meist die höchsten Spannungen auftreten. Diese Anfälligkeit kann durch eine gute Politur der Materialien reduziert werden. Wird eine Füllung unterhalb ihrer Festigkeit belastet, und ist noch Feuchtigkeit (Speichel) vorhanden, so wächst, ausgehend von einem kritischen Fehler, erst sehr langsam und dann bei weiterer Belastung immer schneller ein Riss, bis letztendlich die Füllung versagt. Dieses Verhalten wird als unterkritisches Risswachstum (URW = Spannungsrisskorrosion) bezeichnet. Mit den Methoden der „**Linear - Elastischen Bruchmechanik**“ (LEBM) kann das Risswachstumsverhalten der meisten Materialien gut beschrieben werden.

In den meisten Fällen wird die linear-elastische Bruchmechanik (K-Konzept= Spannungsin-tensitätskonzept) für die Beurteilung der Risszähigkeit herangenommen. Bei den üblichen Werkstoffen erzeugen die hohen Spannungen an der Risspitze in Risspitznähe jedoch eine plastische Zone. Für deren Aufbau und Bewegung während der Rissausbreitung sind zusätzliche Energiebeträge notwendig, die um ein Vielfaches höher liegen als die spezifische Oberflächenenergie  $\gamma_0$ . Daher wäre ein weiteres Konzept für die Beurteilung der Rissausbreitung, wie z. B. das COD-Konzept (=Crack Opening Displacement) angebracht. Hinter diesem Konzept steckt die Überlegung, dass ein stabiles Risswachstum dann eintreten wird, wenn die Rissöffnung einen bestimmten Wert erreicht, was als Werkstoffkenngröße betrachtet werden kann. Die in der **Linear - Elastischen Bruchmechanik** (LEBM) angewandten Verfahren verlieren ihre Gültigkeit dann, wenn die plastische Verformung an der Risspitze so groß geworden ist, dass das elastische Fernfeld dadurch gestört wird. Wenn es sich um ein rein elastisches Material handelt, wo an der Risspitze keine plastische Zone vorliegt, gibt es auch keine

Rissöffnungsverschiebung (COD). Wenn jedoch an der Rissspitze eine plastische Zone vorliegt, können sich die Rissoberflächen auseinander bewegen, ohne dass es dabei zu einer Rissverlängerung kommt. Diese relative Bewegung der Rissoberflächen an der Rissspitze wird als Rissöffnungsverschiebung (COD) bezeichnet. Damit kann das COD-Konzept zur Erweiterung der LEBM in den plastischen Bereich herangezogen werden und erlaubt sowohl spröde als auch zähe Materialien zu beurteilen (Keller 79, Ruf 1975).

Die Größe der plastischen Zone hängt von der Höhe der Fließgrenze des Werkstoffes, zum anderen von der Art des Spannungszustandes ab. Bei der LEBM-Erweiterung wird ähnlich wie bei dem linear-elastischen Konzept, vorgegangen, nur nimmt man an, dass der effektive Riss um den Radius der plastischen Zone länger ist. Wird die Aufweitung des Risses bei gegebener äußerer Belastung berechnet, so erhält man einen Zusammenhang zwischen der Rissöffnungsverschiebung COD und dem Spannungsintensitätsfaktor  $K_I$  in der Form:  $COD = K_I^2/E\sigma_S$ . Eine Betrachtung der Materialien auch aus diesem Gesichtspunkt würde das Verstehen des Verhaltens der Kompositen erleichtern.

In den Universalhärteversuch wurden fünf Eigenschaften gemessen: E-Modul, Vickershärte, den Anteil der elastische Eindringarbeit, die plastische Härte und das Kriechen. Das Universalhärtemessungsverfahren ist ein neues Prüfverfahren, das für alle Werkstoffe anwendbar ist. Im Gegensatz zu Vickers Härtemessverfahren wird die Härte nicht als Quotient von angebrachter Kraft durch Eindruckoberfläche definiert, sondern direkt über die Eindringtiefe bestimmt. Somit ist die Messung frei von subjektiven Einflüssen, wie z. B. dem optischen Ausmessen der Eindruckdiagonalen im klassischen Vickershärteversuch und von der Rückfederung des Materials. Dadurch können sowohl spröde als auch visko-elastische Materialien untersucht und direkt miteinander verglichen werden. Der in diesen Verfahren gemessene Elastizitätsmodul korreliert mit allen E-Moduli gemessen unter verschiedenen Belastungsarten.

Eine wichtige Kenngröße, die aus diesem Versuch gewonnen werden konnte, ist der Anteil an elastischer und plastischer Indentor-Eindringarbeit. Das gemessenen  $W_e/W_{tot}$  –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-Dehnung 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 der unteren Tabelle wird zusammenfassend ein Ranking der gemessenen Eigenschaften für die acht untersuchten Materialien dargestellt.

	$K_{Ic}$	Biege		D-Zug		Druck		Universalhärte				
		$\sigma$	E	$\sigma$	E	$\sigma$	E	E	We/Wt	HV	$H_{pl}$	Kr.
<b>Z100™</b>	5	3	1	4	4	4	1	1	3	1	1	1
<b>Charisma®</b>	4	6	4	7	2	2	5	6	5	6	6	5
<b>Tetric®</b>	2	1	2	6	8	3	2	2	7	4	4	6
<b>Durafill</b>	8	8	7	8	7	1	8	8	1	7	7	6
<b>Enamel plus</b>	1	2	3	5	3	6	3	3	4	2	2	4
<b>InTen-S</b>	3	7	5	2	1	7	7	4	6	5	5	3
<b>Estelite (LF)</b>	7	5	8	3	6	5	4	7	8	8	8	7
<b>Filtek_S.</b>	6	4	6	1	5	8	6	5	2	3	3	2

## 6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die existierende Infrastruktur und Messmethodik für die Beurteilung von Zahnrestaurationsmaterialien zu verbessern und zu erweitern, mit der Intention eine komplexe Materialcharakterisierung unter simulierten klinischen Bedingungen durchzuführen, die eine Interpretation des Materialverhaltens, sowie die Optimierung der Werkstoffe erlauben soll. Für die Konkretisierung der Messverfahren wurden in dieser Arbeit, aus einer in den letzten drei Jahren angelegten Materialdatenbank, acht Zahnrestaurationsmaterialien ausgewählt. Hierfür wurden sowohl physikalische Materialeigenschaften (Festigkeit und E-Modul im Biege-, Druck und diametralen Zugversuch, Bruchzähigkeit, mechanische Eigenschaften gemessen in einem Universalhärteversuch, Kriechverhalten, Härte, Polymerisationsschrumpfung) als auch der Einfluss der Polymerisationsquelle und Alterung durch Wasserlagerung und der Verbund zwischen Restaurationsmaterial und Zahnhartsubstanz, präsentiert. Als neue Untersuchungsmethoden wurden die indirekte Beurteilung der Polymerisationsgüte und Alterung, die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften im Universalhärteversuch sowie ein Mikrozug-Prüfverfahren für die Beurteilung der Haftfestigkeit zwischen Zahnhartsubstanz und Restauration evaluiert. Korreliert mit Messungen der Polymerisationsschrumpfung, erlauben die neuen Methoden eine komplexe Charakterisierung der gesamten Restauration.

Für die Abhängigkeit der Härte von der Belichtungsart und Alterung kann zusammenfassend abgeleitet werden, dass die 80% Reduktion der Vickershärte durch die Polymerisation mit LED-Lampen in den Programmen, die entweder eine geringere Intensität oder einen langsamen Anstieg der Lichtintensität (F\_S Soft Cure A, F\_E) aufweisen, in eine zunehmende Tiefe erreicht wird. Die Halogenlampen und eine schnelle Polymerisation (FC) schnitten entscheidend schlechter ab. Hingegen wurde die höchste Vickershärte mit der Halogenlampe und den Pulse-Programm der LED-Lampe GC erreicht. Die Polymerisation mit der Plasmalampe und den Lichtofen, sowie mit der niedrig energie-

tischen LED Lampe Freelight 1, verursachten schlechtere Ergebnisse. Weiterhin zeigte sich, dass, mit Ausnahme des Pulse Programms der Lampe GC, die Lichtdosis eine entscheidende Rolle für die Qualität der Polymerisation spielt. Die Polymerisation mit der Lampe GC im Fast Cure Programm wird durch die unzureichende Härte und Dicke der polymerisierbaren Schicht nicht empfohlen. Für die Polymerisation mit der Plasmalampe Easy Cure wird eine längere Belichtungszeit empfohlen, da nach 6 s der 80%-Härtewert schon nach einer Tiefe von 1,7 mm erreicht wurde. Für eine Reduktion der Belichtungszeit (12 s) bei gleichzeitiger hoher Härte und geringer Polymerisationsschrumpfung erwies sich die Lampe GC im Pulse-Programm als sehr effektiv. Weiterhin ist zu beachten, dass die geringeren Polymerisationsspannungen durch die LED-Lampen erreicht wurden, während die Plasma- und die Halogenlampe zwei bis drei mal höheren Spannungen verursachten.

In der Studie der Haftfestigkeit an Dentin, zeigten alle Materialien eine auszureichende Polymerisation in den tiefen Klasse 1 Kavitäten. Die Härte an der Grenze zum Dentin ist wesentlich höher als der 80 % Wert der maximalen Härte und korreliert gut mit der Polymerisationsspannung. Eine hohe Polymerisationsspannung und ein hoher E-Modul (bzw. Vickershärte) wirkten sich negativ auf die Haftfestigkeit aus. Ein niedriger E-Modul bewirkte nur bedingt eine hohe Haftfestigkeit, jedoch einen reduzierten Verlust bei der Herstellung der Proben für den Mikrozugversuch. Bei einer ausreichenden Polymerisation an der Grenze zum Dentin, zeigten die getesteten Materialien eine gute Korrelation der Polymerisationsspannung mit der Haftfestigkeit.

Für alle acht dargestellten Hybrid- und mikrogefüllten Kompositen wurden die Anforderungen der ISO 4049 und der *American Dental Association Specifications* erfüllt. Bezogen lediglich auf die Monomermatrixzusammensetzung, wirkte sich die Modifikation der Matrix durch Zugabe von UDMA auch in dieser Studie positiv auf die Biegefestigkeit aus. Außerdem zeigte die Weibullanalyse auch hohe Weibullparameter für diese Materialien, was auf eine gute Zuverlässigkeit zurückschließen lässt. Die Schlussfolgerung der Asmussen Studie (1998) nach der auch die diametrale Zugfestigkeit mit dem Anteil an UDMA im Monomergemisch signifikant steigt, konnte in dieser Studie jedoch nur partiell bewiesen werden, wohingegen die Annahme, dass der E-Modul mit dem UDMA Gehalt sinkt, bestätigt wurde. Eine nichtparametrische 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. So kann zwischen Zug-, Biege- und Druckfestigkeit keine eindeutige Abhängigkeit festgestellt werden. Die E-Moduli gemessen in allen vier Belastungsarten korrelieren gut miteinander.

## 7 Literaturverzeichnis

Alster D., Feilzer AJ., De Gee AJ., Mol A., Davidson CL.: *The dependence of shrinkage stress reduction on porosity concentration in thin resin layers*. J Dent Res 1992 Sep;71(9):1619-1622

Althoff O., Hartung M.: *Advances in light curing*. Am J Dent 2000 Nov;13(Spec No):77D-81D

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

Anseth KS., Goodner MD., Reil MA., Kannurpatti AR., Newman SM., Bowman CN.: *The influence of comonomer composition on dimethacrylate resin properties for dental composites*. J Dent Res 1996 Aug;75(8):1607-1612

Antonucci JM., Fowler BO., Stansbury JW.: *Facile syntheses of acrylic organosilsesquioxanes for dental applications*. Polymer Preprints 1997;38:118-119

Arends J., Dijkman G. E., Dijkman A. G.: *Review of fluoride release and secondary caries reduction by fluoridating composites*. Adv Dent Res 1995;9: 367 – 376

Asmussen E., Peutzfeldt A.: *Influence of UEDMA BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites*. Dent Mater 1998 Jan;14(1):51-56

Asmussen E.: *Factors affecting the quantity of remaining double bonds in restorative resin polymers*. Scand J Dent Res 1982 Dec;90(6):490-496

Bayne SC., Heymann HO., Swift EJ. Jr.: *Update on dental composite restorations*. J Am Dent Assoc 1994 Jun;125(6):687-701

Braden M.: *Polymeric dental materials*. Springer Verlag, Heidelberg, D (1997)

Byerley TJ., Eick JD., Chen GP., Chappelow CC., Millich F.: *Synthesis and polymerization of new expanding dental monomers*. Dent Mater 1992 Nov;8(6):345-350

Cahn RW., Haasen P., Kramer EJ.: *Medical and dental materials*. Materials science and technology, Volume 14, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, D (1992)

Chapelow CC., Pinzino CS., Oxman JD., Chen SS., Eick JD.: *Photopolymerizable expanding matrix resin systems for low stress composites*. Journal of Dental Research 1999;78:371, Abstract # 2127

Chowdhury NA., Wakasa K., Priyawan R., Yamaki M.: *Dental application of binary urethane monomer mixtures: strengthened resin matrix*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine 1997;8:149-155

Chowdhury NA., Wakasa K., Priyawan R., Yamaki M.: *Matrix strengthening in new ternary bis-GMA/TEGDMA/urethane resin systems*. Journal of Materials Science Letters 1996;15:1912-1915

Condon JR., Ferracane JL.: *Reduction of composite contraction stress through non-bonded microfiller particles*. Dental Materials 1998;14: 256-260

Condon JR., Ferracane JL.: *The effect of composite formulation on polymerisation stress*. Journal of the American Dental Association 2000;131(4):497-503

Culbertson BM., Wan Q., Tong Y. (1997a): *Preparation and evaluation of visible light-cured multi-methacrylates for dental composites*. Journal of Macromolecular Science - Pure and Applied Chemistry 1997;A34:2405-2421

Culbertson BM., Wan Q., Tong Y. (1997b): *Synthesis, characterization and evaluation of new BPA based multi-methacrylates for dental composites*. Polymer Preprints 1997;38:100-102

Culbertson BM., Tong Y., Wan Q. (1997c): *Copolymerization of multi-methacrylate derivatives of styrene-allyl alcohol copolymer with styrene and methyl methacrylate monomers*. Journal of Macromolecular Science - Pure and Applied Chemistry 1997;A34:1249-1260

Culbertson BM., Tong Y., Wan Q. (1997d): *Multi-methacrylate derivatives of styrene-allyl alcohol copolymers in dental restoratives*. Journal of Dental Research 1997;76:77, Abstract #506

Dauvillier BS., Feilzer A., De Gee AJ., Davidson CL.: *Visco-elastic Parameters of Dental Restorative Materials during Setting*. Journal of Dental Research 2000;79:818-823

De Jong HP., De Boer P., Buscher H.J., Van der Pelt A., Arends J.: *Surface free energy changes of human enamel during pellicle formation*. Caries Res 1984;18:408-413

Deutsche Norm DIN 50359-1, *Universalhärteprüfung, Teil 1. Prüfverfahren*, Oktober D (1997)

- Dickens SH., Stansbury JW., Floyd C.: *Effects of chemical composition on cure properties of dental resins*. Journal of Dental Research 1999;78:287, Abstract #1456
- Dijkman GE., Arends J.: *Secondary caries in situ around fluoride-releasing light-curing composites: a quantitative model investigation on four materials with a fluoride content between 0 and 26 vol%*. Caries Res 1992;26:351-356
- Dijkman G. E., De Vries J., Lodding A., Arends J.: *Long term fluoride release of visible light activated composites in vitro; a correlation with in situ demineralization data*. Caries Res 1993;27:117 – 123
- Dullin P.: *Entwicklung eines Mess-Systems zur Untersuchung des Polymerisationsverhaltens von zahnmedizinischen Kompositfüllungswerkstoffen*. Diplomarbeit, Fachhochschule München, Fachbereich Feinwerk- und Microtechnik, D (1998)
- Duret F.: *Schnelle Polymerisation von Kompositen mittels Plasmalicht*. Zahnarzt, Wirtschaft, Praxis 1998;4: 91-96
- Eick JD., Robinson SJ, Byerley TJ., Chappelow CC.: *Adhesives and nonshrinking dental resins of the future*. Quintessence Int.1993; 24
- Eick JD., Byerley TJ., Chappell RP., Chen GR., Bowles CQ., Chappelow CC.: *Properties of expanding SOC/epoxy copolymers for dental use in dental composites*. Dent Mater 1993 Mar;9(2):123-127
- Exposito CS., Davy KWM.: *Hydroxyapatite as a filler for dental resins*. Journal of Dental Research 1999; 78:398, Abstract #2340
- Farrell BT., Park YJ., Rawls HR.: *Effect of a homogeneous radiopaque agent on cure of restorative resins*. Journal of Dental Research 1999;78:549, Abstract #3548
- Feilzer A., De Gee A.J., Davidson C.L.: *Setting stress in Composite Resin in Relation to Configuration of the Restoration*. Journal of Dental Research 1987;66:1636-1639
- Ferracane JL., Mitchem J.C.: *Properties of posterior composites: results of round robin testing for a specification*. Dent.Mater. 1994;10:92-99
- Ferracane JL., Choi KK., Condon JR.: *In vitro wear of packable dental composites*. Compendium of Continuing Dental Education 1999; 20:supplement No.25:60-66
- Ferracane JL., Greener EH.: *The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins*. J Biomed Mater Res 1986 Jan;20(1):121-131
- Ghosh NN., Pramanik P.: *Synthesis of SiO<sub>2</sub>-BaO powder by aqueous sol-gel processing for use in dental composite resins*. British Ceramic Transactions 1996;95:267-270

- Gravel M-C., Laine RM.: *Synthesis and characterization of a new amino-functionalized silsesquioxanes*. Polymer Preprints 1997;38:155-156
- Gstrein R.: *Vergleich von Methoden zur Bestimmung der Bruchzähigkeit von Keramiken*. ISFK-Montanuniversität Leoben, Diplomarbeit, Schweiz (1996)
- Hergenrother RW., Wabers HD., Cooper SL.: *Effect of hard segment chemistry and strain on the stability of polyurethanes*. Biomaterials 1993; 14(6):449-458
- Hilton TJ., Ferracane JL., Lamerand S.: *The effect of colloidal silica surface treatment on composite properties*. Journal of Dental Research 1997;76:320, Abstract #2449
- Hofmann N., Hugo B., Klaiber B.: *Effect of irradiation type (LED or QTH) on photo-activated composite shrinkage strain kinetics, temperature rise, and hardness*. Eur J Oral Sci 2002 Dec;110(6):471-479
- Holter D., Frey H., Mulhaupt H.: *Branched bismethacrylates based on bis-GMA –a systematic route to low shrinkage composites*. Polymer Preprints 1997;38:84-85
- Imazato S., Russell R. R., McCabe J. F.: *Antibacterial activity of MDPB polymer incorporated in dental resin*. J Dent 1995;23:177-182
- Imazato S., Torii M., Tsuchitani Y., McCabe J. F., Russell R. R.: *Incorporation of bacterial inhibitor into resin composite*. J Dent Res 1994;73:1437-1441
- ISO 4049 : 1988 + Technische Korrektur 1 : 1992, Deutsche Fassung EN 24 049 : 1993: Zahnheilkunde, *Füllungskunststoffe*
- Janda R.: *Kunststoffverbundsysteme, Grundlagen, Anwendung, Verarbeitung, Prüfung*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, D (1990)
- Kaaden C., Powers JM., Friedl KH., Schmalz G.: *Bond strength of self-etching adhesives to dental hard tissues*. Clin Oral Investig 2002 Sep;6(3):155-160
- Kalachandra S., Gunduz N., Shultz AR., McGrath JE.: *Effect of molecular structure on properties and photopolymerization of novel dimethacrylate networks*. Journal of Dental Research 1999;78:287, Abstract #1452
- Kalachandra S., Taylor DF., DePorter CD., Grubbs HJ., McGrath JE.: *Polymeric materials for composite matrices in biological environments*. Polymer 1993;34:778-182
- Keller H. P.: *Über das J-Integral und andere Auswerteverfahren der Fließbruchmechanik sowie über die Gültigkeitsgrenzen der linear-elastischen Bruchmechanik*. Deutsche Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt, Forschungsbericht, Köln; D (1979)
- Kelly JR., Antonucci JM.: *Processing and properties of interpenetrating-phase composites*. Polymer Preprints 1997;38:125-126

- Khatri CA., Stansbury JW.: *Investigation of alternatives to urethane dimethacrylate in dental resins*. Journal of Dental Research 1999;78:371, Abstract #2128
- Kimmel K.H.: *Optimale Arbeitstechnik als Grundlage der Qualitätssicherung*. ZM 2002;2:36
- Koran P., Kürschner R. (ESPE): *Effect of Sequential versus Continuous Irradiation of a Light-Cured Resin Composite on Shrinkage, Viscosity, Adhesion and Degree of Polymerization*. Am J Dent 1998;10:17-22
- Kowitz GM., Wong R., Montgomery RE., Nathoo SA.: *Colour stability of an antimicrobial composite*. Journal of Dental Research 1999;78:234, Abstract #1031
- Krenkel DC., Eick JD, Kaufman G., Bowles CQ.: *Determination of polymerization shrinkage stress in low shrinkage epoxy resins*. Journal of Dental Research 1999,78:315, Abstract #1678
- Kullmann W.: *Atlas der Zahnerhaltung mit Glas-Ionomer-Zementen und Komposit-Kunststoffen*. Hanser Verlag, München, D (1990)
- Leinfelder KF.: *New developments in resin restorative systems*. J Am Dent Assoc 1997 May;128(5):573-581
- Luo J., Lannutti JJ., Seghi RR. (1998a): *Effect of filler porosity on the abrasion resistance of nanoporous silica gel/polymer composites*. Dent Mater 1998 Jan;14(1):29-36
- Luo J., Lannutti JJ., Seghi RR. (1998b): *Mechanical performance of inorganic/organic nanocomposites*. Journal of Dental Research 1998;77:170, Abstract #519
- Luo J., Seghi R., Lannutti J.: *Effect of silane coupling agents of wear resistance of polymer-nanoporous silica gel dental composites*. Materials Science and Engineering 1997;C5:15-22
- Lyles MB., Ritsco RG.: *Ceramic fused fiber enhanced dental materials*. U.S. Patent 5,621,035. 1997
- Miara P.: *Der klinische Fall - Das ästhetische, stopfbare Füllungsmaterial: Solitaire*. Zaharzt. Wirtschaft. Praxis 1997; 22: 50-54
- Miyazaki K., Endo T., Sanda F., Moriya O., Fukushima T., Antonucci JM.: *Synthesis and polymerization of acrylic monomers with pendant spiro ortho ester and cyclic carbonate groups*. Polymer Preprints 1997; 38: 165-166
- Mohsen NM., Craig RG. (1995a): *Effect of silanation of fillers on their dispersability by monomer systems*. Journal of Oral Rehabilitation 1995; 22:183-189
- Mohsen NM., Craig RG. (1995b): *Hydrolytic stability of silanated zirconia-silica-urethane dimethacrylate composites*. Journal of Oral Rehabilitation 1995; 22:213-220

- Moszner NM., Volkel T., Zeuner F., Rheinberger V.: *Radical ring-opening monomers for dental composites*. Polymer Preprints 1997;38:86-87
- Nihei T., Kurata S., Yoshino N., Teranaka T.: *Improvement of water resistance of resin composite using mixed silanes*. Journal of Dental Research 1999; 78:234, Abstract #1032
- Nikaido T., Kunzelmann KH., Ogata M., Harada N., Yamaguchi S., Cox CF., Hickel R., Tagami J.: *The in vitro dentin bond strengths of two adhesive systems in class I cavities of human molars*. J Adhes Dent 2002 Spring;4(1):31-39
- O'Brien WJ.: *Dental materials and their selection*. Quintessence book, USA (1997)
- O'Connell JJ., Kwan SC.: Fluorine-containing dental materials. US Patent 4.772.325
- O'Keefe KL, Powers JM: Adhesion of resin composite core materials to dentin. Int J Prosthodont. 2001 Sep-Oct;14(5):451-6
- Park MS., Eanes ED., Antonucci JM., Skrtic D.: *Mechanical properties of bioactive amorphous calcium phosphate/methacrylate composites*. Dental Materials 1998;14:137-141
- Pelka M., Sindel J., Frankenberger R.: *Praxisportrait einer Amalgamalternative: Eigenschaften und Handling eines weißen und stopfbaren Füllstoffes*. Fortbildung, Zahnärztliche Mitteilungen 1998;88 (6):636-641
- Perdigao J., Eiriksson S., Rosa BT., Lopes M., Gomes G.: *Effect of calcium removal on dentin bond strengths*. Quintessence Int 2001 Feb;32(2):142-146
- Peutzfeldt A., Asmussen E. (1992a): *Influence of aldehydes on selected mechanical properties of resin composites*. Journal of Dental Research 1992 Aug;71(8):1522-1524
- Peutzfeldt A., Asmussen E. (1992b): *Influence of ketones on selected mechanical properties of resin composites*. Journal of Dental Research 1992 Nov;71(11):1847-1850
- Peutzfeldt A., Asmussen E.: *In vitro wear, hardness, and conversion of diacetyl-containing and propanal-containing resin materials*. Dent Mater 1996 Mar;12(2):103-108
- Peutzfeldt, A.: *Resin composites in dentistry: the monomer systems*. Eur J Oral Sci 1997;105: 97 – 116
- Pradhan RD., Melikechi N., Eichmiller F.: *The effect of irradiation wavelength bandwidth and spot size on the scraping depth and temperature rise in composite exposed to an argon laser or a conventional quartz-tungsten-halogen source*. Dent Mater 2002 May;18(3):221-226
- Quirynen M., Bollen CML.: *The influence of surface roughness and surface-free energy on supra- and subgingival plaque formation in man. A review of the literature*. J Clin Periodontal 1995 Jan;22(1):1-14

- Rawls HR., Wellinghoff VT., Norling BK., Leamon SH., Swynnerton NF., Wellinghoff ST.: *Low shrinkage resins from liquid crystal diacrylate monomers*. Polymer Preprints 1997; 38:167-168
- Rawls HR.: *Fluoride-releasing acrylics*. J Biomater Appl 1987;1: 382 – 405
- Reed BB., Choi K., Dickens SH., Stansbury JW.: *Effect of resin composition on kinetics of dimethacrylate photopolymerization*. Polymer Preprints 1987; 38:108-109
- Ruf P.: *Ermittlung von COS-Werten verschiedener Stähle auf der Grundlage optischer Rissprofilmessungen bei unterschiedlicher Probendicke und Verformungsgeschwindigkeit und Vergleich mit den Zähigkeitswerten der linear-elastischen Bruchmechanik*. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, D (1975)
- Sankarapandian M., Shobha K., Kalachandra S, Mc.Grath JE, Taylor DE. (1997a): *Characterization of some aromatic dimethacrylates for dental composite applications*. Journal of Material Science: Materials in Medicine, 1997; 8:465-468
- Sankarapandian M., Xu Q., Mc.Grath JE., Taylor DE., Kalachandra S. (1997b): *Influence of resin molecular structure on the processibility and physical behaviour of dental composite matrix*. Journal of Advanced Materials 1997;28:59-63
- Sano H, Shono T, Sonoda H, Takatsu T, Ciucchi B, Carvalho R, Pashley DH.: *Relationship between surface area for adhesion and tensile bond strength--evaluation of a micro-tensile bond test*. Dent Mater. 1994 Jul;10(4):236-40.
- Schneider S.: *Engineered materials handbook, Vol. 4 Ceramics and glasses*. The Materials Information Society, ASM International, USA (1991)
- Seghi RR., Herman J.: *Simulated in-vivo wear of sol-gel derived continuous dual matrix composites*. Journal of Dental Research 1995; 74:90, Abstract #625
- Seghi RR., Roh J., Johnson WM., Culbertson BM.: *Relative wear rates of experimental particulate reinforced composites*. Journal of Dental Research 1994; 73:106, Abstract #36
- Seghi RR., Sang J., Hayes D., Culbertson BM.: *Relative abrasion rates of sol-gel derived dual matrix composites*. Journal of Dental Research 1993; 72:113, Abstract #80
- Shobha HK., Sankarapandian M., Shultz AR., McGrath JE., Kalachandra S., Taylor DF.: *Influence of molecular structure on the free radical initiated network polymerization of dimethacrylates*. Macromolecular Symposium 1996;111:73-83
- Shobha HK., Sankarapandian M., Sun Y., Kalachandra S., McGrath JE., Taylor DF.: *Effect of dilution on the kinetics of cross-linking thermal polymerisation of dental composite matrix resins*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine 1996;8:583-586
- Skrtic D., Antonucci JM., Eanes ED.: *Improved properties of amorphous calcium phosphate fillers in remineralizing resin composites*. Dental Materials 1996; 12:295-301

- Soderholm K-J., Zigan M., Ragan M., Fischlschweiger W., Bergman M.: *Hydrolytic degradation of dental composites*. Journal of Dental Research 1984; 63:1248-1254
- Soderholm K-J.: *Die hydrolytische Degradation von Compositen*. J. Mater. Sci. 1993;18:323-328
- Soderholm KJ.: *Filler leachability during water storage of six composite materials*. Scandinavian Journal of Dental Research 1999; 98:82-88
- Soderholm KJ.: *Leaking of Fillers in dental composites*. Journal of Dental Research. 1990; 62(2):1812-1816
- Stansbury JW., Choi KM., Antonucci JM.: *Considerations in the development of semi-fluorinated methacrylate dental resins and composites*. Polymer Preprints 1997;38:96-97
- Stansbury JW., Dickens B., Liu DW.: *Preparation and characterization of cyclopolymerizable resin formulations*. Journal of Dental Research 1995 Apr;74(4):1110-1115
- Stansbury JW.: *Synthesis and evaluation of new oxaspiro monomers for double ring-opening polymerisation*. Journal of Dental Research 1992 Jul;71(7):1408-1412
- Suzuki H., Taira M., Wakasa K., Yamaki M.: *Refractive-index-adjustable fillers for visible-light-cured dental resin composites: preparation of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glass powder by the sol-gel process*. Journal of Dental Research 1991 May;70(5):883-888
- Tabassian M., Moon PC.: *Filler particle characterization in flowable and condensable composite resins*. Journal of Dental Research 1999;78:483, Abstract #3022
- Taira M., Toyooka H., Miyawaki H., Yamaki M.: *Studies on radiopaque composites containing ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> fillers prepared by the sol-gel process*. Dent Mater 1993 May;9(3):167-171
- Takahashi H., Antonucci JM., Stansbury JW.: *Effect of silane coupling agent and filler on composite durability*. Journal of Dental Research 1999; 78:549, Abstract #3547
- Thompson VP., Williams EF., Bailey WJ.: *Dental resins with reduced shrinkage during hardening*. Journal of Dental Research 1979 May;58(5):1522-1532
- Tiba A., Culbertson BM.: *Preparation and evaluation of VLC multi-methacrylates derived from BPA resins*. Journal of Dental Research 1999;78:315, Abstract #1677
- Uppituri S., Villarroel S., Yanich J., Seghi R. (1999a): *The effect of a fluoro-substituted diluent on the water sorption properties of experimental composites*. Journal of Dental Research 1999;78:234, Abstract #1029
- Uppituri S., Villarroel S., Yanich J., Seghi R.(1999b): *The relationship between composite resin hydrophobicity and stain resistance*. Journal of Dental Research 1999;78:234, Abstract #1030

Vaidyanathan TK., Vaidyanathan J., Mehra R., Montgomery RE., Nathoo SA. (1999a): *Effect of antimicrobial ingredient on the colour stability of composite*. Journal of Dental Research 1999;78:313, Abstract #1657

Vaidyanathan TK., Vaidyanathan J., Murty VLN., Montgomery RE., Nathoo SA. (1999b): *Antimicrobial activity and its retention in an antibacterial composite*. Journal of Dental Research 1999;78:314, Abstract #1670

Villarroel S., Uppituri S., Yanich J., Seghi R.: *Flexural strength degradation resistance of experimental composite resins*. Journal of Dental Research 1999;78:549, Abstract #3549

Weerkamp AH., Uyen HM., Buscher HJ.: *Effect of zeta-potential and surface energy on bacterial adhesion to uncoated and saliva-coated human enamel and dentin*. Journal of Dental Research 1988;67(12):1483-1487

Weerkamp AH., Van der Mei HC., Buscher HJ.: *The surface free energy of oral streptococci after being coated with saliva and its relation to adhesion in the mouth*. Journal of Dental Research 1985;64(10): 1204-1210

Wei Y., Jin D., Wei G., Yang D., Xu J.: *Novel organic-inorganic chemical hybrid fillers for dental composite materials*. Journal of Applied Polymer Science 1998;70:1689-1699

Wei Y., Jin D.: *A new class of organic-inorganic hybrid dental material*. Polymer Preprints 1997;38:122-123

Yamamoto K., Ohashi S., Aono M., Kokubo T., Yamada I., Yamauchi J.: *Antibacterial activity of silver ions implanted in SiO<sub>2</sub> filler on oral streptococci*. Dent. Mat 1996;12:227-229

Zang C., Laine RM.: *Silsesquioxane-liquid crystalline (LC) composites: potential precursors to dental materials*. Polymer Preprints 1997;38:120-121

## 8 Anhang

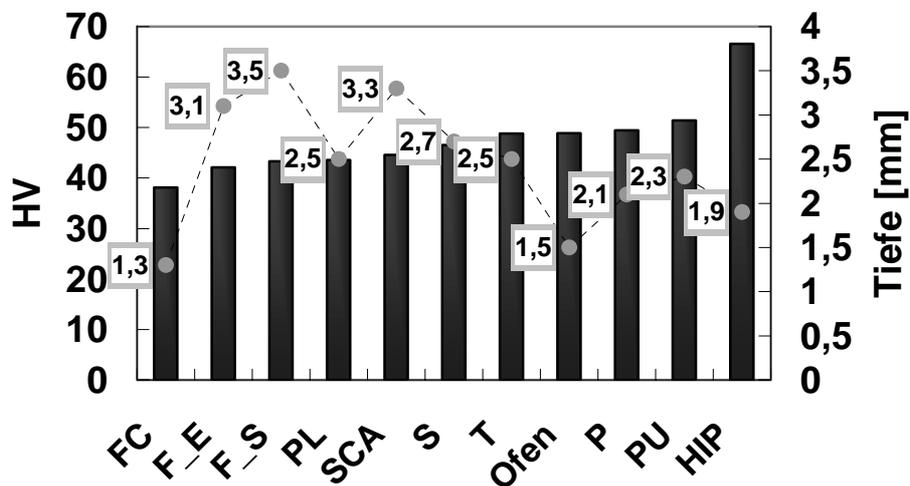


Abbildung 8-1: InTen-S: Maximale Vickershärte und Tiefe bei der die Härte den 80% Härtewert erreicht, bezogen auf den maximalen Vickershärtewert der jeweiligen Belichtung

Tabelle 8-1: InTen-S: Tiefe bei der der 80% Härtewert, bezogen auf den maximalen Härtewert nach Belichtung mit der Lampe Astralis 10 im Pulse-Programm, erreicht wird

Lampe	HIP	PU	F_E	F_S	FC	P	SCA	T	S	PL	O
Tiefe [mm]	3,1	2,3	2,1	2,7	0	2,1	2,9	2,3	2,5	1,7	1,1
HVmax.	62,2	49,4	42,8	4400	34,1	49,4	46,1	48,5	46,8	43,5	44,8
Dosis	12000	16250	10500	16000	6050	7500	16000	12000	14000	12000	-

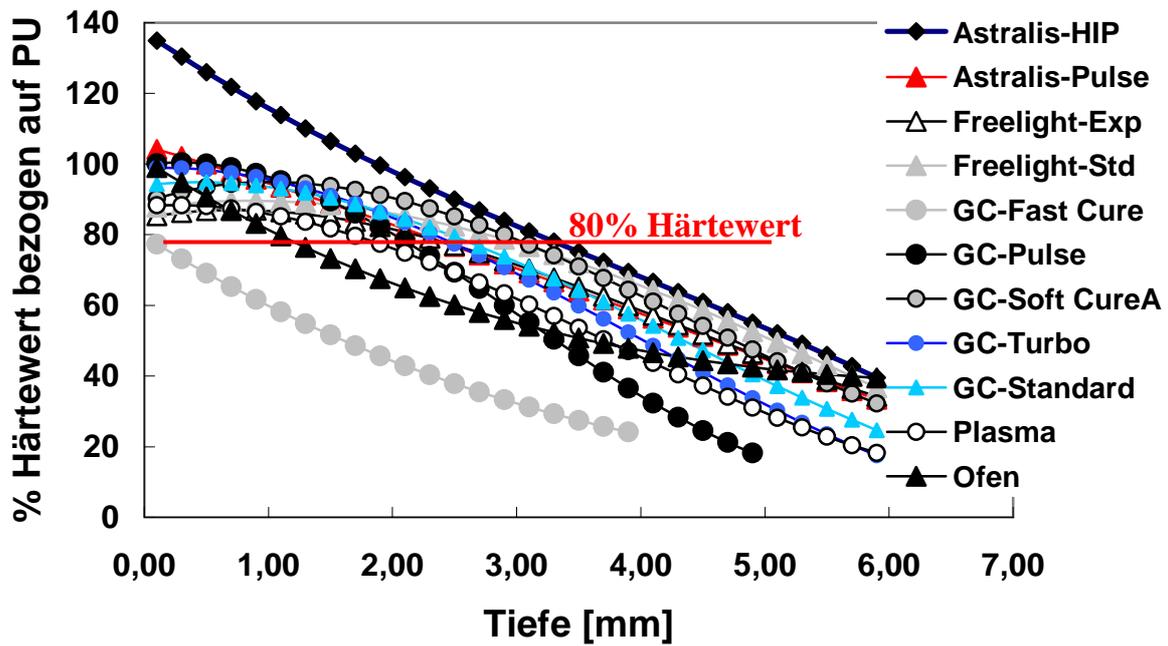


Abbildung 8-2: *InTen-S: Prozentuale Härteabnahme bezogen auf den maximalen Härtewert nach Belichtung mit der Lampe Astralis 10 im Pulse-Programm*

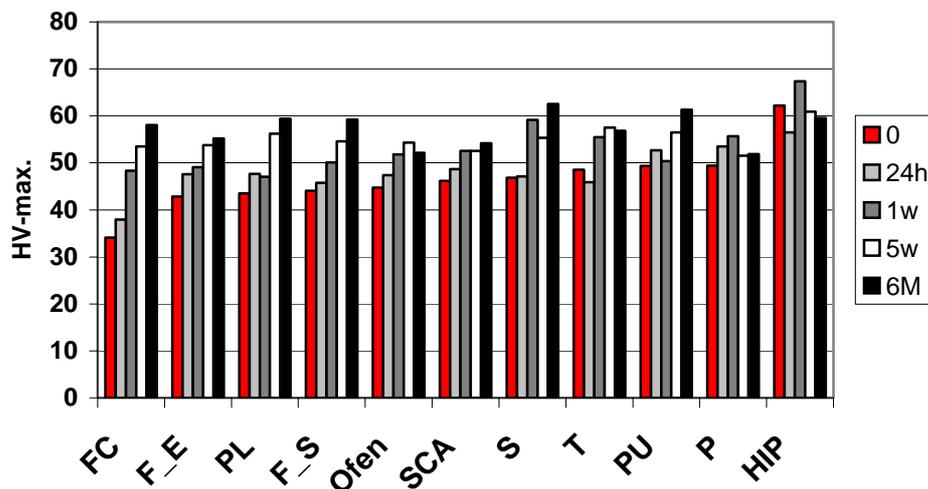


Abbildung 8-3: *InTen-S: Veränderung der maximalen Vickershärte in Abhängigkeit von der Polymerisationsquelle und Dauer der Wasserlagerung. Die Balken entsprechen dem maximalen Vickershärtewert entnommen aus den gefetteten Härteprofilen*

# Danksagung

*ich möchte all denen danken, die das Zustandekommen dieser Arbeit ermöglicht haben.*

*An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Betreuer Herrn Prof. Dr. Karl-Heinz Kunzelmann bedanken. Ohne seine Aufgeschlossenheit und vielfältigste Unterstützung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Sein breit gefächertes Wissen und seine Verbundenheit zur Praxis vermittelten mir Einblicke, die weit über mein Fachgebiet hinausgingen.*

*Einen herzlichen Dank möchte ich Herrn Prof. Dr. Reinhard Hickel aussprechen, der mir das Vertrauen geschenkt hatte meine wissenschaftlichen Interessen auf einem neuen Gebiet zu erweitern.*

*Nicht zuletzt geht mein Dank an das „Tribo-Team“ und ganz besonders an cand. Dipl. Ing. Kathrin Felten, die stets für ein angenehmes Arbeitsklima und eine gute Zusammenarbeit sorgten, sowie an alle Freunde, mit denen ich Höhen und Tiefen der Promotionszeit durchleben durfte.*

*Mein besonderer Dank gilt jedoch meiner Familie, die mir sowohl eine fundierte Schulausbildung als auch mein Studium ermöglicht hat und auf deren moralische Unterstützung ich stets zählen konnte. Meiner Familie, die mein Ansporn für diese Arbeit war, und vor allem meinem Vater und meinen Großeltern, die an meinem Leben heute nicht mehr teilnehmen durften, habe ich diese Arbeit gewidmet.*