

Aus der Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik der
Ludwig-Maximilians-Universität München
Direktor: Prof. Dr. med. dent. Daniel Edelhoff

**Teilprothesen aus dem Hochleistungskunststoff PEEK:
Verbundfestigkeitsuntersuchungen zwischen PEEK und
Prothesenkunststoff nach unterschiedlichen Vorbehandlungen**

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

vorgelegt von
Maximilian Fiebig
aus Biberach

2017

**Mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät
der Universität München**

Berichterstatterin: PD Dr. rer. biol. hum. Dipl.-Ing.(FH)
Bogna Stawarczyk, MSc

Mitberichterstatter: Prof. Dr. Karin Huth
Prof. Dr. Gabriele Kaepler

Dekan: Prof. Dr. med. dent. Reinhard Hickel

Tag der mündlichen Prüfung: 07.12.2017

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

2 Literaturübersicht 3

2.1 Lückenversorgung durch herausnehmbare Prothesen 3

2.2 Der Werkstoff PEEK 4

2.2.1 Struktur und Synthese 4

2.2.2 Eigenschaften 5

2.2.3 Verarbeitung 7

2.3 Zahnmedizinische Indikationen 7

2.3.1 Herausnehmbarer Zahnersatz 8

2.3.2 Festsitzender Zahnersatz 9

2.3.3 Implantologie 9

2.4 Verbundfestigkeitssteigerung zu PEEK 9

2.4.1 Mittlere Rauheit R_a 10

2.4.2 Freie Oberflächenenergie SFE 11

2.4.3 Vorbehandlungen 12

2.4.3.1 Mechanischer Verbund 12

2.4.3.2 Chemischer Verbund 15

2.4.3.3 Mechanisch-chemischer Verbund 16

2.4.3.4 Plasmavorbehandlung 17

2.5 Bekannte Verbundfestigkeiten 19

2.5.1 PEEK-Verblendkunststoff 19

2.5.2 PEEK-Befestigungsmaterialien 20

2.5.3 PEEK-PMMA 22

2.6 Prüfmethode zur Messung der Verbundfestigkeit 23

2.6.1 Scherversuch 23

2.6.2 Zugversuch 24

2.6.3 Kronenabzugsversuch 25

2.7 Alterungsmethoden 26

2.7.1 Thermische Alterung 26

2.7.2 Mechanische Alterung 27

2.7.3 Lagerungsmedien 27

3 Ziel der Dissertation 29

4 Material und Methode 30

4.1 Material 30

4.2 Methode 33

4.2.1 Herstellung der Prüfkörper 33

| | | | |
|-----------|-----------------------------|--------------------------|---------------|
| 4.2.2 | Abrasiv | Vorbehandlung | 34 |
| 4.2.3 | Applikation | der Adhäsivsysteme | 35 |
| 4.2.4 | Anpolymerisation | von PMMA | 36 |
| 4.2.5 | Thermische | Alterung | 37 |
| 4.2.6 | Scherfestigkeits | versuch | 38 |
| 4.2.7 | Bruchbild | analyse | 39 |
| 4.2.8 | Ermittlung | SFE | 41 |
| 4.2.9 | Ermittlung | R_a | 43 |
| 4.2.10 | Rasterelektronen | mikroskopische Aufnahmen | 43 |
| 4.2.11 | Statistische | Auswertung | 45 |
| 5 | Ergebnisse | | 46 |
| 5.1 | Scherfestigkeit | | 46 |
| 5.2 | Bruchbild | analyse | 55 |
| 5.3 | Vorzeitiges | Verbundversagen | 60 |
| 5.4 | Überlebens | wahrscheinlichkeiten | 62 |
| 5.5 | Freie | Oberflächenenergie SFE | 67 |
| 5.6 | Mittlere | Rauheit R_a | 68 |
| 5.7 | Rasterelektronen | mikroskopische Aufnahmen | 69 |
| 6 | Diskussion | | 75 |
| 7 | Schlussfolgerung | | 84 |
| 8 | Zusammenfassung | | 86 |
| 9 | Literaturverzeichnis | | 88 |
| 10 | Anhang | | III |
| 10.1 | Abkürzungs | verzeichnis | III |
| 10.2 | Abbildungs | verzeichnis | V |
| 10.3 | Tabellen | verzeichnis | VI |
| 10.4 | Einzel | messwerte | VII |
| 11 | Eidesstattliche | Versicherung | XXVII |
| 12 | Danksagung | | XXVIII |
| 13 | Lebenslauf | | XXIX |

1 Einleitung

In Industriestaaten zeichnet sich der demographische Wandel ab:

während Geburtenraten stagnieren oder sinken, steigt die Lebenserwartung der Menschen an. Die Zusammensetzung der Bevölkerung verschiebt sich in Richtung der Altersgruppe älterer Menschen, was eindrucksvoll an der sogenannten „Bevölkerungspyramide“ dargestellt werden kann. Es ist davon auszugehen, dass Gesellschaften der Industrieländer zunehmend „überaltern“ werden [1-3].

Dies hat Auswirkungen auf zukünftige prothetische Versorgungen mit Zahnersatz:

Durch Aufklärung, frühzeitige Prophylaxe und moderne zahnmedizinische Behandlungsmöglichkeiten können heute die Zähne von Patienten meist länger erhalten werden als in der Vergangenheit [4]. Das Verhältnis von Patienten mit teilbezahnten Gebissen zu Patienten mit zahnlosen Gebissen wird sich zu Gunsten der Teilbezahnten entwickeln.

Die Ansprüche der Patienten an zahnmedizinische Versorgungen sind Veränderungen unterlaufen: neben der Funktionalität nehmen ästhetische Aspekte an Wichtigkeit zu. Zahnersatz soll unauffällig gestaltet sein, dass er möglichst nicht als solcher zu erkennen ist [5]. Der Trend in der Zahnmedizin zu metallfreien Versorgungen und Restaurationen ist dabei nicht zu übersehen: vollkeramische Restaurationen wie Kronen und Brücken werden vermehrt eingesetzt und keramische Implantate erfreuen sich steigender Beliebtheit. Somit können hochästhetische Ergebnisse erzielt werden, welche durch ausgezeichnete Biokompatibilität ein sehr geringes allergisches Potential bergen [6].

Dennoch sind vorherrschende Gerüstmaterialien der Teilprothetik Legierungen auf Cobalt-Chrom-Molybdän-Basis. Bewährt, was funktionelle und wirtschaftliche Aspekte anbelangt, sind auch Nachteile dieser Werkstoffe bekannt: Unverträglichkeiten auf Legierungsbestandteile, ästhetische Beeinträchtigungen, das Eigengewicht und die Wärmeleitfähigkeit können sich unvorteilhaft auf das Wohlbefinden der Patienten auswirken [7-9]. Dies lässt die Frage aufkommen, ob Alternativen zu bisherigen Gerüstmaterialien bestehen.

Für Aufmerksamkeit sorgt seit einigen Jahren der Hochleistungskunststoff Polyetheretherketon (PEEK) aus der Gruppe der Polyaryletherketone (PAEK). Schon in der Medizintechnik seit einiger Zeit angewandt, hält der teilkristalline Thermoplast nun auch in der Zahnmedizin Einzug. Ausgezeichnete physikalische und chemische Eigenschaften, gepaart mit hervorragender biologischer Verträglichkeit, lassen das Potential von PEEK

vielversprechend erscheinen [10-18]. Als Gerüstmaterial und Retentionselement von Teilprothesen sowie in der Implantologie findet PEEK derzeit Verwendung [10, 15-17, 19, 20].

Opazität und gräulicher Farbton sind aus ästhetischer Betrachtung als nicht zufriedenstellend anzusehen, weshalb eine Voll- oder zumindest Teilverblendung im sichtbaren Bereich mit Kunststoffen sinnvoll erscheint [12, 21-23]. Allerdings erschwert die extreme Reaktionsträgheit [18] gegenüber chemischen Agenzien den Verbund zu dentalen Kunststoffen und ist der Grund dafür, dass dies momentan Gegenstand der Forschung ist. Verbundfestigkeitsuntersuchungen zu Befestigungskompositen und Verblendkunststoffen wurden in der Vergangenheit durchgeführt, Literatur über die Verbundfestigkeit von PEEK zu herkömmlichem Prothesenkunststoff Polymethylmethacrylat (PMMA) ist jedoch noch rar [21, 22, 24-29].

Ziel dieser in-vitro-Studie war es, die Verbundfestigkeit von PEEK zu PMMA nach unterschiedlichen mechanischen und chemischen Vorbehandlungen zu untersuchen. Um wechselnde Temperaturbelastungen der Mundhöhle zu simulieren, wurde ein Teil der Prüfkörper thermischer Alterung unterzogen.

2 Literaturübersicht

2.1 Lückenversorgung durch herausnehmbare Prothesen

Ursachen für teilbezahnte Gebisse sind vielfältig, so können sie durch kariösen Befall, parodontale Erkrankungen, Nichtanlagen oder traumatische Verletzungen der Zähne entstehen [30, 31]. Dabei wird in Schalt- oder Freiidlückenbildung unterschieden, welche Eichner und Kennedy nach Topographie klassifizierten [32, 33]. Sind durch Zahnverlust Ästhetik, Phonetik oder die Kaufunktion der Patienten beeinträchtigt, kann die Indikation zur Versorgung mit Teilprothesen gestellt werden.

Negative Folgen des Zahnverlustes machen sich meist bei der Nahrungsaufnahme bemerkbar. Es kommt zur Speiserestimpaktation in Lücken, fehlende Zähne erschweren das Abbeißen oder Kauen und elongierte, gekippte oder rotierte Zähne lassen Vorkontakte entstehen. Die Störungen von statischer und dynamischer Okklusion können im Extremfall zu funktionellen Beschwerden des Kiefergelenks führen.

Zahnverlust hat auch negativen Einfluss auf das ästhetische Empfinden der Patienten. Insbesondere im Frontzahnbereich kann Lückenbildung zu sozialen Beeinträchtigungen führen, wenn Betroffene den Kontakt mit Mitmenschen aus Scham meiden. Auch die Lautbildung in der Mundhöhle ist durch Lückenbildung in Mitleidenschaft gezogen: Zischlaute (Sigmatismus) schränken die Lebensqualität weiter ein, was zusammen mit den anderen genannten Faktoren bis zu psychischen Problemen führen kann [30, 31].

Zahnersatz in Form einer Teilprothese hat sowohl ersetzende als auch prophylaktische Funktion: Verloren gegangene Hart- und Weichgewebestrukturen wie Zähne, Alveolarkamm und Mukosa werden ersetzt, was die Kaufunktion wiederherstellt und Restzahnbestand vor weiterer Destabilisierung und Destruktion schützt. Durch Lückenschluss werden, gerade im Frontzahnbereich, auch Ästhetik und Phonetik weitestgehend wiederhergestellt. Lücken sind durch den Zahnersatz maskiert und einem eingefallenen Gesichtsprofil wird vorgebeugt [30, 31].

Die Eingliederung von Teilprothesen birgt jedoch auch Risiken für den Restzahnbestand: konstruktionsbedingte Plaqueprädispositionsstellen und unphysiologische Belastung der Pfeilerzähne erhöhen die Gefahr der Karies- und Parodontitisentwicklung [30, 31]. Daneben können sichtbare Retentionselemente oder die dunkle Farbe der CoCrMo-Legierungen

negative Assoziationen auf Teilprothesen wecken und die Akzeptanz einer Prothese beim Patienten verringern [5, 7].

Bei gewissenhafter Mundhygiene ähnelt die Langzeitprognose der Teilprothesen dennoch derer der auf Doppelkronen verankerten Prothesen in einem Bereich von 96-89% nach 5-10 Jahren Tragedauer [31, 34, 35].

2.2 Der Werkstoff PEEK

2.2.1 Struktur und Synthese

Polyetheretherketon (PEEK) gehört zur Familie der Polyaryletherketone (PAEK), worunter auch Polyetherketonketon (PEKK), Polyetherketon (PEK) und Polyetherketonetherketonketon (PEKEKK) zählen. PAEK stellen eine relativ junge Gruppe der Hochleistungskunststoffe dar und bestehen aus Benzolringen, welche über Keton- und Ethergruppen miteinander verknüpft sind [18]. Sie unterscheiden sich in Anordnung ihrer funktionellen Gruppen, was Auswirkungen auf Stoffeigenschaften hat: mit Zunahme der Ketongruppen und der Kettenlänge steigen Rigidity [36, 37], Schmelztemperatur und Glasübergangstemperatur [36, 38].

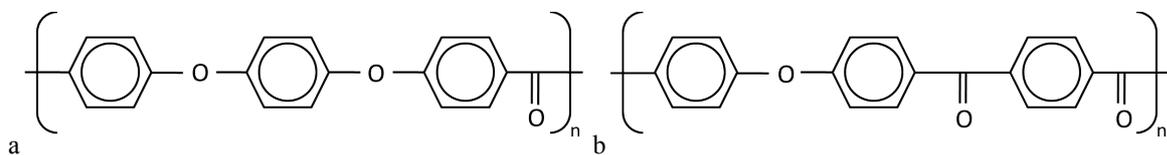


Abb. 1: Molekülstrukturen von PEEK a) und PEKK b)

Die Synthese erfolgt über unterschiedliche Wege, zumeist die elektrophile oder die nucleophile Reaktion, welche Ende der 1970er Jahre patentiert wurde und die Herstellung vieler unterschiedlicher PAEK erlaubt [18, 37, 39-42]. Hierbei wird der PAEK über nucleophile Substitution aus 4,4'-Difluorobenzophenon und Bis-Phenolatsalzen hergestellt. Die Bis-Phenolatsalze entstehen durch die vorherige Zugabe von Natrium- oder Kaliumcarbonaten zu Hydrochinon. Über Temperaturregelung kann der Reaktionsverlauf geregelt werden [43, 44].

Seit den 1980er Jahren durch die industrielle Herstellung in größerem Maßstab verfügbar, fand PEEK, Hauptvertreter der PAEK, neben industriellen Anwendungen (Luft- und Raumfahrttechnik) auch Verwendung in der Humanmedizin [45-47]. Kurz vor der Jahrtausendwende hatte sich PEEK endgültig als Alternative zu konventionellen Legierungen

in Orthopädie und Traumatologie etabliert. Heute werden Gelenkprothesen, Wirbelsäulenimplantate oder Defektabdeckungen der Schädelkalotte aus PEEK erfolgreich am Menschen eingesetzt [18, 48-52].

2.2.2 Eigenschaften

PEEK besitzt herausragende mechanische Eigenschaften wie Härte und Steifigkeit, welche selbst über große Temperaturspannen erhalten bleiben [18]. Es hat eine Dichte von 1,3 bis 1,5 g/cm³, ein E-Modul von 3-4 GPa, eine Schmelztemperatur von 343 °C, Biegefestigkeit von etwa 165 MPa und Zugfestigkeit von 100 MPa [18, 41, 53]. Die Wasserabsorption wird mit 0,15% nach 24 Stunden (23°C, 40% relative Feuchtigkeit) angegeben [53].

Die Konfiguration der Ether- und Ketongruppen in PAEK bedingt deren Glasübergangs- und Schmelztemperatur. Ein vollständig amorpher Thermoplast würde bei Erreichen der Glasübergangstemperatur erweichen. PEEK ist jedoch teilkristallin und erweicht erst bei Erreichen der Schmelztemperatur von etwa 343 °C, wobei hier auch die kristallinen Bestandteile schmelzen [18]. Je mehr Keton-Gruppen sich in der Polymerkette befinden, desto rigider verhält sich das Material. So ist PEKK aufgrund seiner zwei Keton-Gruppen steifer als PEEK [36]. Die Temperaturbeständigkeit von PEEK ist für einen Thermoplast hoch, so konnten bei Erhitzung unter 427 °C keine volatilen Zersetzungsprodukte erzeugt werden [54]. Die Materialeigenschaften können Anforderungen der Medizin- und Zahntechnik angepasst werden. Der E-Modul ist durch Zugabe von Füllkörpern modifizierbar [18, 55], die Beimengung von Carbon- oder Glasfasern unterschiedlicher Länge und Orientierung erlauben die Einstellung auf einen gewünschten Wert, beispielsweise der menschlichen Knochenkortikalis (18 GPa) oder von Titan (100 GPa) [18, 37]. Glasfasern haben sich aber als Füllstoff in PEEK nicht bewährt; entlang der Fasern können Wasser und Bakterien in den Werkstoff eindringen und damit Qualität und Randdichtigkeit von Restaurationen beeinträchtigen [38]. Heute haben sich anorganische Füllkörper wie Titanoxide durchgesetzt, welche Festigungssteigerung bewirken und hellere, perlweiße Farbtöne ermöglichen [36, 55]. PEEK besitzt vorteilhaftes Verhalten gegenüber mechanischem Verschleiß: durch in-vitro Kausimulation wurde beobachtet, dass es signifikant geringeren Verschleiß bei statischer und dynamischer Belastung besitzt als PMMA [56]. Bildgebende Verfahren auf Basis von Röntgenstrahlung werden durch PEEK nicht beeinträchtigt, da es sich röntgentransluzent verhält, selbst jedoch gegen radioaktive wie auch

ultraviolette Strahlung beständig ist [18]. Falls Röntgenopazität erwünscht ist, können PEEK Röntgenkontrastmittel beigemischt werden [57].

Polyetheretherketon ist ein teilkristalliner Hochleistungsthermoplast, bestehend aus kristalliner und amorpher Phase. Der kristalline Anteil hängt von Faktoren wie Herstellungstemperatur und -dauer ab. Die Kristalle bestehen aus feinsten Lamellen, welche sich unter bestimmten Bedingungen zu Sphärolithen anordnen können [18, 58-60]. PEEK verhält sich gegenüber organischen und anorganischen Lösungen äußerst reaktionsträge, lediglich in 98%-iger Schwefelsäure ist ein Lösungsverhalten beobachtet worden [18]. Gegenüber Hydrolyse ist PEEK nicht anfällig, so konnte selbst Langzeit-Wasserlagerung bei Temperaturen bis 260 °C den Werkstoff nicht schädigen [61-63].

Die chemische Stabilität ist vorteilhaft in Anbetracht dessen, dass das Material gegenüber den Reizen der Mundhöhle wie Feuchtigkeit oder Schwankungen des pH-Wertes, resistent ist [64, 65]. Auch von Kompatibilität mit Desinfektionslösungen oder Sterilisationsverfahren der Zahnmedizin ist aufgrund der extremen Inertheit des Materials auszugehen [18].

PEEK zeigte eine signifikant geringere Anfälligkeit auf Verfärbung als PMMA und Komposit; Curry und Rotwein riefen signifikant stärkste Verfärbungen hervor. Bei Reinigung ergab sich, dass Ultraschallbad oder ein Chairside-Pulverstrahlgerät effektiver waren als durch Handzahnbürsten [66]. Von abstrahlen mittels Al_2O_3 wurde aufgrund starker Aufrauung abgeraten. Neben Prothesenreinigungsbädern, in welchen Nadeln durch ein Magnetfeld rotieren, konnte die Reinigung mit Chairside-Pulverstrahlgeräten mit anschließender Politur der Oberfläche empfohlen werden [66, 67]. Schaden und Nutzen der Oberflächenreinigung von PEEK müssen sorgfältig abgewogen werden, da durch Reinigung eventuell erzeugte Rauheiten erhöhte Plaqueretention bedingen können, welche wiederum zu Verfärbungen führt [66].

Das äußerst reaktionsträge Verhalten ist der Grund für die ausgezeichnete Biokompatibilität [68]: weder genotoxische Effekte noch Sensibilisierungsreaktionen auf den Menschen sind bekannt. Im Gegensatz zu Polymethylmethacrylat (PMMA) ist kein Restmonomer eluierbar, welches zu allergischen Reaktionen führen kann [18, 69]. Verglichen zu metallischen Werkstoffen wie CoCrMo-Legierungen entstehen keine Korrosionsprodukte, welche Ursache für Unverträglichkeiten am Patienten in Frage kommen [70]. Die Inertheit von PEEK erschwert jedoch die Osseointegration in der Implantologie, weshalb an Verfahren geforscht wird, um Aktivierung und Funktionalisierung von PEEK-Oberflächen zu erreichen. Es

bestehen Möglichkeiten wie physikalische und chemische Oberflächenvorbehandlungen (Aminierung, Carboxylierung), das Auftragen von Oberflächenbeschichtungen oder die Möglichkeit der Füllung mit bioaktiven Materialien [71, 72].

2.2.3 Verarbeitung

Auf dem Markt ist PEEK als Ronden, Pellets oder Granulat erhältlich. In die gewünschte Endform kann das Material durch Pressen oder CAD/CAM-gestützt überführt werden. In ersterem Verfahren werden vorgepresste Pellets oder Granulat über die Glasübergangstemperatur erhitzt und mit Hilfe von Vakuum-Pressöfen in vorgewärmte Muffeln injiziert. Im CAD/CAM-Verfahren wird aus Ronden subtraktiv das Werkstück herausgearbeitet. Vorteilhaft ist, dass die PEEK-Rohlinge industriell unter standardisierten Bedingungen (Temperatur, Druck) hergestellt wurden und somit für einheitlich hohe Qualität bürgen [13, 20, 36, 73, 74]. Eine Studie zeigte, dass dreigliedrige CAD/CAM-Brücken aus industriell vorgepressten PEEK-Rohlingen höhere Stabilitäten (2354 N) aufwiesen als aus Granulat gepresste Restaurationen (1738 N). Angenommen wurde, dass im Injektionsverfahren durch Erhitzen Phasenumwandlungen (kristallin und amorph) die Steifigkeit beeinflussen und die Festigkeit von PEEK signifikant herabsetzen. Ebenso besteht die Gefahr, dass herstellungsbedingte Porositäten in der Restauration entstehen können [13]. In Praxis und Labor kann PEEK konventionell mit rotierenden zahntechnischen Instrumenten von Personal bearbeitet werden [12].

2.3 Zahnmedizinische Indikationen

Die günstigen mechanischen und chemischen Eigenschaften sowie geringes Gewicht, helle Farbe des Ausgangsmaterials und geringe Verschleißerscheinungen [43] haben zu zunehmender Verwendung von PEEK in der Zahnmedizin geführt. In der Teilprothetik werden aus PEEK Gerüste und Retentionselemente wie Klammern, Doppelkronen und Sekundärteile über Rundstegen gefertigt. Gerüst und Retentionselement können dabei aus einem Stück gefertigt werden [10, 15-17, 20, 75-78].

Durch die Abwesenheit metallischer Werkstoffe ist Zahnersatz aus PEEK auch als Alternative für Menschen mit Metallallergien oder Phobien in Betracht zu ziehen [79]. Patienten, welche unter Bruxismus leiden, könnten durch die stoßdämpfende Wirkung und geringere Abrasion von Antagonisten zukünftig ebenso von diesem neuen Hochleistungsthermoplast profitieren [16, 56, 80].

2.3.1 Herausnehmbarer Zahnersatz

Klammern aus PEEK zeigen generell geringere Retentionskräfte als konventionelle Gussklammern aus CoCrMo-Legierungen. Die Herstellungsmethode (Pressen, Fräsen) spielt in Betrachtung der Retentionskräfte keine Rolle, allerdings wirken sich die Zahl der Separationszyklen und künstliche Alterung negativ auf die Retention aus. Die gemessenen Haftkräfte können für den klinischen Einsatz jedoch als ausreichend hoch angesehen werden, sie lagen um ein vielfaches über den erforderlichen 5-10 N. Für eine akzeptable Retention müssen die PEEK-Klammern allerdings massiver dimensioniert sein als Klammern aus CoCrMo-Legierungen [17, 81], was die Ästhetik beeinträchtigen könnte.

Untersuchungen zeigten in-vitro, dass PEEK-Sekundärkronen auf CoCrMo-Primärkronen verlässliche Retentionskräfte aufweisen. Der Konvergenzwinkel scheint innerhalb eines Herstellungsprozesses keinen Einfluss auf die Retentionskräfte zu haben, bei CAD/CAM-gefrästen Sekundärteilen allerdings waren die Retentionskräfte bei einem Winkel von 0° signifikant kleiner als bei 1° und 2° [20].

Stock et al. untersuchten Retentionskräfte von PEEK-Primärteilen auf PEEK-Sekundärteilen. Kronen mit 0° Taper zeigten CAD/CAM-gefertigt signifikant geringere Retentionskräfte als gepresste Kronen. Bei 1° Konvergenzwinkel hatte die Herstellungsmethode keinen Einfluss auf die Retention, bei 2° wiederum wiesen aus Granulat gepresste Sekundärteile geringere Retention als CAD/CAM-gefräste auf. Studien postulierten bisher, dass mit fallendem Konvergenzwinkel die Retentionskraft steigt [82, 83]. Als möglichen Grund für die Diskrepanzen wurden Unterschiede im Herstellungsprozess der Fräsmaschine genannt oder die Möglichkeit, dass gepresstes PEEK sich leichter aufbiegen lässt und Ungenauigkeiten ausgleichen könne. Unter den gefrästen Sekundärkronen hatten Kronen mit 0° Taper signifikant geringste Retention, bei den gepressten Doppelkronen hatte der Konvergenzwinkel keinen Einfluss auf die Retentionskräfte [77].

Im Jahr 2011 wurden Totalprothesen mittels Retentionselementen aus POM und PEEK auf Titan-Rundstegen verankert und Retentionskräfte nach einem, drei und sechs Monaten gemessen. Es wurde nachgewiesen, dass auf Stegen getragene PEEK-Sekundärteile trotz anfänglichem Retentionsverlust von 10-20% ausreichend hohe Retentionswerte beibehielten. Grund für den Retentionsverlust waren die Sekundärteile selbst und nicht der Rundsteg, welcher keine signifikante Änderung der Retentionskräfte erfuhr [75].

2.3.2 Festsitzender Zahnersatz

PEEK scheint auch als Gerüstmaterial von festsitzendem Zahnersatz wie Kronen oder Brücken geeignet. Dreigliedrige, CAD/CAM-gefräste Brücken hielten Bruchlastversuchen von mehr als 1300 N stand, was die mittleren Kaulastkräfte von 600 N im Molarenbereich weit übertrifft [12]. Eine weitere Untersuchung konnte 2015 die Eignung von PEEK als Gerüst für festsitzenden Zahnersatz bestätigen, im Bruchlastversuch wurden keine Risse im PEEK-Gerüst festgestellt [23]. Selbst nach Alterung in diversen Lagerungsmedien bewährte sich PEEK und wurde als Gerüstmaterial für festsitzenden Zahnersatz empfohlen [65].

Im Abscherversuch ergaben sich beste Verbundfestigkeiten zwischen Brückengerüst und Verblendmaterial durch vorherige Ätzung von PEEK mit 98%-iger Schwefelsäure [12]. Im Bruchlastversuch war Chipping der Verblendung zu beobachten, was die Notwendigkeit eines zuverlässigen Verbundes zwischen Gerüst und Verblendung verdeutlicht [23].

2.3.3 Implantologie

Implantologische Verwendung in der Zahnmedizin findet PEEK momentan in Form von Einheilabutments. Im Laborversuch zeigte sich, dass Biofilmmakkumulation an Einheilabutments aus PEEK nicht höher ist als an Titan oder Zirkondioxid [74]. Eine klinische Studie kam auf ähnliche Ergebnisse, so bargen Einheilabutments aus PEEK kein erhöhtes Risiko für Knochenabbau oder Schleimhautrezessionen beim Patienten [84].

Die Implantation von PEEK-Implantaten hat sich bisher nicht klinisch etabliert. Aus karbonfaserverstärktem PEEK hergestellte Implantate wiesen in keine Vorteile gegenüber herkömmlichen Implantaten aus Titan bezüglich der Spannungsverteilung im periimplantären Knochen auf [85]. Andere Autoren zeigten allerdings, dass durch 60% Kohlefaserfüllung PEEK-Implantate ähnliche Lastverteilung wie Implantate aus Titan aufweisen können. Es konnten trotzdem keine abschließenden Empfehlungen zur Eignung von PEEK als Implantat gegeben werden, da es sich um einen vereinfachten Modellversuch handelte, bei dem nicht alle klinischen Parameter simuliert wurden. Um das Verhalten im menschlichen Knochen besser zu verstehen, sind weitere Untersuchungen notwendig [86].

2.4 Verbundfestigkeitssteigerung zu PEEK

Für das Verständnis des Verbunds von PEEK zu dentalen Kunststoffen sind zwei Oberflächenparameter von besonderer Bedeutung: die mittlere Rauheit R_a und die freie Oberflächenenergie SFE [21, 24, 25, 87].

R_a und SFE stehen in Korrelation zueinander, so zeigt aufgerautes PEEK erhöhte freie Oberflächenenergie und damit bessere Benetzbarkeit mit niedrigviskosen Adhäsivsystemen als nicht korundgestrahlte Oberflächen [88]. Nach Auspolymerisation eines Adhäsivsystems kann dann mikromechanische Retention in den erzeugten Oberflächenrauigkeiten und Unterschnitten erzielt werden [24, 88].

2.4.1 Mittlere Rauheit R_a

Die Rauheit beschreibt die Topographie und Unebenheit einer Oberfläche. Je rauer ein Körper beschaffen ist, desto größer sind dessen Oberfläche und potentielle Verbundfläche zu anderen Kunststoffen. Mikromechanische Retention ist an rauen Oberflächen, im Vergleich zu polierten Oberflächen, durch deren zerklüftete Struktur und Unterschnitte begünstigt [24]. Es wird in drei unterschiedliche Rauheiten unterschieden: die mittlere Rauheit R_a , die quadratische Rauheit R_q und die gemittelte Rautiefe R_z . Die Einheit der Rauheit wird in Mikrometer (μm) angegeben [88].

Verbreitet zur Beschreibung der Rauheit ist R_a [88, 89], welche als arithmetischer Mittelwert des Abstandes eines Messpunkts zur Mittellinie eines Oberflächenprofils definiert ist [88, 90-93].

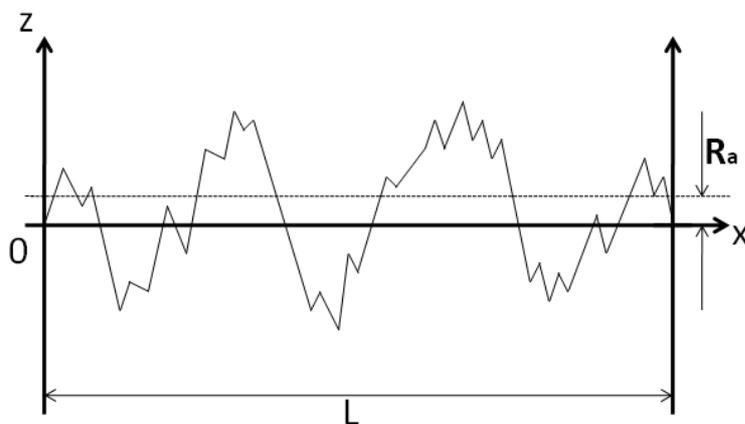


Abb. 2: Schematische Darstellung R_a [88]

Berechnet wird sie nach der Formel

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z(x)| dx \quad [94],$$

wobei L die Länge der Einzelmessstrecke darstellt.

Rauheit kann über verschiedene Messmethoden erfasst werden, es sind unter anderem die profilbasierten von den flächenbasierten Verfahren zu unterscheiden. Zu den profilbasierten

Methoden zählt das Tastschnittverfahren. Ein Profilometer tastet die Oberfläche mittels Messnadel ab, an deren Ende eine Diamantspitze sitzt. Die Spitze hat definierten Durchmesser und Öffnungswinkel [21, 24, 87]. Das Messprofil wird durch die vertikalen Lageveränderungen der Nadel berechnet. Da die Oberfläche direkten Kontakt mit dem Messgerät hat, können auf der untersuchten Oberfläche Zerstörungen wie Kratzspuren entstehen [94].

Ein Beispiel der flächenbasierten Prüfverfahren ist die Weißlichtinterferometrie, welche über die Interferenz breitbandigen Lichts 3D-Profiluntersuchungen von Oberflächen erlaubt. Optische Verfahren haben den Vorteil, dass sie berührungslos operieren und dadurch keine Veränderungen der Prüfkörperoberfläche erzeugen [88, 91, 92].

2.4.2 Freie Oberflächenenergie SFE

Die Freie Oberflächenenergie SFE beschreibt die Energie, welche zur Vergrößerung einer Oberfläche einer Flüssigkeit entgegen der Kohäsionskraft aufgebracht werden muss. Je höher SFE, desto besser benetzbar ist eine Oberfläche mit Flüssigkeit. SFE hängt von Polarität, Hydrophobie und Benetzbarkeit der untersuchten Stoffe ab und wird in der Einheit [mJ/m²] oder [mN/m] angegeben [91, 95]. Auch die Kristallinität des Materials hat Einfluss auf SFE: Aufgrund höheren chemischen Widerstands eines Werkstoffs mit hoher Kristallinität ist die Benetzbarkeit bei diesem verringert [21, 88, 96]. SFE kann unter anderem im Kontaktwinkelversuch ermittelt werden. Hierbei werden festgelegte Volumina von unterschiedlich polaren Flüssigkeiten wie destilliertem Wasser und Diiodomethan mit einer Kanüle auf die zu untersuchende Oberfläche gegeben. Der entstandene Tropfen fotografiert, anhand der gemessenen Kontaktwinkel wird die freie Oberflächenenergie berechnet [21, 97, 98].

$$SFE_S = \cos \theta \cdot SFE_L + IFT_{LS}$$

$$IFT_{LS} = SFE_S + SFE_L - 2 \cdot \left(\sqrt{SFE_S^D \cdot SFE_L^D} + \sqrt{SFE_S^P \cdot SFE_L^P} \right)$$

SFE_L = Freie Oberflächenenergie Flüssigkeit

SFE_S = Freie Oberflächenenergie Festkörper

SFE_S^D = Freie Oberflächenenergie Festkörper, disperse Komponente

SFE_L^D = Freie Oberflächenenergie Flüssigkeit, disperse Komponente

SFE_S^P = Freie Oberflächenenergie Festkörper, polare Komponente

SFE_L^P = Freie Oberflächenenergie Flüssigkeit, polare Komponente

IFT_{LS} = Grenzflächenenergie

θ = Kontaktwinkel

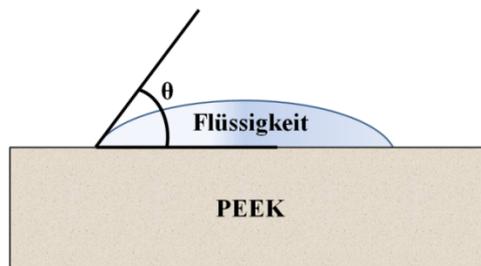


Abb. 3: Kontaktwinkel θ am Beispiel PEEK

2.4.3 Vorbehandlungen

Verbundfestigkeitssteigerung ist über verschiedene Verfahren möglich. Dabei kann in Vorbehandlungen für mechanischen, chemischen und kombiniert mechanisch-chemischen Verbund unterschieden werden.

2.4.3.1 Mechanischer Verbund

Die Studienlage beschreibt aktuell für mechanische Verbundfestigkeitssteigerung zu PEEK zumeist zwei Vorbehandlungen: Korundstrahlen und Ätzen.

Korundstrahlen von PEEK oder CoCrMo-Legierungen hat unterschiedliche Auswirkungen: bei CoCrMo-Gerüsten ist eine Glättung der gussbedingten Oberflächenrauheiten, bei PEEK eine Aufrauung der Oberflächen zu beobachten [99].

Als Strahlkörper werden vorwiegend Aluminiumoxidpartikel (Al_2O_3) unterschiedlicher Größe und variablem Druck angewandt [27, 38, 87, 100-102], was die Rauheit von Oberflächen erhöht. Dies hat zweierlei Folgen: zum einen vergrößert sich die potentielle Verbundfläche und entstandene Unterschnitte können zur mechanischen Retention genutzt werden, zum anderen wird die Benetzbarkeit mit Adhäsivsystemen modifiziert [100].

In einer Studie zu Verblendmaterialien war ersichtlich, dass Korundstrahlen mit $110\ \mu m$ und/oder Silikatisierung höhere Rauheiten der Oberflächen erzeugen konnten als Ätzen oder Korundstrahlen mit $50\ \mu m$ [12].

Andere Untersuchungen verglichen unterschiedliche Vorbehandlungsmethoden für PEEK und kamen zu dem Schluss, dass verglichen zu Piranhasäureätzung, nur abrasiv abgestrahlte

Oberflächen (50 μm , 0,2 MPa und 45°, 10 s) aufgrund ausreichender mechanischer Verankerungspotential verlässliche Verbundfestigkeit herstellen können [24]. Dieselbe Erfahrung wurde 2016 gemacht, wobei Korundstrahlen (50 μm , 0,2 MPa, 10 s), im Vergleich zu Piranhasäure, die Oberfläche von PEEK signifikant aufrauen konnte [87].

In einer anderen Studie wandten Autoren Korundstrahlen, Silikatisieren oder Ätzen auf PEEK an und dokumentierten die entstandenen Veränderungen. Die Rauheiten stiegen nach 50 μm Al_2O_3 (2 bar), 120 μm Al_2O_3 (2,8 bar) und Silikatisierung (30 μm) an, jedoch waren die Unterschiede dieser Vorbehandlungen nicht signifikant. Im Abscherversuch zeigte sich, dass die erzeugten Rauheiten vor allem bei Erzeugung initialer Festigkeiten eine große Rolle spielten. Nach thermischer Alterung nahm der Einfluss von Rauheiten auf Verbundfestigkeiten ab, wobei der chemische Einfluss durch Adhäsivsysteme stieg [25].

Korundgestrahlte PEEK-Oberflächen zeigten unter dem Rasterelektronenmikroskop unterschiedliche Muster durch verschiedene Vorbehandlungen, der Einfluss unterschiedlicher Partikelgrößen war jedoch schwer auszumachen. Auch ein „Einschießen“ von Al_2O_3 -Partikeln in die PEEK-Oberfläche wurde vermutet, da trotz Reinigung der gestrahlten Oberflächen mit Druckluft und 20 min Ultraschallbad in 96%-igem Isopropanol vor allem 110 μm Korundpartikel im REM sichtbar waren [100].

Auch andere REM-Untersuchungen von abgestrahlten PEEK-Oberflächen zeigten unregelmäßig aufgeraute Oberflächen bei 50 μm korundgestrahlte Oberflächen, welche korundgestrahltem Titan ähnelten und feinerer, disperserer Natur waren als 110 μm abgestrahlter Oberflächen. Silikatisierte Oberflächen ähnelten in ihrer Oberflächenmorphologie den korundgestrahlten [27].

2016 wurde der Ansatz verfolgt, dass Amin-Gruppen der Verbundfestigkeitssteigerung dienen könnten. PEEK wurde dabei mit Glycin aus Chairside-Pulverstrahlgeräten abgestrahlt. Nach vorausgegangener Plasma-Vorbehandlung und Verwendung eines Adhäsivsystems konnte so die Verbundfestigkeit zu PEEK signifikant erhöht werden, jedoch war diese Methode noch nicht ausgereift genug, da der Verbund thermischer Alterung nicht widerstand [103].

Unterschiedliche Säuren wurden auf PEEK appliziert, um Rauheiten der Oberfläche zu erzeugen. Schwefelsäure (H_2SO_4 , 98%), Piranhasäure (Gemisch aus 98%-iger H_2SO_4 und H_2O_2) und Flußsäure (HF, 9,5%) zeigten unterschiedliche Effekte:

Die Verwendung von 98%-iger Schwefelsäure konnte die Verbundfestigkeiten zu anderen dentalen Kunststoffen steigern [12, 27, 28, 87]. Durch die Säure wurde ein Fasergeflecht der PEEK-Oberfläche freigelegt; Ätzzeiten zwischen 60 und 120 s schufen Oberflächen, welche

im Scherversuch von Sproesser et al. höchste Verbundfestigkeiten lieferten. Mehr als 300 s führten zu einer „Überätzung“ der Oberfläche, was eine Auflösung des Fasernetzwerks zur Folge hatte [28]. Kürzere Ätzzeiten in einer anderen Untersuchung von 5, 30 oder 60 s schufen mittlere Scherfestigkeiten von unter 3 MPa, welche untereinander keine signifikanten Unterschiede aufwiesen[104].

Autoren nahmen bisher an, dass es zu keiner Infiltration dieses Geflechts oder Bildung sogenannter „Tags“ durch Adhäsivsysteme komme [12, 21, 27, 96], was jedoch durch ein Studienergebnis 2016 in Frage gestellt werden kann. Nach Präparatherstellung mittels Gefrierbruchmethode wurden unter dem Elektronenmikroskop eindeutig Kunststofftags nachgewiesen, welche in die PEEK-Oberfläche hineinragten. Durch diese Präparatherstellungsmethode wurde erreicht, dass die feine Morphologie der Polymere erhalten bleibt und nicht durch eine Schlieffläche zerstört wird. Schwefelsäure-geätzte Oberflächen besaßen größere Tags als Piranhasäure-geätzte. Die Studie wies folglich auf mikromechanische Verankerung durch Kunststoff-Tags hin, welche mit für den Verbund von PEEK zu dentalen Kunststoffen verantwortlich sein könnten [87].

Aufgrund der gefährlichen Handhabung von 98%-iger Schwefelsäure ist deren Verwendung momentan klinisch nicht praktikabel, weshalb über die Entwicklung eines Schwefelsäureätzgels nachgedacht werden könnte, um Anwendung in Praxis und Labor zu ermöglichen [28, 87, 102].

Piranhasäure, chemisch Peroxomonoschwefelsäure (H_2SO_5) bezeichnet, hinterlässt ein weniger ausgeprägtes Ätzmuster auf PEEK als Schwefelsäure [25, 87]. Im Vergleich mit anderen Oberflächenvorbehandlungen konnten Studien keine signifikant erhöhte Rauheit nach Piranhasäureätzung auf PEEK feststellen [21, 24, 25]. Auf zuvor korundgestrahltem PEEK rundete sie die entstandenen Rauigkeiten sogar ab [21, 24]. In Abzugsversuchen hatte die Vorbehandlung von PEEK-Kronen mit Piranhasäure keine signifikante Erhöhung der Verbundfestigkeit von Zahnstumpf zu Krone zur Folge [101]. Auch im Bruchlastversuch von verblendeten PEEK-Brücken hielten Piranha-Säure-geätzte Konstruktionen geringeren Kräften als Vergleichsgruppen stand [23].

Dennoch konnten Untersuchungen zeigen, dass Ätzen mit Piranhasäure (in Kombination mit Korundstrahlen) zu einer Steigerung der Verbundfestigkeit von PEEK zu Befestigungszementen führte. Dieser Effekt läge zum einen an der Aufrauung durch die Piranhasäure, zum andern an einer chemischen Reaktion mit PEEK. Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure der stark oxidierenden Piranhasäure reagierten miteinander, dabei komme es zur Freisetzung atomaren Sauerstoffs, welcher den Benzolring in PEEK öffne. Die Anzahl der

funktionellen Gruppen würde somit erhöht und die Polarität und Reaktionsfreudigkeit der PEEK-Oberfläche stiegen.

Auch die Verwendung von Schwefelsäure bewirkt chemische Veränderungen der PEEK-Oberfläche, jedoch wirken sie lediglich an den Ether- und Carbonylgruppen und nicht am Benzolring des PEEK-Moleküls [105].

Bei Versuchen, PEEK mit Flusssäure (9,5%) zu ätzen, zeigte sich nur ein geringer Effekt auf die Oberflächentopographie unter dem Rasterelektronenmikroskop; signifikante Unterschiede in der Verbundfestigkeit von PEEK zu Befestigungszementen waren nicht erkennbar. Vermutet wurde, dass die Säure kein Fasernetzwerk freilegen konnte, sondern sämtliche Strukturen an der Oberfläche zerstört [102].

Neben Rauheiten durch Abstrahlen und Ätzen sind Produktions- und Füllkörper-bedingte Rauheiten von PEEK zu erwähnen. Diese Rauheiten sind erwünscht, vergrößern sie ja die Oberfläche des PEEK-Substrats [27, 88, 106-108].

CAD/CAM-gefräste Werkstücke weisen durch den Herstellungsprozess feine Schleifrippen in der Oberfläche auf. Im Pressverfahren hergestellte PEEK-Restaurationen müssen ausgebettet werden, hierbei kommen in der Regel Strahlgeräte zum Einsatz, welche die Oberfläche ebenso aufrauen [106].

Auch die Beimengung von Faserwerkstoffen in PEEK wirkt sich auf die Oberflächenstruktur von PEEK aus: freiliegende Faserbestandteile erzeugen Oberflächenvergrößerung, mikromechanische Retentionsmöglichkeit wird geschaffen [38]. In einer Studie wies Fasergefülltes PEEK nach Abstrahlen mit Korund größere Rauheiten als ungefülltes PEEK auf [88].

2.4.3.2 Chemischer Verbund

Chemischer Verbund wird durch die Applikation von Adhäsivsystemen erreicht. Von herausragender Bedeutung erwies sich die chemische Zusammensetzung des Adhäsivsystems, so lieferte ein Adhäsivsystem, welches Pentaerythrittriacrylat (PETIA), Methyl-Methacrylat-Monomere (MMA) und Dimethacrylate (DMA) enthielt, beste Ergebnisse in Scher- und Zugversuch. Vermutet wurde, dass PETIA die Oberfläche von PEEK anlösen kann, MMA sie weiter aufquellen und DMA mittels ihrer beiden Methyl-Gruppen den Verbund zum Methacrylat-haltigen Verblend- oder Befestigungskunststoff vermitteln [24].

Auf 10-Methacryloyloxydecyldihydrogenphosphat-basierende Adhäsivsysteme (MDP) konnten bisher keine zufriedenstellenden Resultate liefern. Es besteht die Annahme, dass die Phosphatgruppe des bifunktionellen Moleküls keine Reaktion mit DMA oder PEEK eingehen kann [24], denn anders als bei konventionellen CoCrMo-Gerüsten sind keine Metalloxide auf der Oberfläche von PEEK vorhanden, an welche die funktionellen Gruppen der Inhaltstoffe der Metallprimer anbinden könnten [109, 110].

Auch Phosphorsäureester- und Phosphonester-Gruppen-haltige Adhäsivsysteme konnten in Untersuchungen keine überzeugenden Verbundfestigkeiten herstellen. So zeigte sich in einer Untersuchung, dass sowohl mit als auch ohne Anwendung dieses Adhäsivsystems keine Verbundfestigkeiten erzeugt wurden [22].

Eine Studie zu Scherfestigkeitsversuchen zwischen Verblendkunststoffen und PEEK von Rosentritt et al. zeigte, dass die Verwendung von Opakermassen Festigkeitswerte erhöht. Diskutiert wurde, dass die Verbindung zwischen Adhäsivsystem und Opaker besser war als jene zwischen Adhäsivsystem und dem Verblendkunststoff. In vier der fünf Gruppen mit höchster Verbundfestigkeit war eine „Zwischenschicht“ Opaker zwischen PEEK und Verblendkunststoff vorhanden [25].

Eine Studie zum Einfluss der Lichtpolymerisationsgeräte auf Verbundfestigkeiten wurde 2017 veröffentlicht. Während das Absorbtionsspektrum von Kampherchinon (468 nm) sowohl von Halogen- als auch LED-Polymerisationsgeräten abgedeckt wird, ist das von Acrylphosphinoxid (380 nm) lediglich von Halogenlampen abgedeckt. Es ist daher eine Abstimmung von Polymerisationslampen auf die enthaltenen Photoinitiatoren wichtig, um ausreichenden Konversionsgrad der Adhäsivsysteme zu erreichen. Auch der Füllkörpergehalt von TiO_2 hatte Einfluss auf Verbundfestigkeiten. Mit 20% TiO_2 gefülltes PEEK besaß höhere Zugfestigkeiten als 30% oder ungefülltes PEEK. Durch Lichtpolymerisation der Adhäsivsysteme wird eine UV-induzierte Sauerstoffradikalbildung an TiO_2 -Partikeln diskutiert; auch Wärmeabgabe von Halogenpolymerisationslampen scheint möglich [111].

2.4.3.3 Mechanisch-chemischer Verbund

Mechanisch-chemischer Verbund kombiniert die Vorteile aus mechanischen und chemischen Vorbehandlungsprinzipien. Durch Verwendung abrasiver Strahlmittel wird die Oberfläche eines Substrates aufgeraut. Neben Oberflächenvergrößerung verbessert sich die Benetzbarkeit mit Adhäsivsystemen, da eine höhere freie Oberflächenenergie als auf polierten Flächen erzeugt wird [24, 88]. In eine größere, besser benetzbare Oberfläche kann ein niedrigvisköses

Adhäsivsystem einfließen, welches nach Aushärtung mikromechanische Retention [27] und zusätzlich chemischen Verbund zu PEEK ermöglicht [21, 22, 24, 25].

Verbundfestigkeiten von verschiedenen PAEK (PEKK amorph, PEKK kristallin und Carbonfaser-gefülltes PEEK) zu anderen Kunststoffen wurden 2014 untersucht: höchste Verbundfestigkeiten der PAEK wurden durch Silikatisierung, Silanisierung und Applikation eines MMA-haltigen Adhäsivsystems erreicht [38]. Die Silikatisierung ist ein tribochemisches Verfahren, bei welchem Zufuhr von kinetischer Energie zur Bildung von chemischen Bindungen führt. In einem Vorbehandlungsschritt wird die Oberfläche mit Aluminiumoxid abgestrahlt, um sie aufzurauen. Anschließend wird mit SiO₂-beschichtetem Al₂O₃ das Substrat weiterbehandelt, lokal treten beim Aufprall hohe Temperaturen durch Energieübertragungen auf, die SiO₂-Partikel werden dabei bis zu 15µm in die behandelte Oberfläche implantiert [38, 112, 113].

Mit der SiO₂-Schicht kann der anorganische Teil des Haftvermittlers Silan, einem amphiphilen Zittermolekül mit organischem und anorganischem Rest, reagieren. An den organischen Teil können Kunststoffe auf Methacrylat-Basis anpolymerisiert werden [112].

Die Kombination aus mikromechanischer Verankerung, der entstandenen Siliziumdioxidschicht (SiO₂) und dem chemischen Verbund der Adhäsivsysteme zu dieser Schicht ergaben im Zugversuch Verbundfestigkeiten bis 26,6 MPa [38].

Zu anderen Ergebnissen kamen Untersuchungen über den Verbund von provisorischem Kunststoff zu PEEK. Auf korundgestrahlten PEEK-Oberflächen führte ein MMA-haltiges Adhäsivsystem zu signifikant besseren Verbundfestigkeiten (15,0 MPa) als silikatisierte und mit Silan/MDP behandelten Oberflächen (bis 4,3 MPa) [114], was andere Autoren in-vitro bestätigen konnten [24]. Auch ein Studienergebnis von 2016 konnte keinen Vorteil von Silikatisierung gegenüber Korundstrahlen bezüglich Scherverbundfestigkeiten von PEEK zu Dentin feststellen [104].

2.4.3.4 Plasmavorbehandlung

Plasma ist als ionisiertes Gasgemisch aus positiven und negativen Ladungen zu verstehen, welches über weite Temperatur- und Druckspannen bestehen kann. Es vermag Oberflächen zu reinigen, ätzen oder aktivieren [115].

Da PEEK äußerst hydrophobe Oberflächeneigenschaften besitzt und die Applikation von Adhäsivsystemen somit erschwert ist [18], wurden in der Vergangenheit Versuche unternommen, durch Plasma-Vorbehandlungen die Oberfläche von PEEK zu modifizieren.

Es konnte durch Plasmavorbehandlungen keine Aufrauung von PEEK-Oberflächen nachweisen, jedoch eine erhöhte Anzahl COO-Gruppen feststellen [116]. In anderen Studien wurde ebenso nach Plasmavorbehandlung die Wandlung von unpolarer zu polarer Oberfläche beobachtet. Durch Erzeugung von polaren Gruppen (OH-Gruppen, COO-Gruppen) wurde die freie Oberflächenenergie gesteigert, die PEEK-Oberfläche konnte hydrophilisiert werden, was bessere Benetzbarkeit zur Folge hatte [88, 102, 117-119].

Es ist Literatur vorhanden, welche auf einen positiven Effekt von Plasmavorbehandlung auf die Verbundfestigkeiten zu PEEK hinweist: durch Atmosphärendruckplasma konnte die freie Oberflächenenergie verbessert und damit adhäsive Eigenschaften auf PEEK signifikant gesteigert werden. Bruchbilder im Verbund verschoben sich dabei von adhäsiv nach kohäsiv [119]. Durch Plasmavorbehandlungen konnten Aufrauungen der PEEK-Oberfläche beobachtet werden. In REM-Aufnahmen zeigten sich Rillen, Risse und Ablagerungen auf PEEK, welche mikromechanischer Verankerung dienen könnten [102].

Durch Helium-Kaltplasma-Vorbehandlung stieg die Verbundfestigkeit zu PEEK signifikant, wenn einem nachfolgend applizierten Adhäsivsystem Glycin beigemischt war. Das Helium-Plasma bewirkte bei MMA/BPBG-haltigen und bei DMA/Phosphorsäureester/Phosphonester-Gruppen-haltigen Adhäsivsystemen eine signifikante Steigerung der Zugfestigkeitswerte. Thermischer Alterung konnten die Verbünde dennoch nicht standhalten [103].

Dennoch ist die Wirksamkeit der Plasmavorbehandlung kritisch zu betrachten: Kaltplasmabehandlung von korundgestrahlten PEEK konnte in einer Studie trotz unterschiedlicher Gase und Drucke keine signifikante Steigerung der Verbundfestigkeit zu selbstadhäsiven Befestigungsmaterialien bewirken [29]. Eine nachfolgende Untersuchung zur Verblendung von PEEK-Brückengerüsten konnte ebenfalls keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen Helium-Kaltplasma-Vorbehandlung und den Verbundfestigkeiten zu PEEK aufzeigen [23]. Auch eine Untersuchung zur Vorbehandlung von PMMA mit Argon-Plasma wurde 2013 durchgeführt: Ähnlich zu PEEK wurde die Oberfläche nicht aufgeraut, die freie Oberflächenenergie aber erhöht. Die Plasma-Vorbehandlung hatte dennoch einen negativen Einfluss auf den Verbund zu PMMA [120].

Im Hinblick der Biokompatibilität in der Implantologie kann Plasmavorbehandlung zu einer Verbesserung der Eigenschaften von PEEK führen. Durch Plasma-Immersions-Ionenimplantation wurde eine Steigerung der biologischen Aktivität zwischen Zellen und

Substrat sowie des antibakteriellen Effekts von PEEK erreicht, so konnte die frühe Anlagerung von *S. aureus* auf PEEK-Oberflächen gehemmt werden [121, 122].

2.5 Bekannte Verbundfestigkeiten

2.5.1 PEEK-Verblendkunststoff

Der Verbund von PEEK zu Verblendkunststoffen wurde in der Vergangenheit eingehend untersucht. Die Vorbehandlung der PEEK-Oberflächen und die Zusammensetzung der Verblendmaterialien und Adhäsivsysteme wurden dabei genauer betrachtet.

Zur Wahl der verwendeten Verblendkunststoffe liegen widersprüchliche Ergebnisse vor. So konnte einerseits kein signifikanter Unterschied der Zugfestigkeiten von unterschiedlich zusammengesetzten Verblendkunststoffen festgestellt werden [24], ein dem entgegengesetztes Ergebnis lieferten die Untersuchungen für HEMA-basierte Verblendkunststoffe. Hier waren bessere Zugverbundfestigkeiten als für UDMA/EDMA-basierte Kunststoffe zu beobachten [21]. Andere Autoren postulierten, dass unterschiedliche Verblendmaterialien Einfluss auf Verbundfestigkeiten haben. Höhere Gehalte an Füllkörpern führten zu höheren Viskositäten, die wiederum ein anderes Anfließverhalten auf aufgerauten Oberflächen bedeuten und somit auch unterschiedliche Verbundfestigkeiten zur Folge haben könnten [123].

PEEK-Gerüste können durch unterschiedliche Verfahren verblendet werden. Im CAD/CAM-Verfahren verblendete, dreigliedrige Brückengerüste zeigten höhere Bruchlastwerte ($2010 \text{ N} \pm 184 \text{ N}$, nach Thermocycling) als die im manuellen Verfahren verblendeten oder mit vorgefertigten Verblendungen hergestellten ($1008 \text{ N} \pm 372 \text{ N}$ bis $1229 \text{ N} \pm 239 \text{ N}$). Einheitlich hohe Materialgüte durch industrielle CAD/CAM-Fertigung und geringere Gefahr von Herstellungsfehlern sowie deren Fortpflanzung im Herstellungsprozess wurden als Grund für die höhere Belastbarkeit angegeben [26].

Aufrauung vor Verblendung von PEEK scheint einen positiven Effekt auf Verbundfestigkeiten zu besitzen. Neben der Benetzbarkeit scheint auch die mittlere Rauheit R_a von PEEK durch beispielsweise Ätzen oder Silikatisierung erhöht [12, 21]. Übereinstimmend wird berichtet, dass durch Korundstrahlen, Silikatisierung oder Ätzen mit 98%-iger Schwefelsäure zuverlässige Verbundfestigkeiten erzielt werden können. Die Oberfläche von PEEK wird vergrößert, in Unterschnitten ist mikromechanische Retentionsmöglichkeit geschaffen [12, 24, 25]. Neben der mechanischen Aufrauung der PEEK-Oberflächen ist die Applikation geeigneter Adhäsivsysteme von großer Bedeutung für

den Verbund. Wurde auf Adhäsivsysteme verzichtet, Phosphorsäureester- und Phosphonester-Gruppen oder Bis-GMA/HEMA enthaltende Adhäsivsysteme verwendet, stellten sich unzureichende Zugfestigkeiten zwischen PEEK und Verblendmaterial ein [22]. Auch die Verwendung MDP-haltiger Haftvermittler konnte aufgrund der Abwesenheit von Metalloxiden keinen Verbund zu PEEK vermitteln [24]. Elementarer Einfluss auf Verbundfestigkeiten liegt in der Zusammensetzung der Adhäsivsysteme. Im Einklang mehrerer Studien nennen Autoren vor allem die Anwesenheit funktioneller Methacrylate wie MMA und DMA für den Erfolg als ausschlaggebend. Die niedrigviskösen Adhäsivsysteme fließen gut in die Oberflächenrauheiten ein und ermöglichen nach Polymerisation mikromechanische Verankerung an PEEK und chemischen Verbund zum Verblendkunststoff. Ist auch der Inhaltsstoff PETIA in Haftvermittlern enthalten, wurde außerdem vermutet, dass dieser PEEK-Oberflächen anlöst, worauf hin MMA und DMA in die Oberfläche hineinquellen und so potenteren Verbund zwischen PEEK und Verblendkunststoff vermitteln [21-24, 114].

Die Verwendung eines Silan-, Phosphorsäure- und Sulfidmethacrylat-haltigem Universal-Haftvermittlers deutete in einer Studie, abhängig vom verwendeten Verblendkunststoff, auch auf Erhöhung von Verbundfestigkeiten hin [22].

Interessanterweise erhöhte die Anwendung von Opakermassen die Scherfestigkeiten zwischen PEEK und Verblendkunststoff, wobei vermutet wurde, dass die Opakermassen, verglichen zu den Verblendkunststoffen, besser mit der konditionierten PEEK-Oberfläche reagieren können. Auch eine Verschiebung der Bruchmuster von adhäsiv zu kohäsiv stützt diese These [25].

Der Einfluss thermischer Alterung auf den Verbund von PEEK zu Verblendkunststoffen ist umstritten, so gibt es Hinweise, welche sowohl auf Schwächung als auch Stärkung des Verbunds hinweisen. Zum einen können Temperaturschwankungen Spannungen und damit Schwächung an der Verbundfläche bewirken, zum anderen ist durch wärme-bedingte Nachpolymerisation der Adhäsivsysteme eine Festigungssteigerung denkbar [22, 23, 124].

2.5.2 PEEK-Befestigungsmaterialien

Um festsitzenden Zahnersatz aus Polyetheretherketon klinisch erfolgreich einzusetzen, ist ein dauerhafter Verbund zwischen Befestigungsmaterial und der PEEK-Restauration unerlässlich [101]. Diverse Studien der Vergangenheit stellten dabei sowohl übereinstimmende als auch kontroverse Ergebnisse fest:

Die alleinige Verwendung von selbstadhäsiven Befestigungszementen oder die Kombination mit MDP-hatigen Primern scheint ohne Konditionierung der PEEK-Oberfläche signifikant geringere Verbundfestigkeiten als konventionelle Kunststoffbefestigungsmaterialien zu erzeugen. Die darin enthaltenen Säuren und Haftvermittler vermögen es nicht, PEEK aufzurauen oder einen chemischen Verbund herzustellen [27-29, 101, 102, 105].

Damit ist die vorherige Aufrauung der PEEK-Oberflächen, ähnlich zum Verbund zu Verblendkunststoffen, von großer Bedeutung. 98%-ige Schwefelsäure und Korundstrahlen stellten sich dabei als die effektivsten Methoden heraus [27, 28, 101, 102, 105]. Durch freiliegende Füllstoffe, wie Glasfasern, entstehen Oberflächenrauheiten, welche Verbundfestigkeiten positiv beeinflussen [38]. Auch tribochemische Vorbehandlungen zeigten in Kombination von Silan-haltigen Haftvermittlern zuverlässige Verbundfestigkeiten [38]. Wurde nach Silikatisierung mit Piranhasäure geätzt, so konnte keine Steigerung der Verbundfestigkeiten beobachtet werden, da eine Entfernung der SiO₂-Partikel vermutet wurde [105]. Zur Plasma-Vorbehandlung liegen unterschiedliche Ergebnisse vor: während nach Ätzen mit 98%-iger Schwefelsäure durch Argon-Plasma Verbundfestigkeiten signifikant erhöhen werden konnten, wies in einer Studie 2014 Kaltplasmavorbehandlung von 20 Sekunden bei 200 kPa keinen positiven Effekt auf [29, 102].

Analog zum Verbund zu Verblendmaterialien nimmt die Applikation von Adhäsivsystemen einen sehr hohen Stellenwert ein. So zeigte sich in Studien, dass Kontrollgruppen ohne Adhäsivsystem keine oder signifikant schlechtere Verbundfestigkeiten aufwiesen [27, 38, 87, 101]. Vielversprechend erscheinen, aus denselben Gründen wie beim Verbund zu Verblendkunststoffen, MMA-, DMA- und PETIA-haltige Adhäsivsysteme. Nach vorheriger Säureätzung mit Schwefel- oder Piranhasäure zeigten sogar Bis-GMA/TEGDMA-haltige Adhäsivsysteme hohe Verbundfestigkeiten [27, 29, 38, 101, 105]. Geringe bis keine Verbundfestigkeiten hingegen erzeugen Adhäsivsysteme auf Basis von Dimethacrylat mit Phosphorsäureester- und Phosphonester-Gruppen [29, 101]. Vermutet wird, dass aufgrund der an das Dimethacrylat gekoppelten Phosphonsäure-Verbindungen eine funktionelle Gruppe des bifunktionellen Moleküls besetzt ist, welche nicht weiter mit PEEK reagieren kann [101].

2.5.3 PEEK-PMMA

Teilprothesengerüste aus PEEK kommen seit einiger Zeit vermehrt zu klinischem Einsatz [10, 15-17, 20, 77, 125]. Im sichtbaren Bereich muss der opak-gräuliche Werkstoff verblendet werden, um ein ästhetisches Ergebnis im Bereich der Zahnhartsubstanz und der angrenzenden Weichgewebe zu erreichen [12, 21-23]. Die Verbundfestigkeit von PEEK zu Verblendkunststoffen und Befestigungsmaterialien war schon Gegenstand zahlreicher Studien. Hierbei wurde ersichtlich, dass eine Aufrauung der PEEK-Oberfläche und nachfolgende Konditionierung mit einem MMA/DMA-haltigem Adhäsivsystem zuverlässige Verbundfestigkeiten erzeugen können [21-29, 38, 87, 96, 101, 102, 105, 114]. Literatur über Verbundfestigkeiten von PEEK zu PMMA-Prothesenkunststoff ist jedoch noch rar. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt sind keine Untersuchungen zur Verbundfestigkeit von PEEK zu zahnmedizinischen Prothesenbasiskunststoff PMMA bekannt.

2.6 Prüfmethode zur Messung der Verbundfestigkeit

2.6.1 Scherversuch

Scherversuche sind ein verbreitetes Verfahren zur Verbundfestigkeitsprüfung von Dentalmaterialien [126]. Der zu untersuchende Werkstoff wird durch eine Halterung fixiert und ein Prüfstempel schert vertikal unter definiertem Vorschub die Probe in Form eines Zylinders oder Rundstabes ab. Die Maximalkraft, bei welcher der Verbund versagt, wird dokumentiert und durch den Wert der Verbundfläche dividiert. Die erhaltene Scherfestigkeit wird in Megapascal (MPa, N/mm^2) angegeben [124, 127].

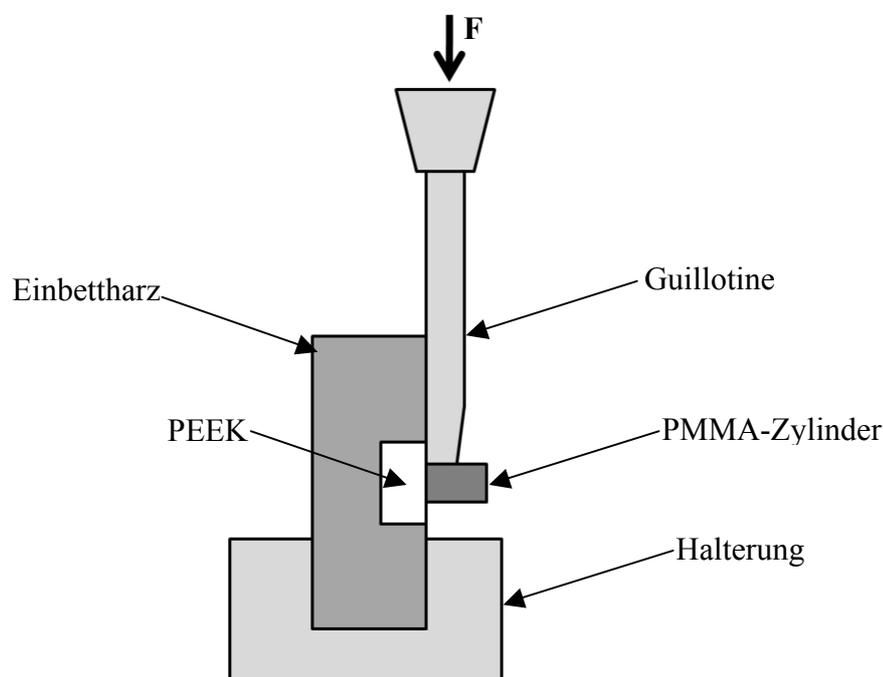


Abb. 4: schematische Darstellung des durchgeführten Scherversuchs

Scherversuche können in Makro- und Mikroversuche eingeteilt werden. Beträgt die Verbundfläche maximal 1 mm^2 , handelt es sich um Mikroversuche, bei größeren Flächen um Makroversuche [126, 128]. Diese haben den Vorteil des einfacheren Versuchsaufbaus [129, 130], als nachteilig erweisen sich fehlende standardisierten Prüfparameter, welche die Messwerte stark streuen lassen und Vergleichbarkeit mit anderen Studien erschweren [131, 132]. Aufgrund der größeren Verbundfläche können mehr Defekte oder Inhomogenitäten auftreten als auf kleineren Verbundflächen, was die niedrigeren Messwerte von Makroversuchen erklären kann [129, 130]. Auch Vorschubgeschwindigkeit, Aufbau der Abschervorrichtung (Drahtschlinge, Stempel) und die E-Moduln beeinflussen die

Messergebnisse signifikant. Je steifer ein Kunststoff, desto höhere Maximalkräfte sind messbar [126, 132]. Die Spannung im abzuscherenden Kunststoff ist im Scherversuch ungleich verteilt: so ist sie am Kraftansatzpunkt des Stempels am größten [127], wo eine Druckspannung auf die Probe wirkt; gegenüber gelegen wirkt Zugspannung. Aufgrund dieser Problematik werden Mikroversuche durchgeführt, bei welchen Spannungen durch Herstellung oder durch Beschädigungen im Prüfkörper geringer auszufallen scheinen [132]. Dennoch sind Mikroscherversuche weniger verbreitet [126, 129], sie sind komplexer in der Herstellung und neigen zu schnellerer Austrocknung oder Beschädigung [129, 133].

2.6.2 Zugversuch

Im Zugversuch wird ein Prüfkörper in einer Halterung fixiert und die davon abzuziehende Probe durch eine Vorrichtung gefasst. Unter definiertem Vorschub wird bis zum Versagen des Verbunds in Richtung der Zugachse Kraft ausgeübt, welche protokolliert und durch die Größe der Verbundfläche dividiert wird. Der Quotient beschreibt die Zugfestigkeit (MPa, N/mm²).

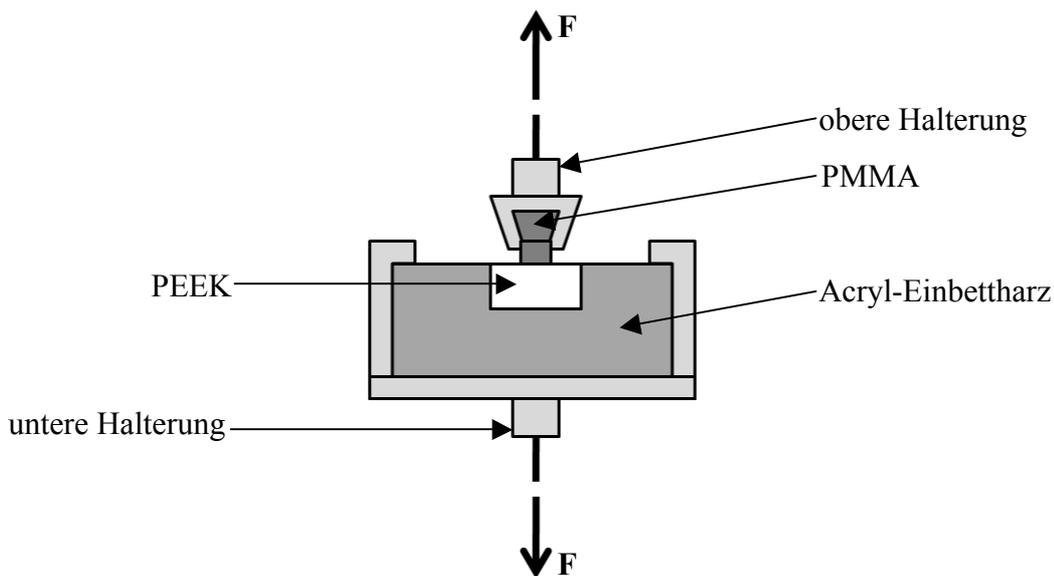


Abb. 5: schematische Darstellung eines Zugversuchs am Beispiel PEEK-PMMA

Anders als im Scherversuch setzt die Kraft über die Fläche gleichmäßiger an, was Inhomogenitäten der Spannungsverteilung verringert. Daraus folgt, dass Scher- und Zugversuche im Hinblick ihrer Messergebnisse schwer miteinander vergleichbar sind [130, 134]. Vorteil der Makrozugversuche ist der einfache und günstige Versuchsaufbau [126], problematisch, wie bei Scherversuchen, breite Streuung der Messwerte. Das ist neben den

nicht einheitlichen genormten Versuchsapparaturen auch Herstellungsfehlern und der Häufung von Kohäsiv- und Spontanversagern geschuldet [127, 129, 130, 135, 136]. Kohäsives Versagen, welches vor allem bei spröden Werkstoffen auftritt, erlaubt keine Auskunft über den adhäsiven Verbund [136, 137], vielmehr über die Festigkeit des untersuchten Werkstoffes selbst [133].

Daher kann auf Mikroversuche zurückgegriffen werden, wobei die Verbundfläche auf unter 1 mm² reduziert ist [128], hierbei sinkt die Gefahr von Herstellungsfehlern pro Fläche [129, 130, 133]. Mikrozugversuche besitzen Vorteile wie homogene Spannungsverteilung, Berücksichtigung regionaler Unterschiede von Oberflächen und platzökonomischer Nutzung der Prüfkörper [126-129]. Die Erfassung von Verbundfestigkeiten unter 5 MPa ist allerdings erschwert, ebenso gestaltet sich der Versuchsaufbau diffiziler sowie techniksensitiver; die Anfälligkeit auf Beschädigungen ist erhöht [126, 127, 129, 137].

Wie zuvor erwähnt, kann in Zug- und in Scherversuchen beobachtet werden, dass Mikroversuche höhere Messwerte liefern als Makroversuche. Als Grund hierfür wird die generell gleichmäßigere Spannungsverteilung und weniger herstellungsbedingte Fehler in Prüfkörpern vermutet [128, 136].

2.6.3 Kronenabzugsversuch

Scher- und Zugversuche sind nur eingeschränkt auf das klinische Verhalten von Verbundfestigkeiten übertragbar. Zur Annäherung an klinische Bedingungen der Mundhöhle werden seit den 1970er-Jahren Kronenabzugsversuche durchgeführt [138], Geometrien präparierter Zahnstümpfe werden im Gegensatz zu Zug- oder Scherversuchen hierbei mit berücksichtigt [138]. Präparierter Zahnstumpf und Krone werden in Halterungen fixiert, die Krone mit einem Befestigungsmaterial auf dem Stumpf befestigt. Zur Simulation der Dezentrierung wird sie axial bei definiertem Vorschub entgegen der Eingliederungsrichtung abgezogen. Selbstzentrierende Schrauben an der oberen Halterung verhindern Verklemmungen der Prüfkörper während des Versuchs. Die Kraft, bei welcher der Verbund

versagt, wird durch die Größe der Stumpfoberfläche geteilt (Kraft/Fläche = $\text{N}/\text{mm}^2 = \text{MPa}$).

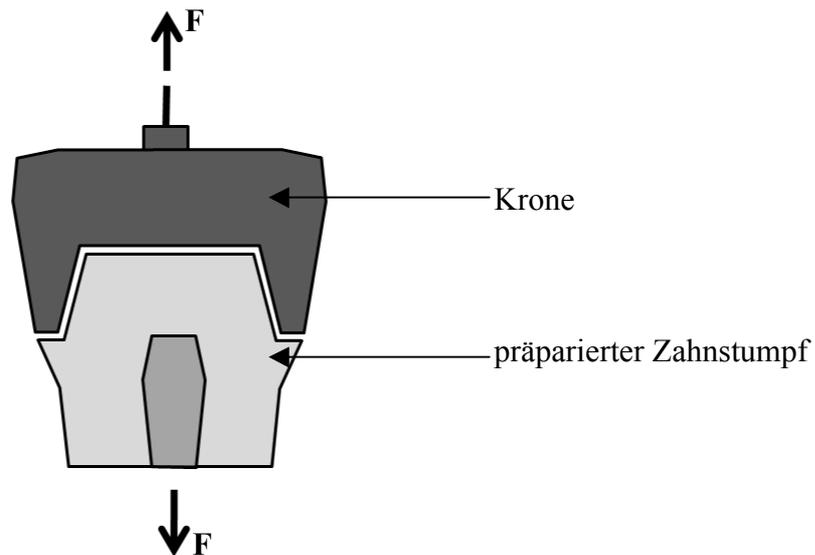


Abb. 6: schematische Darstellung Kronenabzugsversuch

Zuvor kann der Verbund diversen Alterungsprozessen unterzogen werden. Ein kleiner Konvergenzwinkel, große Stumpfhöhe, -oberfläche und -rauheit beeinflussen die Retentionskraft positiv [138]. Dennoch lassen sich mit Kronenabzugsversuchen in-vivo-Bedingungen niemals vollständig simulieren, so variieren Präparationswinkel und Stumpfhöhe durch unterschiedliche Präparationsverhältnisse in-vivo und in-vitro (Compliance des Patienten, Sichtverhältnisse). Auch künstliche Alterungsmethoden können die Verhältnisse der Mundhöhle nur bedingt imitieren [101, 138-140].

2.7 Alterungsmethoden

2.7.1 Thermische Alterung

Nahrungsaufnahme und Atmung bewirken Temperaturschwankungen der Mundhöhle, welche natürliche Gewebe und Dentalmaterialien erhöhten Belastungen aussetzen [141-143]. Um thermische Wechselbelastungen zu simulieren, kann Alterung in Form von Thermolastwechsel durchgeführt werden [22]. Proben werden durch unterschiedlich temperierte Tauchbäder (beispielsweise 5°C und 55°C) definierter Verweildauer über eine festgelegte Anzahl von Zyklen thermischer Belastung ausgesetzt. Anschließend besteht die Möglichkeit, Verbundfestigkeitsuntersuchungen durchzuführen [22, 24-26, 101]. Die Ausdehnungen und Kontraktionen führen zu Spannungen im Kunststoff, welche zur Schwächung oder Versagen des Verbunds führen können. Die aktuelle Studienlage scheint

dies zu bestätigen, so zeigten sich nach Thermocycling signifikant niedrigere Festigkeitswerte in Zugversuchen [22, 144]. Dennoch ist ein rein negativer Einfluss umstritten, so ergaben andere Studien erhöhte Festigkeitswerte im Scherversuch, was durch wärmebedingte Nachpolymerisation erklärt werden könnte [25, 124].

2.7.2 Mechanische Alterung

Mechanische Alterung kann durch Kausimulatoren simuliert werden. Die Prüfkörper sind in Halterungen fixiert und werden mit definierter Kraft über eine festgelegte Anzahl Zyklen durch Antagonisten belastet. Diese können zum Beispiel aus humanen Zähnen, Keramiken oder Metalllegierungen bestehen. Um Lateralbewegungen des Unterkiefers beim Kauvorgang nachzuempfinden, besteht die Möglichkeit, Seitwärtsbewegungen zuzuschalten. So werden effektiv höhere Kräfte ausgeübt als bei rein statischer Okklusion [145]. Damit wirken sich die Scherbewegungen auch auf den Verschleiß signifikant aus, wie in eine Studie zu festsitzendem Zahnersatz aus PEEK oder PMMA beobachtet wurde. Um zusätzlich thermischen Stress zu imitieren, können die Prüfkörper Thermolastwechsel unterzogen werden, indem den Prüfkammern unterschiedlich temperiertes Wasser zugeleitet wird [56].

2.7.3 Lagerungsmedien

Um Alterungsprozesse durch Flüssigkeiten nachzuempfinden, werden Proben in Lagerungsmedien eingelagert. Hier wird ihre Beständigkeit gegenüber Hydrolyse, Wasserabsorption, mechanischen und chemischen Reizen oder Verfärbung untersucht. Medien können beispielsweise demineralisiertes Wasser, Speichel, Desinfektionsmittel, NaCl-Lösungen oder pigmentreiche Speisen und Getränke (Kaffee, schwarzer Tee, Rotwein, Curry) sein. Zeiträume der Lagerung variieren von Stunden bis zu Monaten bei unterschiedlichen Temperaturen [65, 66, 146-151].

Verbreitet ist die Lagerung in demineralisiertem Wasser bei 37°C. Schon hierdurch kann Verringerung von Verbundfestigkeiten, des E-Moduls oder der Biegefestigkeit von Polymeren beobachtet werden. Die Lagerungsdauer hat dabei einen signifikanten Einfluss auf diese Parameter, als Ursachen werden Wasseraufnahme und Hydrolyseprozesse vermutet [21, 146, 152, 153]. Desinfektionsmittel oder NaOCl beeinflussen in einer Untersuchung die Oberflächenhärte von Heißpolymerisaten signifikant negativ im Vergleich zur Lagerung in destilliertem Wasser [148].

Lagerung in Speichel kann sowohl in natürlichem als auch künstlich hergestelltem Speichel erfolgen. Der Einfluss auf die Löslichkeit von Polymeren war in einer Studie in natürlichem Speichel größer als in synthetisch hergestelltem, was durch die Zusammensetzung aus organischen und anorganischen Bestandteilen erklärt wurde [65].

Verfärbungen sind signifikant am größten nach Lagerung in Curry-Lösungen, gefolgt von Lagerung in Rotwein. Destilliertes Wasser führt zu signifikant niedrigstem Verfärbungsverhalten [66].

3 Ziel der Dissertation

Zuverlässige Verbundfestigkeiten zwischen Gerüst- und Verblendmaterialien sind für den klinischen Erfolg von Teilprothesen ausschlaggebend.

Ziel dieser Studie war, den Einfluss des Korundstrahlens und verschiedener Adhäsivsysteme auf Verbundfestigkeiten eines PEEK-Gerüstmaterials zu PMMA-basierten Prothesenkunststoff zu untersuchen. Ermittelt wurde die Verbundfestigkeit, vor und nach thermischer Alterung, im Scherversuch. Desweiteren wurde eruiert, welche Art des Verbundversagens vorlag (adhäsiv, köhasiv in PEEK, kohäsiv in PMMA, gemischt köhäsiv in PEEK und PMMA).

Die Nullhypothese lautete: die Parameter des Korundstrahlens (110 und 50 μm Partikelgröße, 2 und 4 bar Druck), die Wahl des Adhäsivsystems (visio.link, Scotchbond Universal, dialog Bonding Fluid) und 10 000 Zyklen Thermocycling führen lediglich zu nicht signifikanten Unterschieden der Scherfestigkeiten, verglichen zu unvorbehandelten Kontrollgruppen.

Außerdem hätten Partikelgröße und Druck des Korundstrahlens keinen signifikanten Einfluss auf SFE und R_a .

4 Material und Methode

4.1 Material

Für die Abscherversuche wurden 800 Prüfkörper hergestellt, weitere 50 Stück für die Messung von SFE und R_a sowie 10 Stück für REM-Aufnahmen. Die Systematik der Prüfkörperherstellung ist in Abbildung 9 dargestellt, eine Auflistung der verwendeten Materialien kann Tabelle 1 entnommen werden.

Abhängig von Partikelgröße und Druck der abrasiven Vorbehandlung wurden die Prüfkörper (N=800) in 5 Untergruppen (n=160) unterteilt:

| | | |
|--|---------|-------|
| Al ₂ O ₃ 110 µm, 2 bar | (n=160) | 110_2 |
| Al ₂ O ₃ 110 µm, 4 bar | (n=160) | 110_4 |
| Al ₂ O ₃ 50 µm, 2 bar | (n=160) | 50_2 |
| Al ₂ O ₃ 50 µm, 4 bar | (n=160) | 50_4 |
| kein Al ₂ O ₃ | (n=160) | none |

Jede Untergruppe konnte je nach angewandten Adhäsivsystem in weitere vier Untergruppen (n=40) unterteilt werden:

| | | |
|---|--------|------|
| visio.link (bredent) | (n=40) | VL |
| Scotchbond™ Universal (3M) | (n=40) | SB |
| dialog Bonding Fluid (Mani Schütz Dental) | (n=40) | BF |
| kein Adhäsivsystem | (n=40) | none |

Diese Gruppen wurden zur Hälfte 10 000 Zyklen Thermolastwechsler unterzogen. Daraus ergaben sich insgesamt 40 Endgruppen, innerhalb welcher alle Prüfkörper die identische Vorbehandlung hatten (n=20):

| | | |
|--|--------|----|
| kein Thermolastwechsel | (n=20) | i |
| 10 000 Zyklen Thermolastwechsel 5°C / 55°C | (n=20) | tc |

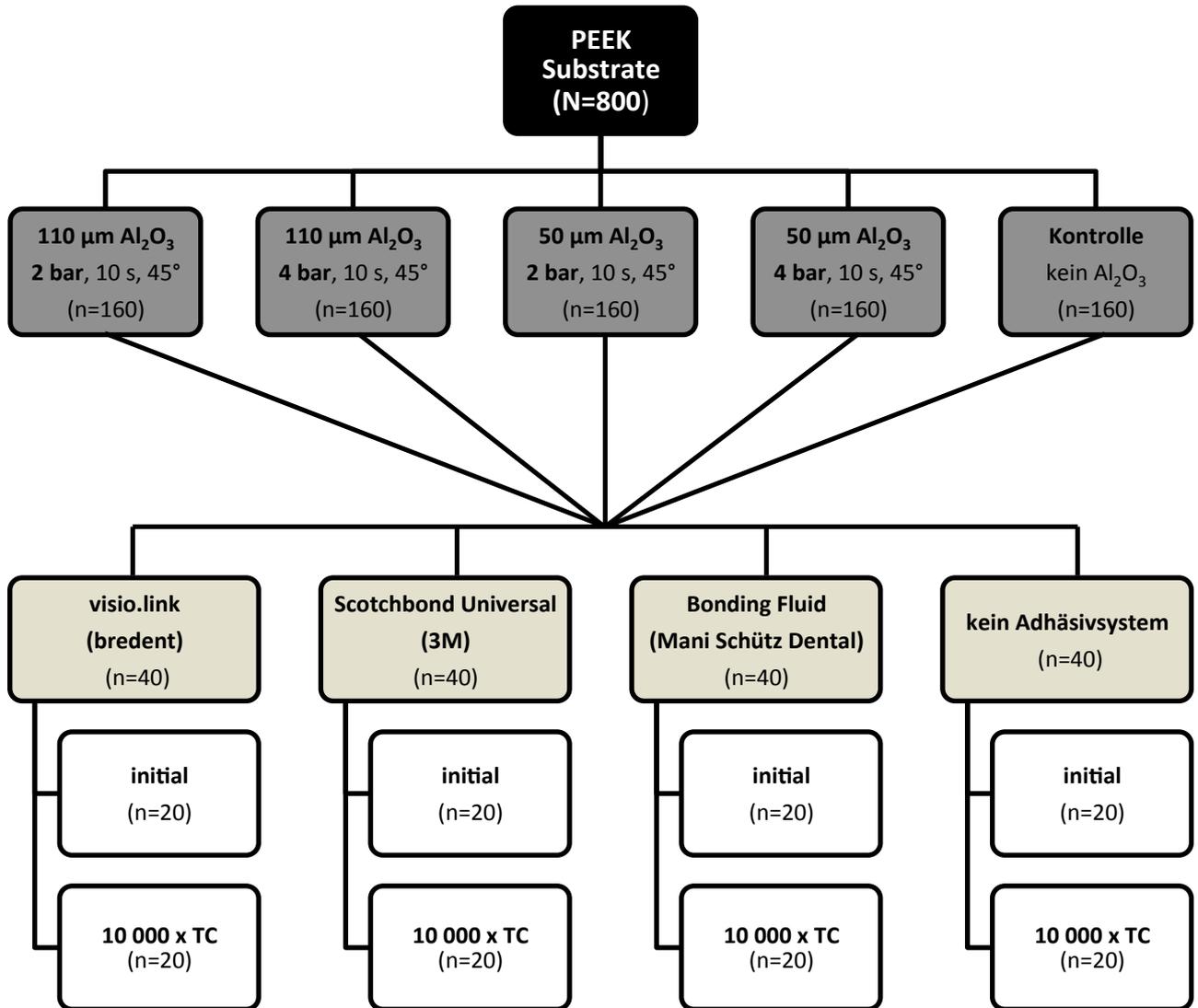


Abb. 7: Schematische Darstellung der Prüfkörperherstellung

Tab. 1: Zusammensetzung und Lot-Nr. der verwendeten Materialien

| Material | Produktname | Hersteller | Lot-Nr. | Zusammensetzung |
|----------------------|--------------------------|--|------------------|--|
| PEEK | Dentokeep PEEK Disc | nt-trading | 11DK14001 | PEEK, 20% TiO ₂ Füllkörper |
| Diamant-Trennscheibe | 6924.104.220 | Brasseler GmbH & Co KG | | |
| Einbettharz | Scandquick A | Scan-Dia Hans P. Tempelmann GmbH Co&KG | 634125 | Dicyclohexylphthalat, Dibenzoylperoxid, Methylmethacrylat |
| | Scandquick B | Scan-Dia Hans P. Tempelmann GmbH Co&KG | 512125 613125 | Benzylmethacrylat, Methylmethacrylat, Ethylendimethacrylat, N,N-Dimethyl-p-toluidin, Methacrylsäure, 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-p-kresol |
| Schleifpapier | SiC Foil | Struers | OG4 OC1 | |
| Aluminiumoxid | Korox 110 | Bego Bremer Goldschlägerei Wilh. Herbst GmbH & Co KG | 16347351014 | Aluminiumoxid (Al ₂ O ₃) |
| | Aluminiumoxid-Edelkorund | Orbis Dental | 20120069 | Aluminiumoxid (Al ₂ O ₃) |
| Microbrushes | Brush M | 3M Deutschland | 300385 | |
| | Orbi-Tips | Orbis Dental | Art.-Nr.: 188767 | |
| Adhäsivsysteme | visio.link | Bredent GmbH & Co KG | 114784 | Methylmethacrylat; Propensäure, Reaktionsprodukte mit Pentaerythrit; Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphinoxid, MMA, DMA, PETIA |
| | Scotchbond Universal™ | 3M Deutschland | 521215 | MDP Phosphat Monomer, Dimethacrylat-Kunststoffe, HEMA, Vitrebond™ Copolymer, Füller, Ethanol, Wasser, Initiatoren, Silan |
| | Dialog Bonding Fluid | Mani Schütz Dental GmbH | 2015001393 | Methylmethacrylat, Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphinoxid, Urethandimethacrylat, Initiatoren, Stabilisatoren |

| | | | | |
|-----------------------------|-------------------|---------------------------------|--------------------------|---|
| Prothesenkunststoff | Futura Jet | Mani Schütz Dental GmbH | 2015003113 2015002389 | Polymethylmethacrylat (PMMA) |
| PMMA-Hülsen | Sonderanfertigung | SD Mechatronik | | Polymethylmethacrylat (PMMA) |
| Demineralisiertes Wasser | | LMU München | | H ₂ O |
| Diiodomethan | Diiodomethan | Sigma-Aldrich Chemie GmbH | STBC4546V | 99% Diiodomethan (CH ₂ I ₂), Kupfer |

MDP = 10-Methacryloyloxydecyldihydrogenphosphat;
 PMMA = Polymethylmethacrylat;
 HEMA = 2-Hydroxyethylmethacrylat;
 DMA = Dimethacrylat;
 MMA = Methylmethacrylat

4.2 Methode

4.2.1 Herstellung der Prüfkörper



Abb. 8 Dentokeep PEEK Disc, nt-trading

800 Prüfkörper der Dimension 8x8x6 mm wurden mit einer diamantierten Trennscheibe (6924.104.220; Gebr. Brasseler GmbH & Co KG, Lemgo) aus Dentokeep PEEK Discs (nt-trading; Karlsruhe) herausgetrennt.

Nach Säuberung der Schnittkanten folgte die Einbettung in selbsthärtendem Acrylharz (ScandiQuick; Scan-Dia Hans P. Tempelmann GmbH & Co KG, Hagen). Nach 6 min Aushärtung wurden sie den Einbettformen entnommen und unter Kühlung von demineralisiertem Wasser schrittweise, bei 25 N Anpressdruck über 30 s, rotierend von P500 auf P1200 poliert (Tegramin T-20; Struers, Ballerup, Dänemark). Hierzu kam SiC-Papier der Firma Struers zum Einsatz. Zu den 800 Prüfkörpern wurden zusätzlich weitere 50 Stück für die Messung von SFE und R_a sowie weitere 10 Stück für REM-Aufnahmen hergestellt.

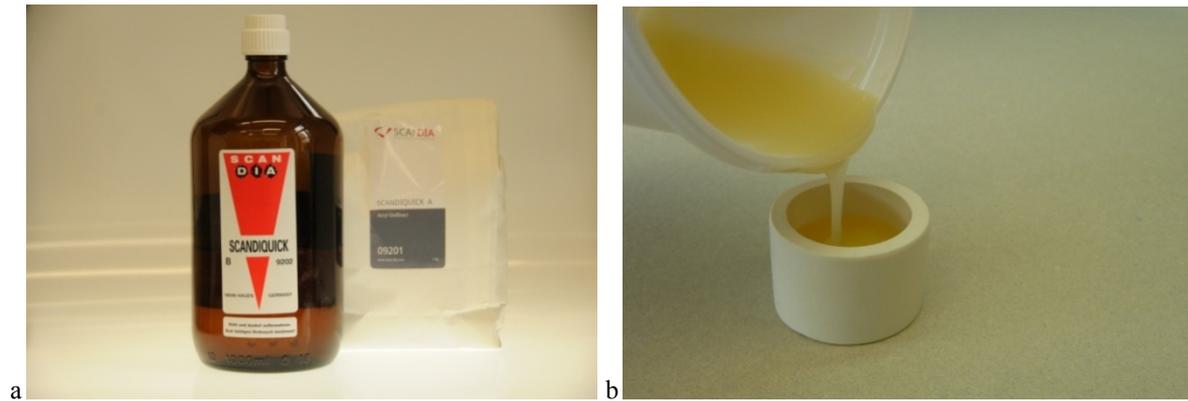


Abb. 9: a) Scandquick-Komponenten
b) Einbettungsvorgang

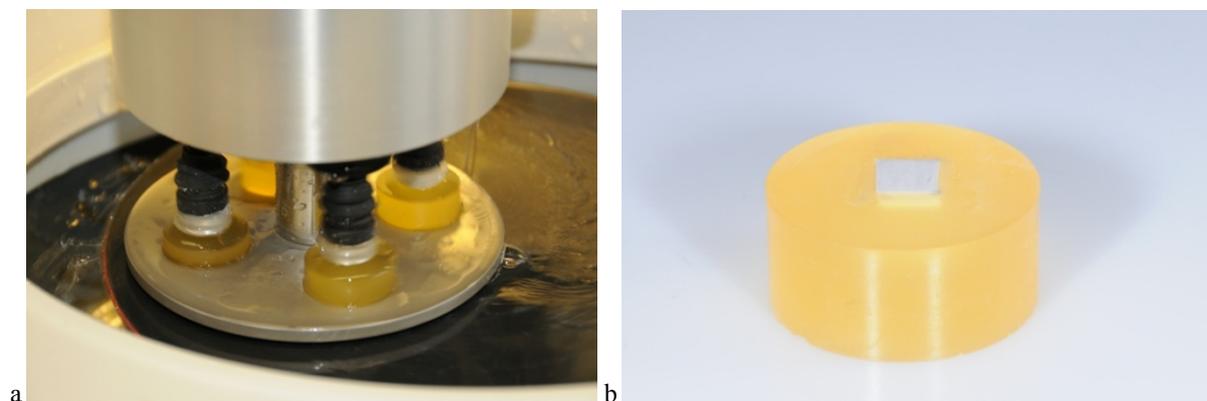


Abb. 10: a) polieren der Prüfkörper
b) fertig hergestellter Prüfkörper

4.2.2 Abrasive Vorbehandlung

Die fertiggestellten Prüfkörper wurden in einem Winkel von 45°, 10 mm Abstand und einer Dauer von 10 s korundgestrahlt (basicquattro IS; Renfert, Hilzingen). Es konnte nach unterschiedlichen Vorbehandlungen mit Korund in fünf Gruppen unterschieden werden (n=160 pro Gruppe):

Gruppe 101 mit 110 μm Al_2O_3 bei 2 bar (110 Korox; Bego, Bremen),

Gruppe 102 mit 110 μm Al_2O_3 bei 4 bar (110 Korox; Bego, Bremen),

Gruppe 201 mit 50 μm Al_2O_3 bei 2 bar (Aluminiumoxid-Edelkorund; Orbis Dental, Münster),

Gruppe 202 mit 50 μm Al_2O_3 bei 4 bar (Aluminiumoxid-Edelkorund; Orbis Dental, Münster).

Gruppe 303 diente zur Kontrolle und wurde nicht mit Aluminiumoxid abgestrahlt.

Zur Reinigung der Oberfläche von Korundrückständen und Staub wurden die Prüfkörper 5 Minuten in ein Ultraschallbad mit demineralisiertem Wasser gegeben (L&R, Transistor/Ultrasonic T-14; Kearny, NJ, USA). Anschließend wurden sie vorsichtig mit demineralisiertem Wasser gespült und mit ölfreier Luft 10 s trocken gepustet.

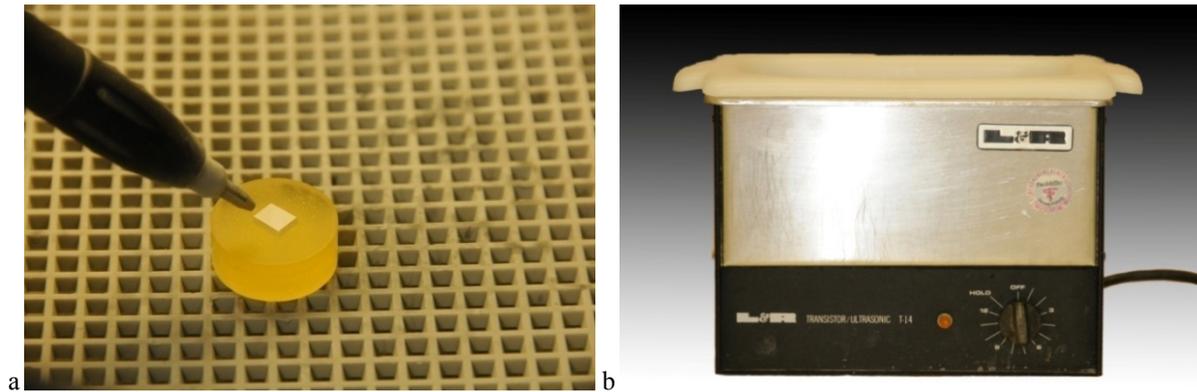


Abb. 11: a) korundstrahlen der PEEK-Oberfläche
b) Ultraschallbad

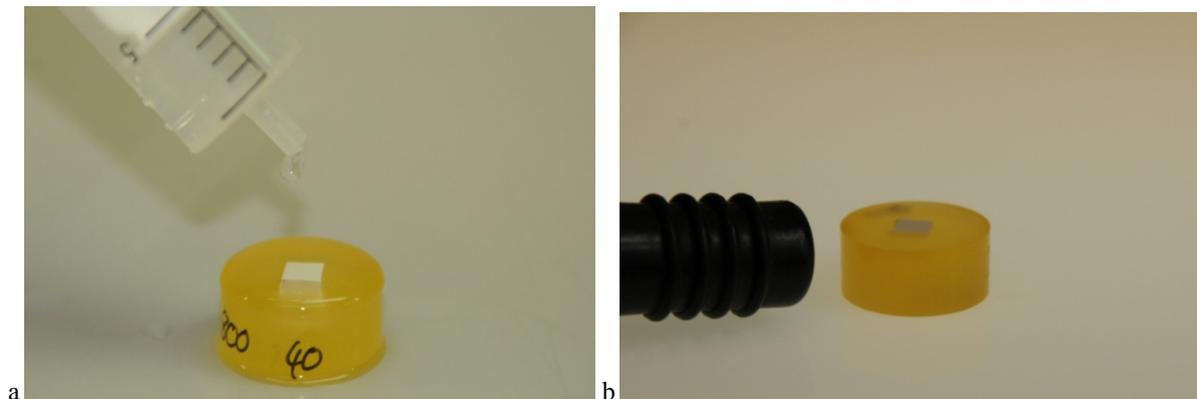


Abb. 12: a) spülen eines Prüfkörpers
b) trocknen eines Prüfkörpers

4.2.3 Applikation der Adhäsivsysteme

Jede der fünf unterschiedlich abrasiv vorbehandelten Gruppen (n=160) wurde abhängig der verwendeten Adhäsivsysteme in vier weitere Gruppen aufgeteilt (n=40):

Die erste Gruppe wurde mit visio.link (bredent; Senden) vorbehandelt. Das Adhäsivsystem wurde 15 s appliziert, anschließend 90 s bei einer Lichtintensität von 220 mW/cm² lichtgehärtet (bre.LuxPowerUnit, bredent, Senden).

Die zweite Gruppe wurde mit Scotchbond Universal (3M Deutschland; Seefeld) vorbehandelt, das Adhäsivsystem 20 s aufgetragen, 5 s mit ölfreier Luft verblasen und 10 s mit der Handlampe der bre.LuxPowerUnit lichtgehärtet.

Die dritte Gruppe wurde mittels dialog Bonding Fluid (Mani Schütz Dental; Rosbach) vorbehandelt. Hierbei wurde das Adhäsivsystem 15 s einmassiert und 90 s bei einer Lichtintensität von 220 mW/cm² lichtpolymerisiert. Die Adhäsive wurden mit Microbrushes (Brush M; 3M Deutschland, Seefeld und Orbi-Tips; Orbis Dental, Münster) appliziert.

Lichtpolymerisation erfolgte generell mit der bre.Lux Power Unit gemäß der nach Herstellerangabe geforderten Lichtintensität.

Die vierte Gruppe diente der Kontrolle und erhielt keine adhäsive Vorbehandlung.

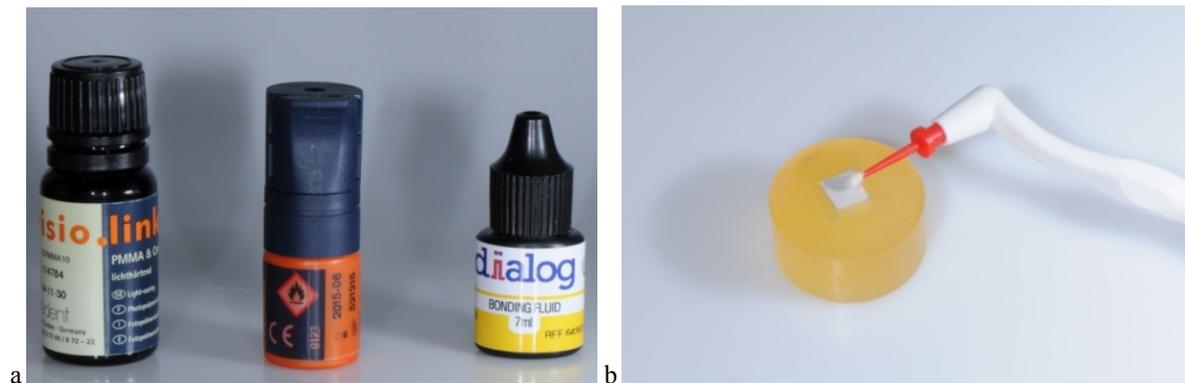


Abb. 13: a) visio.link, Scotchbond Universal und dialog Bonding Fluid (von links nach rechts)
 b) Applikation eines Adhäsivsystems mittels Microbrush

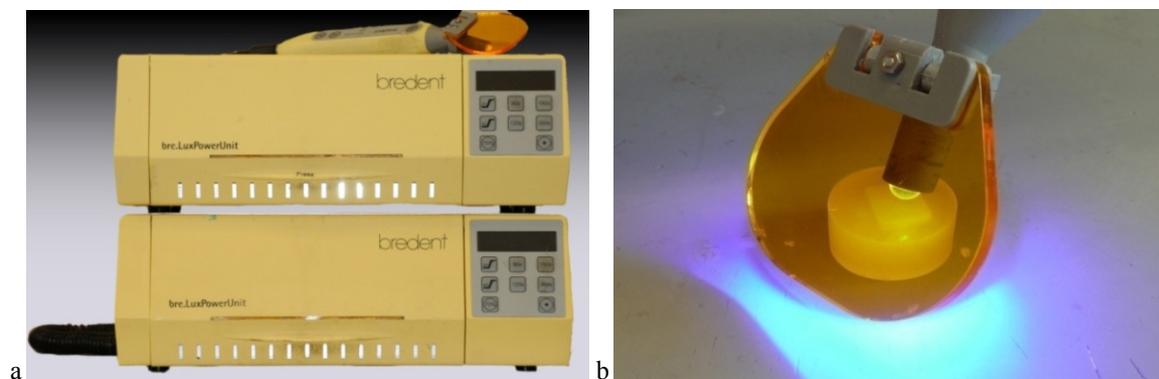


Abb. 14: a) bre.LuxPowerUnit (bredent, Senden)
 b) bre.Lux LED N Handlampe (bredent, Senden)

4.2.4 Anpolymerisation von PMMA

Unter Verwendung einer Halterungsapparatur wurde jedem Prüfkörper ein klares PMMA-Kunststoffröhrchen (SD Mechatronik; Feldkirchen-Westerham) mit einem Innendurchmesser von 2,9 mm, einem Außendurchmesser von 4,1 mm und der Höhe von 4 mm vorsichtig auf die PEEK-Oberfläche gesetzt. Die Halterung gewährleistete eine Ausrichtung des Röhrchens zur PEEK-Oberfläche im Winkel von exakt 90°.

Der PMMA-Prothesenkunststoff (FuturaJet; Mani Schütz Dental, Rosbach) wurde gemäß Herstellerangaben im Verhältnis 2 Gewichtsteile Pulver und 1 Gewichtsteil Flüssigkeit angemischt. Anschließend konnte der Kunststoffteig von oben in das aufstehende Röhrchen eingefüllt werden.

Zur Auspolymerisation wurden die Prüfkörper 15 min bei 45° C und 2 bar Druck in einen Drucktopf gegeben (Palamat®elite; Heraeus, Hanau).

Zur Nachpolymerisation des PMMA kamen die fertig hergestellten Prüfkörper 24 h in 37° C warmes, demineralisiertes Wasser in einen Inkubator (HERA cell 150; Heraeus, Hanau).

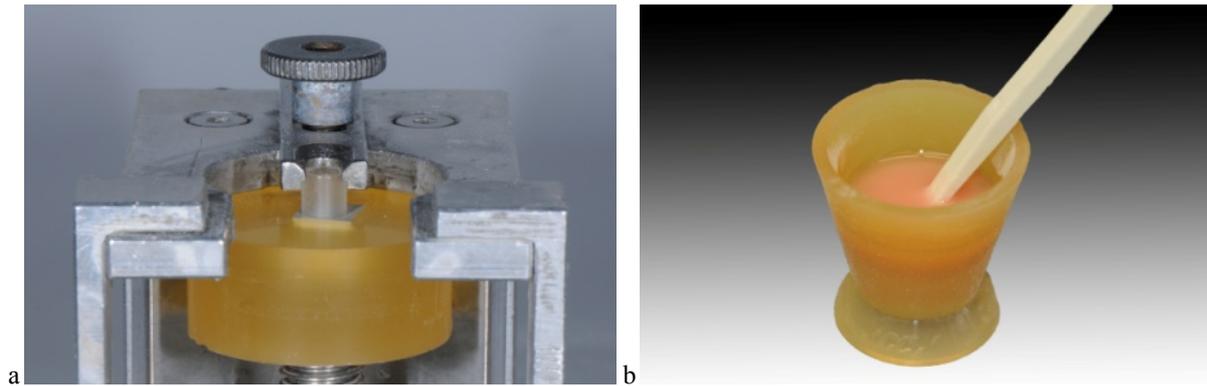


Abb. 15: a) PMMA-Röhrchen durch Halterung fixiert
b) angemischtes PMMA



Abb. 16: Drucktopf Palamat®elite (Heraeus, Hanau)

4.2.5 Thermische Alterung

Die Proben wurden zur Hälfte (n=400) Thermolastwechsel im Thermocycler (THE1100; SD Mechatronik, Feldkirchen-Westerham) unterzogen.

Sie waren 10 000 Zyklen zwischen 5° und 55° C warmen Tauchbädern mit demineralisiertem Wasser ausgesetzt (Verweildauer je 20 s). Sie befanden sich in einem Drahtkorb, welcher durch eine Hebevorrichtung abwechselnd in die Becken getaucht wurde. Ein Gitter aus Kunststoff, welches oben auf dem Korb befestigt wurde, verhinderte Schweben und unkontrollierte Bewegungen der Prüfkörper während der Tauchvorgänge.



Abb. 17: Thermocycler (SD Mechatronik, Feldkirchen-Westerham)

4.2.6 Scherfestigkeitsversuch

Unmittelbar vor dem Abscherversuch lagerten die Prüfkörper zur Entspannung 1 h bei Raumtemperatur (22°C) in demineralisiertem Wasser. Nach Überprüfung von Gängigkeit der Guillotine wurden die PEEK-Prüfkörper in die Abschervorrichtung eingespannt und kontrolliert, dass der Abscherstempel dem aufpolymerisierten PMMA-Zylinder bündig und mittig auflag. Unter Verwendung der Materialprüfmaschine Zwick 1445 (Zwick, Ulm) und dem Prüfprogramm testXpert® II (Zwick, Ulm) wurden die Abscherversuche durchgeführt. Unter Vorschub von 5 mm/min übte der Stempel der Guillotine im Winkel von 90° Kraft auf den PMMA-Zylinder aus. Die Maximalkraft, bei welcher es zur Abscherung der Probe kam, wurde erfasst. Prüfkörper, bei welchen der Verbund schon vor dem Abscherversuch versagte (im Thermocycler), erhielten den Wert 0 MPa.

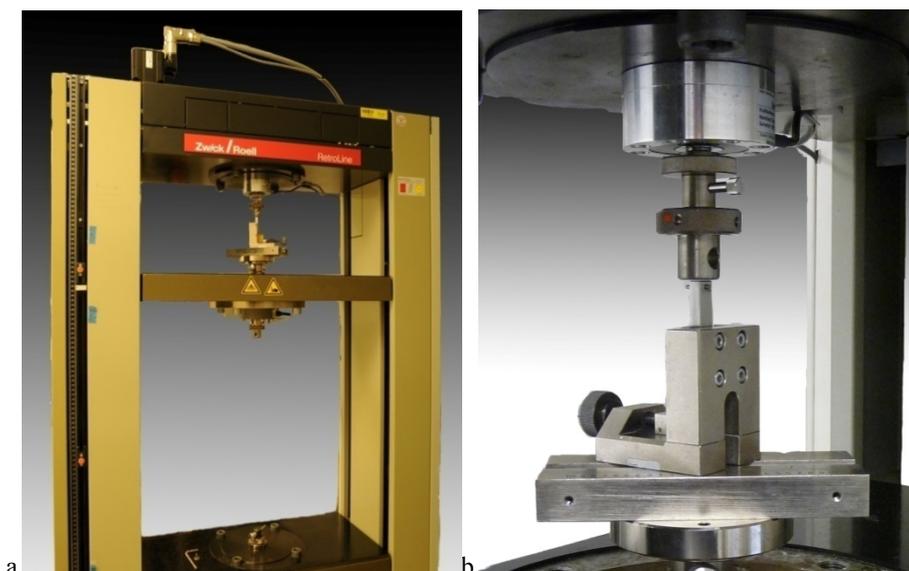


Abb. 18: a) Materialprüfmaschine Zwick 1445
b) Prüfvorgang

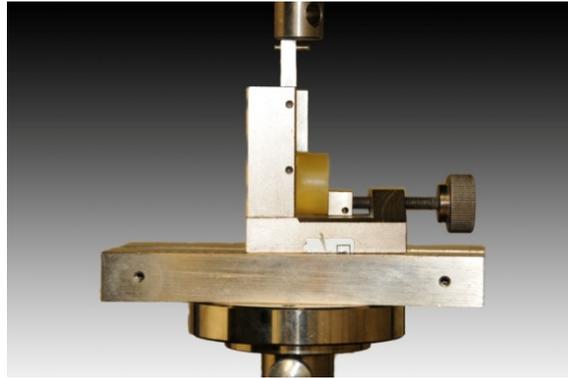


Abb. 19: Prüfungsvorgang

Bei einem Innendurchmesser des Röhrchens von 2,9 mm ergibt sich nach $S_0 = \pi r^2$ eine Kreisfläche von 6,605 mm², was der Verbundsfläche von PMMA zu PEEK entspricht. Auf diese Fläche wirkte die Maximalkraft F_m , welche zum Versagen des Verbundes führte.

Um die Scherfestigkeit zu erhalten, wurde die gemessene Kraft F_m durch die Fläche $S_0 \approx 6,605 \text{ mm}^2$ dividiert.

$$TaB = \frac{F_m}{S_0} = \frac{F_m}{\pi \cdot r^2} \approx \frac{F_m}{6,605 \text{ mm}^2} \quad [\text{MPa} = \text{N/mm}^2]$$

TaB = Scherfestigkeit

F_m = Maximalkraft

S_0 = Scherfläche

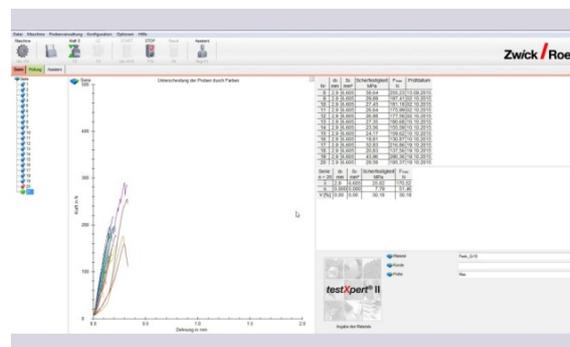


Abb. 20: TestXpert®II

4.2.7 Bruchbildanalyse

Die abgescherten Prüfkörper wurden anschließend auf die Art des Verbundversagens (adhäsiv, kohäsiv in PEEK, kohäsiv in PMMA, kohäsiv in PEEK und PMMA) lichtmikroskopisch unter 20-facher Vergrößerung (Stemi DV4; Carl Zeiss Light Microscopy, Göttingen) untersucht:

- a) Adhäsives Versagen – Bruch im Adhäsiv
- b) Kohäsives Versagen PMMA – Bruch in PMMA
- c) Kohäsives Versagen PEEK – Bruch in PEEK
- d) Kohäsives Versagen PEEK und PMMA – Bruch in PEEK und PMMA

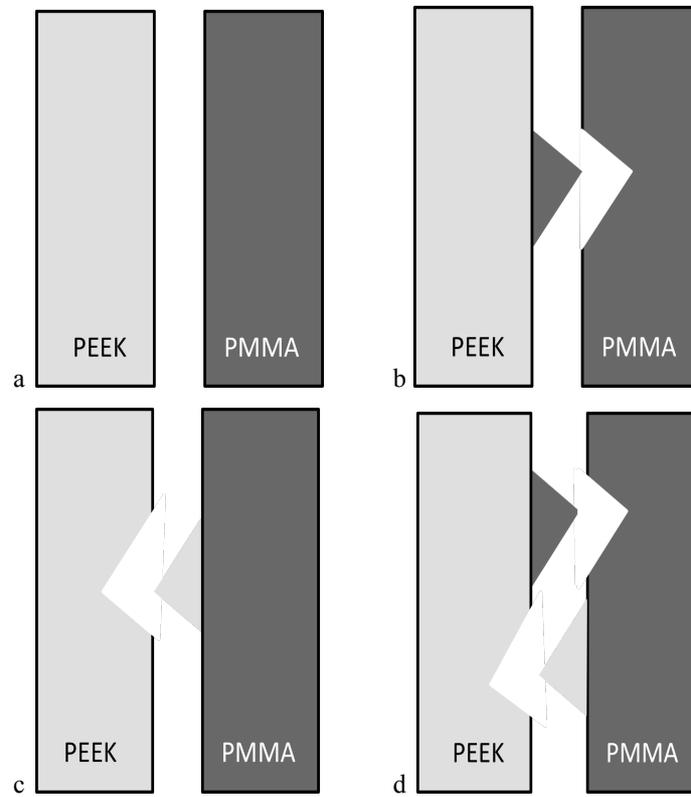


Abb. 21: mögliche Bruchbilder des Verbunds PEEK-PMMA



Abb. 22: Bruchbildanalyse unter dem Lichtmikroskop

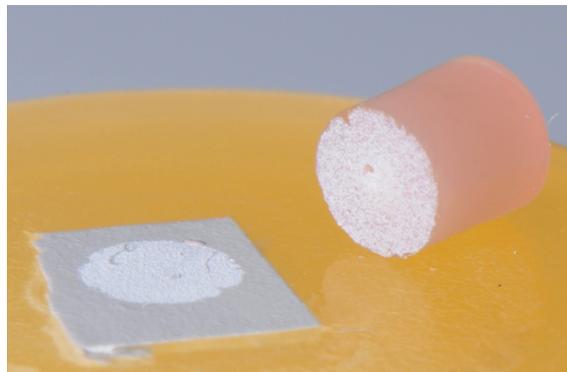


Abb. 23: abgescherter PMMA-Zylinder

4.2.8 Ermittlung SFE

Analog zu den Prüfkörpern der Scherfestigkeitsversuche wurden je 10 Prüfkörper der unterschiedlichen 5 Vorbehandlungsgruppen (101, 102, 201, 202, 303) für die Untersuchung auf die freie Oberflächenenergie hergestellt (n=50). Um Rückstände von Strahlmittel und Staub zu beseitigen, wurden die Prüfkörper in demineralisiertem Wasser (Wasserhahn LMU) 5 min im Ultraschallbad (L&R, Transistor/Ultrasonic T-14; Kearny, NJ, USA) gereinigt, mit demineralisiertem Wasser gespült und 10 Sekunden mit ölfreier Luft 10 s getrocknet.

Mit dem Kontaktwinkelmessgerät Easy Drop (Krüss GmbH; Hamburg) wurde der Kontaktwinkel von demineralisiertem Wasser (Wasserhahn LMU München) und Diiodomethan (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Schnelldorf) bei 22° C Raumtemperatur bestimmt. Zunächst wurden mit der Dosierpipette 10 µl demineralisiertes Wasser beziehungsweise 5 µl Diiodomethan auf den Prüfkörper gegeben und nach 5 s der Tropfen mit einer Spezialkamera fotografiert; der Vorgang wurde 3 Mal wiederholt.

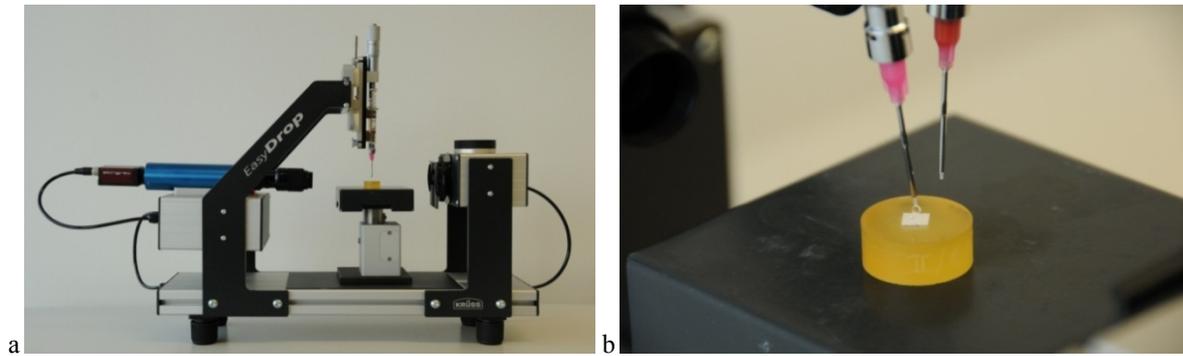


Abb. 24: Easy Drop; Krüss, a) und b)

Die fotografierten Tropfen wurden mit der Software DSA 1 (Krüss GmbH, Hamburg) vermessen, basierend auf Durchmesser und Höhe der Tropfen sowie der Ström Datenbank konnten die Kontaktwinkel zwischen Festkörper und Flüssigkeit errechnet werden. Als Berechnungsmethode hierfür wurde für demineralisiertes Wasser „Tangent-1“, für Diiodomethan „Circular“ verwendet.

Mittels der Kontaktwinkel und der Rechenmethode „Owens-Wendt-Rabel-Kaelble“ (OWRK) wurden dann SFE berechnet [97, 98]:

$$SFE_S = \cos \theta \cdot SFE_L + IFT_{LS}$$

$$IFT_{LS} = SFE_S + SFE_L - 2 \cdot \left(\sqrt{SFE_S^D \cdot SFE_L^D} + \sqrt{SFE_S^P \cdot SFE_L^P} \right) \text{ [mN/m]}$$

SFE_L = Freie Oberflächenenergie Flüssigkeit

SFE_S = Freie Oberflächenenergie Festkörper

SFE_S^D = Freie Oberflächenenergie Festkörper, disperse Komponente

SFE_L^D = Freie Oberflächenenergie Flüssigkeit, disperse Komponente

SFE_S^P = Freie Oberflächenenergie Festkörper, polare Komponente

SFE_L^P = Freie Oberflächenenergie Flüssigkeit, polare Komponente

IFT_{LS} = Grenzflächenenergie

θ = Kontaktwinkel

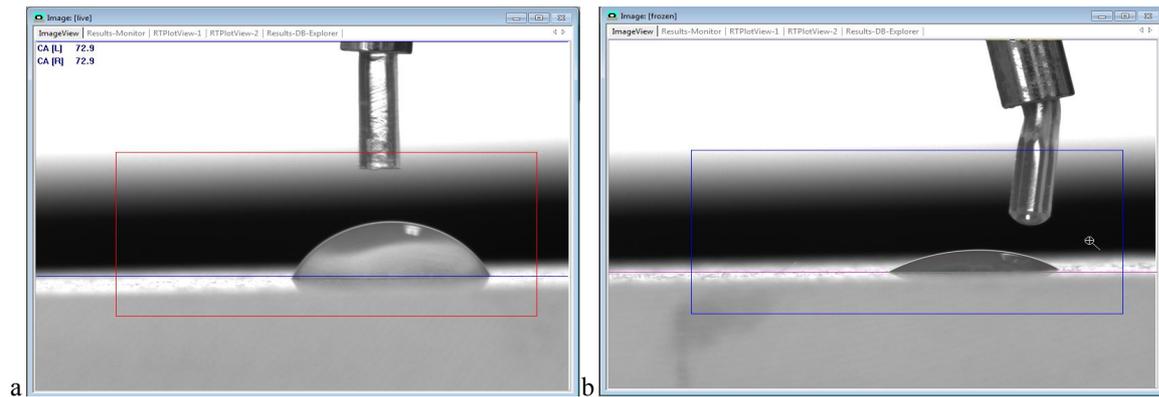


Abb. 25: Unterschiedliche Kontaktwinkel von Wasser a) und Diiodomethan b) auf PEEK-Oberfläche

4.2.9 Ermittlung R_a

Im Tastschnittverfahren führte das Oberflächenmessgerät MarSurf M 400 + SD26 (Mahr GmbH; Göttingen) 6 Messvorgänge pro Prüfkörper durch, 3 horizontal und 3 vertikal, um 90° versetzt. Die Messbahnen hatten eine Länge von 6 mm und einen Abstand von 1 mm zueinander. Der Durchmesser der diamantierten Messnadel betrug $2 \mu\text{m}$, die Messkraft $0,7 \text{ mN}$. Nach jedem Messvorgang wurde der Mittenrauwert R_a abgelesen und dokumentiert.

Die Mittelwerte der ersten 3 und der zweiten 3 Messungen wurden erneut gemittelt, um das Gesamtmittel der Rauheit R_a eines Prüfkörpers zu erhalten.

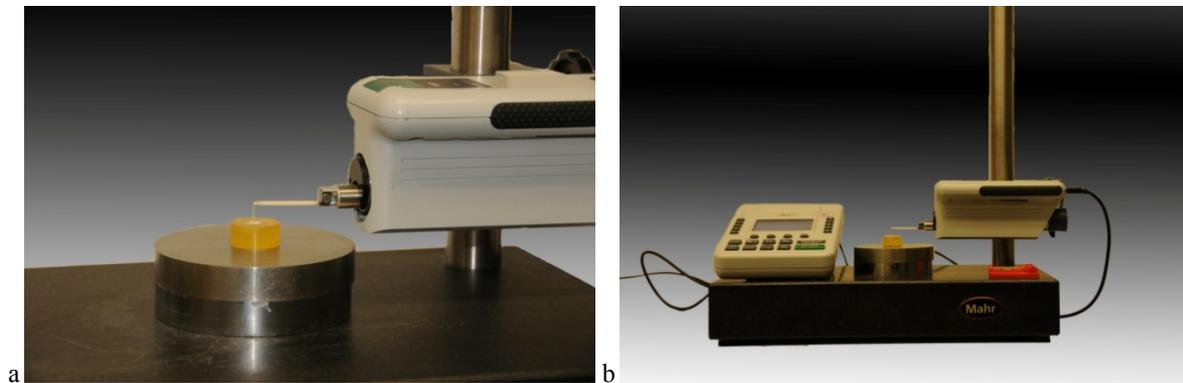


Abb. 26: Rauheitsmessung mit MarSurfM 400 + SD26, a) und b)

4.2.10 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

Um die Oberflächenbeschaffenheit der korundgestrahlten Gruppen genauer beurteilen zu können, wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Zunächst wurden je zwei Prüfkörper der 5 Vorbehandlungsgruppen hergestellt ($n=10$), nach Korundstrahlen (basic Quattro IS; Renfert, Hilzingen) im Ultraschallbad (L&R, Transistor/Ultrasonic T-14, Kearny; NJ, USA) gereinigt und mit ölfreier Luft trocken gepustet. Anschließend wurden sie auf selbstklebenden Trägern befestigt und 24 h staubgeschützt bei Raumtemperatur getrocknet.

Die Träger wurden beschriftet, damit Verwechslungen der Aufnahmen ausgeschlossen werden konnten. Um die Prüfkörper elektrisch leitfähig zu machen, wurden sie mit einer Gold-Palladium-Legierung beschichtet (SC7620 SputterCoater; Quorum Technologies, Lewes, United Kingdom) und unter Argon-Atmosphäre mit 20 mA eine Schichtstärke von 25 nm aufgetragen. In der REM-Kammer des Rasterelektronenmikroskops (Zeiss SUPRA 55VP; Carl Zeiss, Jena) wurde bei Hochvakuum Stickstoff geleitet und bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV sowie dem Abstand von 25,3 – 28 mm mit dem Detektor SE2 die Aufnahmen in 500-facher und 1000-facher Vergrößerung hergestellt. Die Bilder wurden digital auf einen Computer übertragen und konnten analysiert werden.



Abb. 27: REM: a) Sputter Coater SC7620
 b) PEEK-Probe, gesputtert
 c) SUPRA 55VP; Carl Zeiss

4.2.11 Statistische Auswertung

Die ermittelten Messwerte wurden in das Statistikprogramm SPSS Version 23 (SPSS Inc; Chicago, USA) importiert und ausgewertet, das Signifikanzniveau auf $p \leq 0,05$ gesetzt. Mit Kolmogorov-Smirnov-Test fand Prüfung auf Normalverteilung statt. Für die Scherfestigkeit konnte eine signifikante Verletzung der Normalverteilung festgestellt werden, bei SFE und R_a traf Normalverteilung zu. Der Berechnung der deskriptiven Statistik (Minimum, Median, Maximum für Scherfestigkeit; Mittelwert, Standardabweichung, 95% Konfidenzintervall für SFE und R_a) folgte die Darstellung der Ergebnisse durch Boxplots, Säulendiagramme und Tabellen.

Um globale Unterschiede zwischen Scherfestigkeiten nach unterschiedlichen Adhäsivsystem- und Korundstrahlvorbehandlungen festzustellen, kam der Kruskal-Wallis-Test zur Anwendung. Mittels Mann-Whitney-U-Test wurden anschließend die Stichproben verglichen, um signifikante Unterschiede (bedingt durch Adhäsivsysteme, Partikelgrößen, Drücke und Thermocycling) genauer zu lokalisieren. Die Bonferroni-Methode diente der Korrektur des α -Fehlers aufgrund multiplen Testens.

Durch Varianzanalyse wurde nach Einflüssen jeweils von Partikelgröße und Druck auf SFE und R_a gesucht und anschließend mit Post-Hoc-Scheffé-Tests die Mittelwerte verglichen, um signifikante Unterschiede aufzudecken.

Mit Hilfe von Ciba Geigy Tabellen wurden die relative Häufigkeit und das 95% Konfidenzintervall von vorzeitigem Verbundversagen und der Bruchbilder ermittelt, der Chi²-Test untersuchte, ob signifikante Unterschiede zwischen den Gruppen vorliegen.

Die Überlebenswahrscheinlichkeit aller Vorbehandlungsgruppen im Bezug auf Scherfestigkeit konnte durch den Kaplan-Meier-Test berechnet und graphisch dargestellt werden.

5 Ergebnisse

5.1 Scherfestigkeit

In Tabelle 2 und 3 ist die deskriptive Statistik für die Ergebnisse der Scherfestigkeit in Abhängigkeit der untersuchten Parameter Partikelgröße, Druck, Adhäsivsysteme und Thermocycling dargestellt.

Tab. 2: Scherfestigkeitswerte nach **24 h H₂O**, Minimum (min), Median, Maximum (max). Alle Werte in MPa. Werte mit * verletzen die Normalverteilung.

| 110 µm 2 bar | min | Median | max |
|---|------------|---------------|------------|
| visio.link | 11,0 | 28,8 | 35,5 |
| Scotchbond Universal | 4,3 | 24,2 | 36,1 |
| dialog Bonding Fluid | 17,1 | 27,5 | 33,3 |
| kein Adhäsivsystem | 3,2 | 21,6 | 32,9 |
| 110 µm 4 bar | | | |
| visio.link | 6,6 | 32,5* | 44,3 |
| Scotchbond Universal | 9,6 | 22,3 | 31,8 |
| dialog Bonding Fluid | 16,6 | 30,3* | 37,7 |
| kein Adhäsivsystem | 17,7 | 25,7 | 34,7 |
| 50 µm 2 bar | | | |
| visio.link | 17,5 | 27,0 | 39,3 |
| Scotchbond Universal | 10,2 | 17,9 | 31,2 |
| dialog Bonding Fluid | 11,9 | 22,0 | 30,1 |
| kein Adhäsivsystem | 9,4 | 21,8 | 32,6 |
| 50 µm 4 bar | | | |
| visio.link | 17,9 | 28,4 | 35,6 |
| Scotchbond Universal | 7,2 | 19,4 | 31,2 |
| dialog Bonding Fluid | 8,2 | 28,2* | 33,0 |
| kein Adhäsivsystem | 11,5 | 23,9 | 33,5 |
| kein Al₂O₃ | | | |
| visio.link | 0,7 | 11,8 | 18,2 |
| Scotchbond Universal | 0,0 | 9,4* | 22,4 |
| dialog Bonding Fluid | 0,0 | 7,7 | 17,8 |
| kein Adhäsivsystem | 0,0 | 2,6* | 13,9 |

Tab. 3: Scherfestigkeitswerte nach **10 000 TC**, Minimum (min), Median, Maximum (max). Alle Werte in MPa.
Werte mit * verletzen die Normalverteilung.

| 110 µm 2 bar | min | Median | max |
|---|------------|---------------|------------|
| visio.link | 17,6 | 26,7 | 38,0 |
| Scotchbond Universal | 14,2 | 20,1 | 32,9 |
| dialog Bonding Fluid | 10,5 | 28,0 | 38,4 |
| kein Adhäsivsystem | 8,4 | 23,8 | 31,8 |
| 110 µm 4 bar | | | |
| visio.link | 12,8 | 28,1 | 39,5 |
| Scotchbond Universal | 17,1 | 27,1 | 34,9 |
| dialog Bonding Fluid | 17,7 | 31,4 | 38,3 |
| kein Adhäsivsystem | 9,6 | 26,8 | 44,0 |
| 50 µm 2 bar | | | |
| visio.link | 5,4 | 19,1 | 32,4 |
| Scotchbond Universal | 5,2 | 15,6 | 28,1 |
| dialog Bonding Fluid | 8,8 | 20,5 | 32,3 |
| kein Adhäsivsystem | 6,5 | 15,5* | 34,8 |
| 50 µm 4 bar | | | |
| visio.link | 9,4 | 27,5* | 32,5 |
| Scotchbond Universal | 7,1 | 19,8* | 29,0 |
| dialog Bonding Fluid | 10,5 | 23,1 | 33,5 |
| kein Adhäsivsystem | 12,1 | 23,7 | 40,7 |
| kein Al₂O₃ | | | |
| visio.link | 0,0 | 8,0 | 18,1 |
| Scotchbond Universal | 0,0 | 0,8* | 10,2 |
| dialog Bonding Fluid | 0,0 | 5,8* | 12,6 |
| kein Adhäsivsystem | 0,0 | 0,0* | 6,8 |

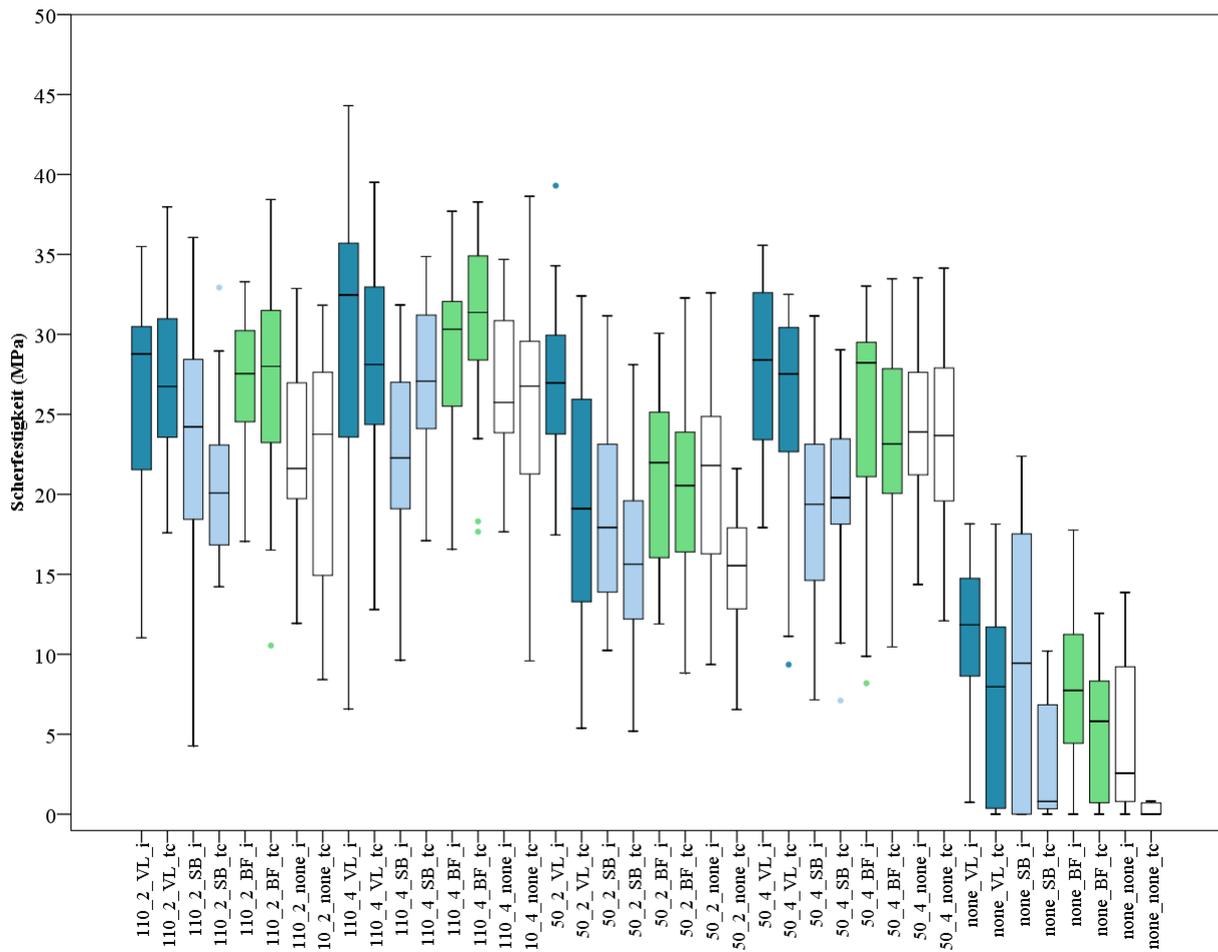


Abb. 28: Scherfestigkeitswerte aller Gruppen, Übersicht

Einfluss des Adhäsivsystems

In Abhängigkeit der untersuchten Adhäsivsysteme zeigten vor allem mit visio.link und dialog Bonding Fluid konditionierte Oberflächen signifikant höhere Scherfestigkeiten als mit Scotchbond Universal oder nicht adhäsiv vorbehandelte Oberflächen. Die genauere Betrachtung ergibt:

Nach korundstrahlen bei Partikelgröße von 110 μm und 4 bar Druck ohne Thermocycling hatten mit Scotchbond Universal vorbehandelte Gruppen signifikant niedrigere Scherverbundfestigkeitswerte als mit visio.link ($p=0,012$) oder dialog Bonding Fluid ($p<0,001$) konditionierte.

Oberflächen, welche mit 50 μm Korund bei 2 bar abgestrahlt waren und keine thermische Alterung erfahren hatten, zeigten für das Adhäsivsystem visio.link signifikant höhere

Scherverbundfestigkeiten als Scotchbond Universal ($p < 0,001$), dialog Bonding Fluid ($p = 0,012$) oder die negative Kontrollgruppe (kein Adhäsivsystem) ($p = 0,018$).

In der Gruppe der mit $50 \mu\text{m}$ und 4 bar korundgestrahlten Prüfkörper ohne thermische Alterung waren signifikant niedrigere Scherverbundfestigkeiten nach Applikation von Scotchbond Universal als von visio.link ($p < 0,001$) oder dialog Bonding Fluid ($p = 0,018$) zu beobachten.

Bei $110 \mu\text{m}$ und 2 bar korundgestrahlten Prüfkörpern und folgenden $10\,000$ Zyklen Thermolastwechsel konnten die Adhäsivsysteme visio.link ($p < 0,001$) oder dialog Bonding Fluid ($p = 0,006$) jeweils signifikant höhere Scherverbundfestigkeiten im Vergleich zu Scotchbond Universal erzeugen.

Mit $50 \mu\text{m Al}_2\text{O}_3$ und 4 bar korundgestrahlte Prüfkörper zeigten nach thermischer Alterung signifikant höhere Scherverbundfestigkeiten für visio.link als für Scotchbond Universal ($p = 0,03$).

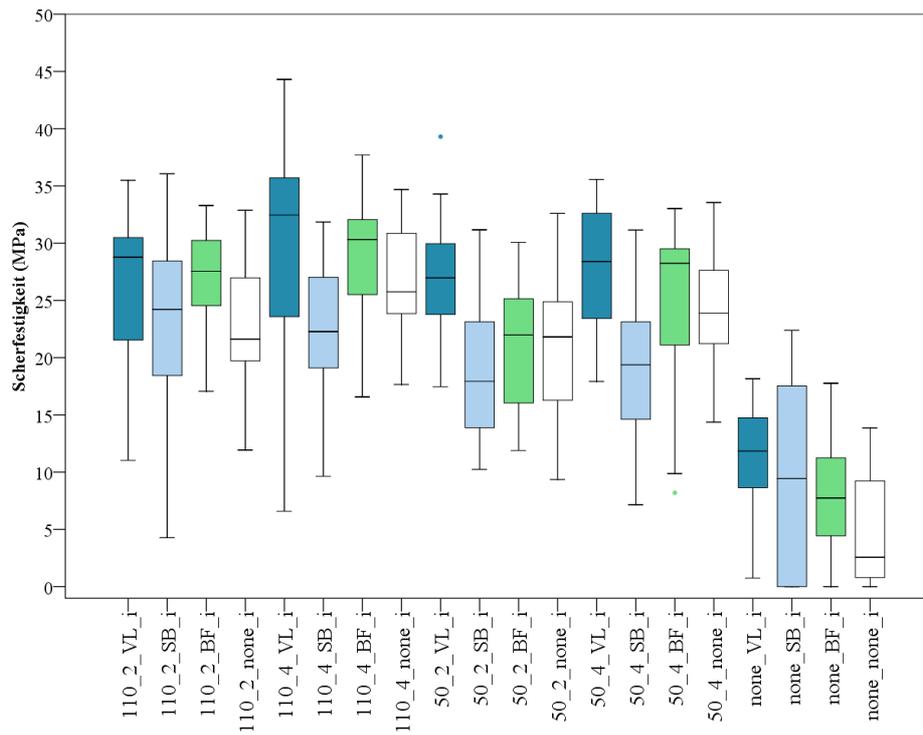


Abb. 29: Scherfestigkeitswerte nach 24 h H₂O, Einfluss des Adhäsivsystems

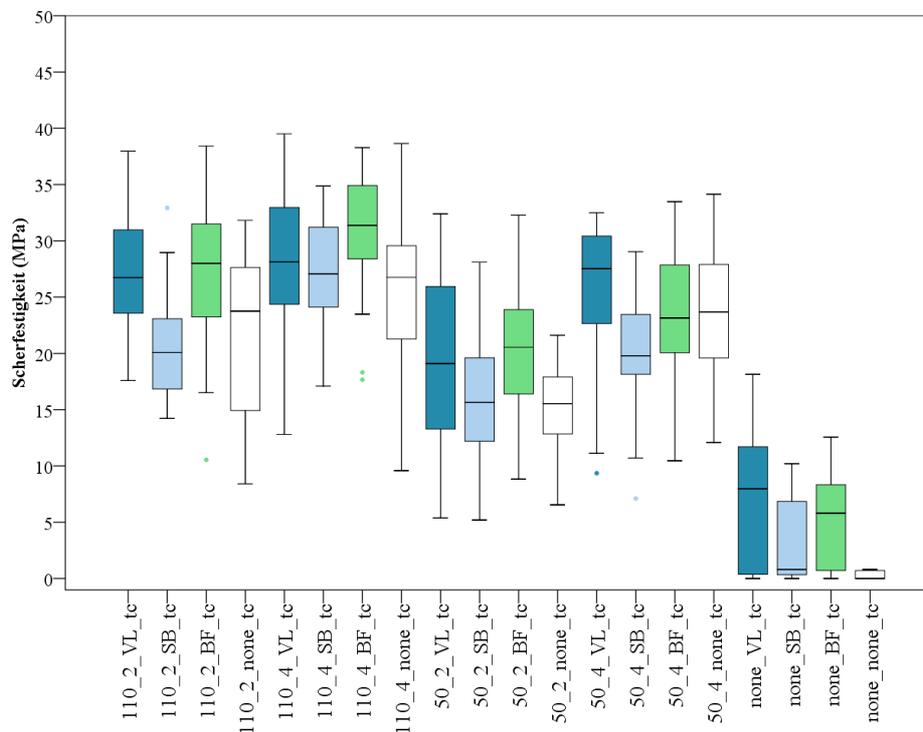


Abb. 30: Scherfestigkeitswerte nach 10 000 TC, Einfluss des Adhäsivsystems

Einfluss des Korundstrahlens

Partikelgröße

Mit 110 µm korundgestrahlte Oberflächen weisen in allen Gruppen höhere Scherfestigkeiten als 50 µm korundgestrahlte Oberflächen auf. Signifikant höher sind die Festigkeiten bei insgesamt der Hälfte aller Vergleichsgruppen:

Mit visio.link vorbehandelte Oberflächen zeigen nur bei einem Abstrahldruck von 2 bar und anschließendem Thermocycling signifikant höhere Scherverbundfestigkeiten für Partikelgrößen von 110 µm ($p=0,002$).

Bei Konditionierung mit Scotchbond Universal sind mit der Ausnahme von 4 bar korundstrahlen ohne thermische Alterung ($p=0,081$) immer signifikant höhere Scherverbundfestigkeit nach Verwendung von 110 µm Partikelgröße zu beobachten ($p<0,05$).

Mit dialog Bonding Fluid adhäsiv vorbehandelte Gruppen zeigen sowohl bei einem Druck von 2 bar als auch 4 bar vor und nach thermischer Alterung signifikant größere Scherverbundfestigkeiten nach abstrahlen mit der Partikelgröße 110 µm ($p<0,05$).

Druck

Die Betrachtung des Parameters Druck ergibt, dass in 14 von 16 Vergleichsgruppen nach einem Abstrahldruck von 4 bar höhere Scherfestigkeiten zu messen sind als bei 2 bar. Signifikant höher sind sie davon nach den folgenden 5 Vorbehandlungen:

Bei Verwendung der Partikelgröße 110 µm sind nach Scotchbond Universal und Thermocycling ($p<0,001$) oder bei der Gruppe ohne Adhäsivsystem und ohne Thermocycling ($p=0,046$) signifikant höhere Scherverbundfestigkeiten nach 4 bar als nach 2 bar korundstrahlen zu erkennen.

Bei 50 µm Partikelgröße zeigt visio.link mit thermischer Alterung ($p=0,009$), dialog Bonding Fluid ohne thermische Alterung ($p=0,015$) und die Gruppe ohne Adhäsivsystem mit thermischer Alterung ($p=0,004$) signifikant höhere mittlere Scherverbundfestigkeiten nach 4 bar als nach 2 bar korundstrahlen.

In zwei von 16 Vergleichsgruppen waren die Scherfestigkeiten nach 2 bar größer oder gleich groß als nach 4 bar, jedoch waren diese Unterschiede nicht signifikant ($p>0,05$).

Korundstrahlparameter kombiniert

Global betrachtet zeigt sich, dass alle Kombinationen der Abstrahlparameter Partikelgröße (110 µm und 50 µm) und Druck (2 und 4 bar) signifikant unterschiedliche zentrale Tendenzen aufweisen ($p < 0,001$). Im paarweisen Vergleich fällt sowohl vor als auch nach thermischer Alterung auf, dass die Scherfestigkeitswerte der nicht korundgestrahlten, negativen Kontrollgruppen innerhalb der Verwendung desselben Adhäsivsystems signifikant niedrigere Ergebnisse als korundgestrahlten Gruppen aufweisen ($p < 0,05$).

Bei mit visio.link konditionierten PEEK-Substraten sind initial keine signifikanten Unterschiede der Scherfestigkeiten zwischen denen mit unterschiedlicher Partikelgröße und Druck aufgerauten Oberflächen zu entdecken ($p > 0,05$). Nach Thermocycling ändert sich dies; hierbei zeigen mit 110 µm korundgestrahlte Prüfkörper bei 2 bar ($p = 0,02$) oder 4 bar ($p = 0,01$) signifikant höhere Scherfestigkeitswerte als mit 50 µm und 2 bar korundgestrahlten Proben. Auf mit Scotchbond Universal vorbehandelten Oberflächen ist nach thermischer Alterung zu beobachten, dass signifikant höhere Scherfestigkeiten durch Verwendung von 110 µm Partikelgröße und 4 bar Druck erreicht werden als durch die Verwendung von 110 µm Partikelgröße und 2 bar oder von 50 µm Partikelgröße ($p < 0,001$). Innerhalb der mit dialog Bonding Fluid vorbehandelten Gruppe weisen mit 50 µm Korund und 2 bar abgestrahlte Prüfkörper signifikant niedrigere Scherverbundfestigkeiten als die mit 110 µm Partikelgröße abgestrahlten Prüfkörper auf ($p \leq 0,01$). Bei einem Druck von 4 bar und thermischer Alterung erhöht die Partikelgröße von 110 µm signifikant die Festigkeitswerte, verglichen zu 50 µm ($p < 0,001$). Ohne Applikation eines Adhäsivsystems sind die Scherfestigkeiten nach korundstrahlen von 110 µm bei 4 bar signifikant höher als bei 50 µm und 2 bar abgestrahlten Prüfkörpern, unabhängig von thermischer Alterung ($p = 0,01$). Nach Thermocycling weisen bei 50 µm und 4 bar korundgestrahlte Prüfkörper signifikant höhere Scherverbundfestigkeiten als mit 50 µm und 2 bar korundgestrahlte Prüfkörper auf ($p = 0,04$).

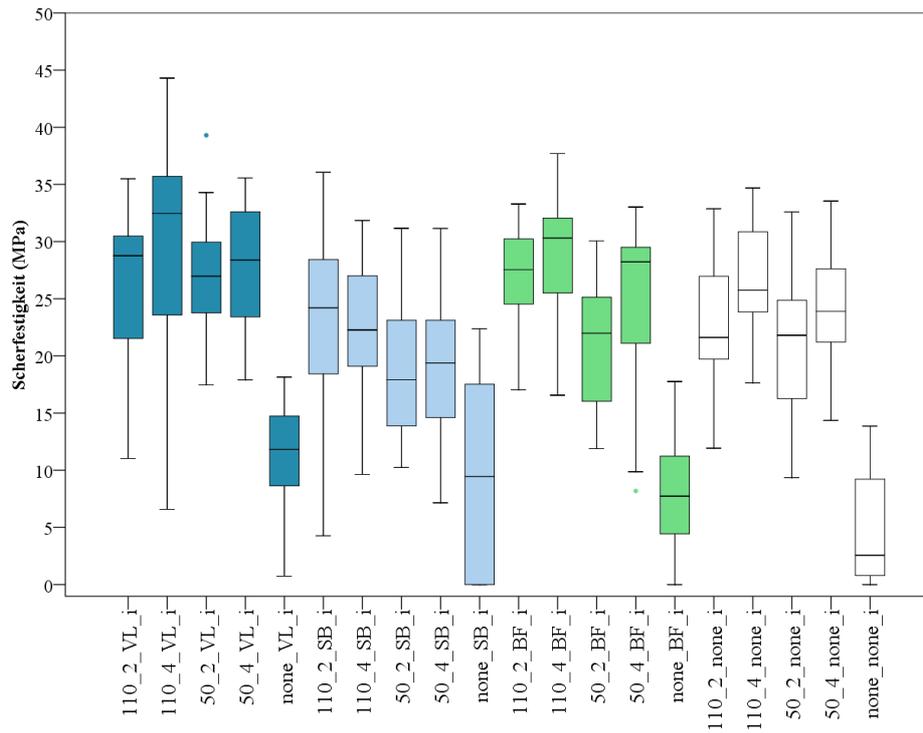


Abb. 31: Scherfestigkeitswerte nach 24 h H₂O, Einfluss der Abstrahlparameter

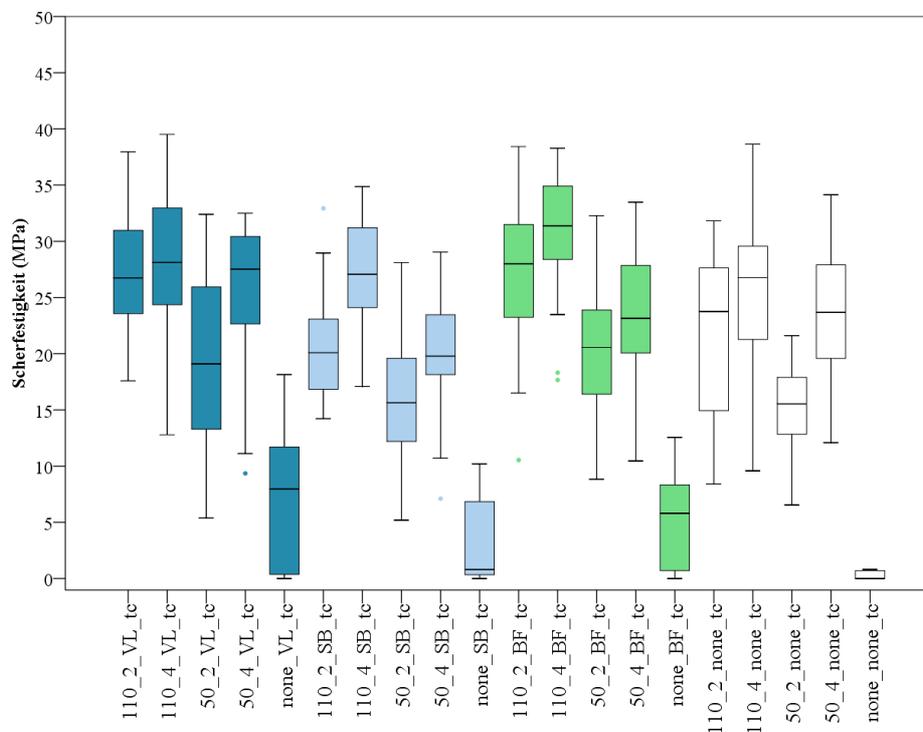


Abb. 32: Scherfestigkeitswerte nach 10 000 TC, Einfluss der Abstrahlparameter

Einfluss Thermocycling

20 Gruppen hatten thermische Alterung durch 10 000 Zyklen im Thermocycling erfahren.

In 15 Gruppen war Abnahme der Scherverbundfestigkeiten zu beobachten, signifikant davon war sie in 4 Fällen, bei den Vorbehandlungen mit 50 μm 2 bar korundstrahlen und der negativen Kontrollgruppe ohne korundstrahlen, jeweils nach der Verwendung von visio.link ($p=0,002$; $p=0,018$) oder nicht konditionierten Prüfkörpern ($p=0,035$; $p<0,001$).

5 Gruppen zeigten Steigerung der Scherfestigkeiten, jedoch allein bei der 110 μm und 4 bar korundgestrahlten, mit Scotchbond Universal konditionierten Gruppe, war diese Zunahme signifikant ($p=0,004$).

5.2 Bruchbildanalyse

Tabellen 4-8 stellen die relativen Häufigkeiten der Bruchbilder aller 40 untersuchten Gruppen dar. Der Chi²-Test ergab, dass die relativen Häufigkeiten der Bruchbilder sich signifikant voneinander unterscheiden ($p < 0,001$). Generell überwiegt adhäsives Versagen (70-100%), kohäsives Versagen in PEEK und gemischt kohäsives Versagen in PEEK/PMMA konnten in keiner Gruppe beobachtet werden. Kohäsives Versagen in PMMA fand immer in Gruppen ohne Konditionierung von Adhäsivsystemen statt, die größte relative Häufigkeit (30%) ist nach 110 μm Al_2O_3 bei 2 bar ohne Verwendung eines Adhäsivsystems mit thermischer Alterung zu beobachten.

Tab. 4: Relative Häufigkeit der Bruchbilder [%], 95% Konfidenzintervall (KI)

| 110 μm 2 bar | Adhäsives Versagen | Kohäsives Versagen PMMA | Kohäsives Versagen PEEK | Kohäsives Versagen PMMA+PEEK |
|----------------------------|-----------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| | [%] 95% KI | [%] 95% KI | [%] 95% KI | [%] 95% KI |
| 24 h H₂O | | | | |
| visio.link | 100 (83 ; 100) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |
| Scotchbond Universal | 100 (83 ; 100) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |
| dialog Bonding Fluid | 100 (83 ; 100) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |
| kein Adhäsivsystem | 100 (83 ; 100) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |
| 10 000 TC | | | | |
| visio.link | 100 (83 ; 100) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |
| Scotchbond Universal | 100 (83 ; 100) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |
| dialog Bonding Fluid | 100 (83 ; 100) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |
| kein Adhäsivsystem | 80 (56 ; 94) | 20 (6 ; 44) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |

Tab. 5: Relative Häufigkeit der Bruchbilder [%], 95% Konfidenzintervall (KI)

| 110 μm 4 bar | Adhäsives Versagen | Kohäsives Versagen PMMA | Kohäsives Versagen PEEK | Kohäsives Versagen PMMA+PEEK |
|----------------------------|-----------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| | [%] 95% KI | [%] 95% KI | [%] 95% KI | [%] 95% KI |
| 24 h H₂O | | | | |
| visio.link | 100 (83 ; 100) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |
| Scotchbond Universal | 100 (83 ; 100) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |
| dialog Bonding Fluid | 100 (83 ; 100) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |
| kein Adhäsivsystem | 95 (75 ; 100) | 5 (0 ; 25) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |
| 10 000 TC | | | | |
| visio.link | 100 (83 ; 100) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |
| Scotchbond Universal | 100 (83 ; 100) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |
| dialog Bonding Fluid | 100 (83 ; 100) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |
| kein Adhäsivsystem | 70 (46 ; 88) | 30 (12 ; 54) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |

Tab. 6: Relative Häufigkeit der Bruchbilder [%], 95% Konfidenzintervall (KI)

| 50 μm 2 bar | Adhäsives Versagen | Kohäsives Versagen PMMA | Kohäsives Versagen PEEK | Kohäsives Versagen PMMA+PEEK |
|-----------------------------------|-------------------------------|--|--|---|
| | [%] 95% KI | [%] 95% KI | [%] 95% KI | [%] 95% KI |
| 24 h H₂O | | | | |
| visio.link | 100 (83 ; 100) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |
| Scotchbond Universal | 100 (83 ; 100) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |
| dialog Bonding Fluid | 100 (83 ; 100) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |
| kein Adhäsivsystem | 95 (75 ; 100) | 5 (0 ; 25) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |
| 10 000 TC | | | | |
| visio.link | 100 (83 ; 100) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |
| Scotchbond Universal | 100 (83 ; 100) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |
| dialog Bonding Fluid | 100 (83 ; 100) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |
| kein Adhäsivsystem | 100 (83 ; 100) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |

Tab. 7: Relative Häufigkeit der Bruchbilder [%], 95% Konfidenzintervall (KI)

| 50 μm 4 bar | Adhäsives Versagen | Kohäsives Versagen PMMA | Kohäsives Versagen PEEK | Kohäsives Versagen PMMA+PEEK |
|-----------------------------------|-------------------------------|--|--|---|
| | [%] 95% KI | [%] 95% KI | [%] 95% KI | [%] 95% KI |
| 24 h H₂O | | | | |
| visio.link | 100 (83 ; 100) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |
| Scotchbond Universal | 100 (83 ; 100) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |
| dialog Bonding Fluid | 100 (83 ; 100) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |
| kein Adhäsivsystem | 100 (83 ; 100) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |
| 10 000 TC | | | | |
| visio.link | 100 (83 ; 100) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |
| Scotchbond Universal | 100 (83 ; 100) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |
| dialog Bonding Fluid | 100 (83 ; 100) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |
| kein Adhäsivsystem | 85 (62 ; 97) | 15 (3 ; 38) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |

Tab. 8: Relative Häufigkeit der Bruchbilder [%], 95% Konfidenzintervall (KI)

| kein Al₂O₃ | Adhäsives Versagen | Kohäsives Versagen PMMA | Kohäsives Versagen PEEK | Kohäsives Versagen PMMA+PEEK |
|---|-------------------------------|--|--|---|
| | [%] 95% KI | [%] 95% KI | [%] 95% KI | [%] 95% KI |
| 24 h H₂O | | | | |
| visio.link | 100 (83 ; 100) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |
| Scotchbond Universal | 100 (83 ; 100) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |
| dialog Bonding Fluid | 100 (83 ; 100) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |
| kein Adhäsivsystem | 100 (83 ; 100) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |
| 10 000 TC | | | | |
| visio.link | 100 (83 ; 100) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |
| Scotchbond Universal | 100 (83 ; 100) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |
| dialog Bonding Fluid | 100 (83 ; 100) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |
| kein Adhäsivsystem | 100 (83 ; 100) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) | 0 (0 ; 17) |

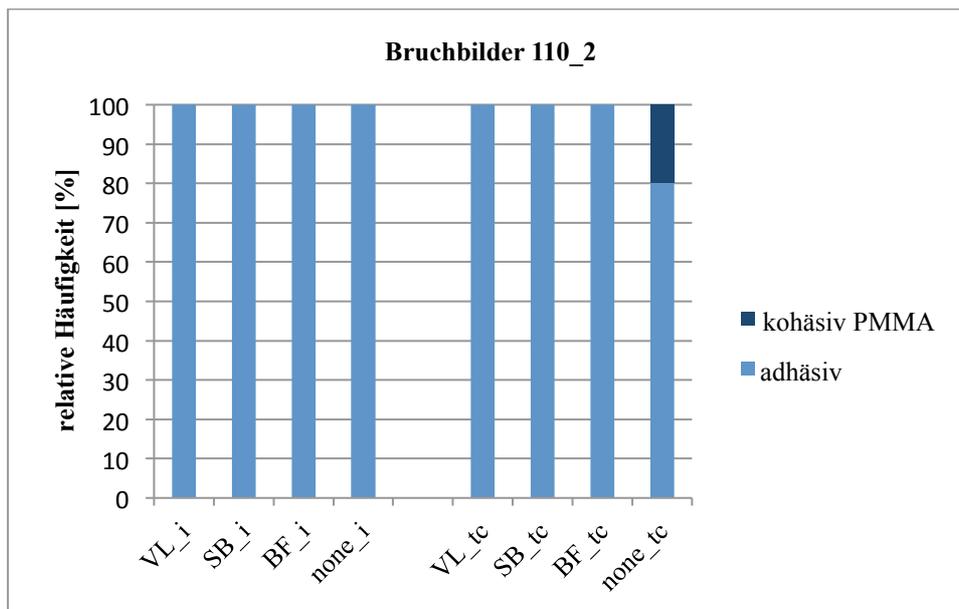


Abb. 33: relative Häufigkeit der Bruchbilder, 110 µm 2 bar

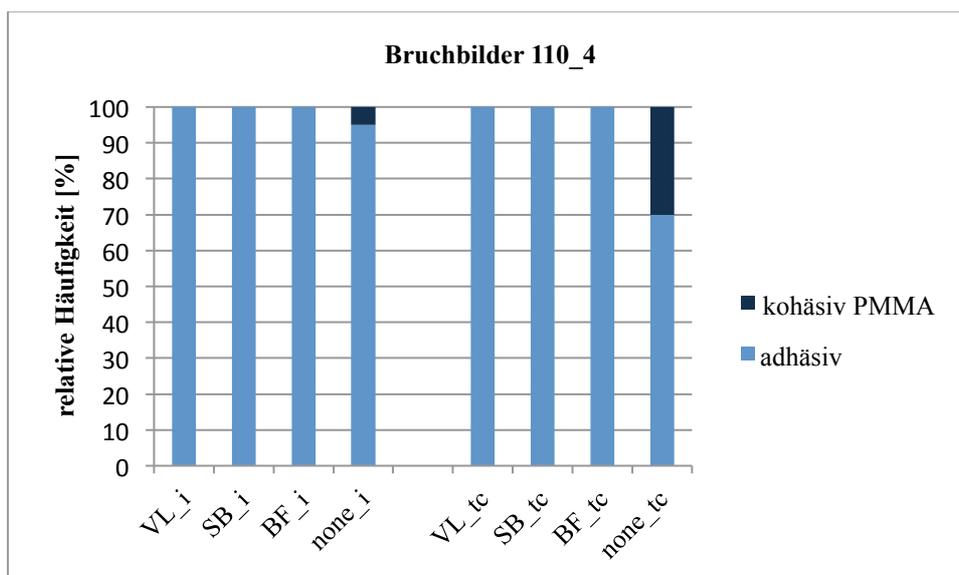


Abb. 34: relative Häufigkeit der Bruchbilder, 110 µm 4 bar

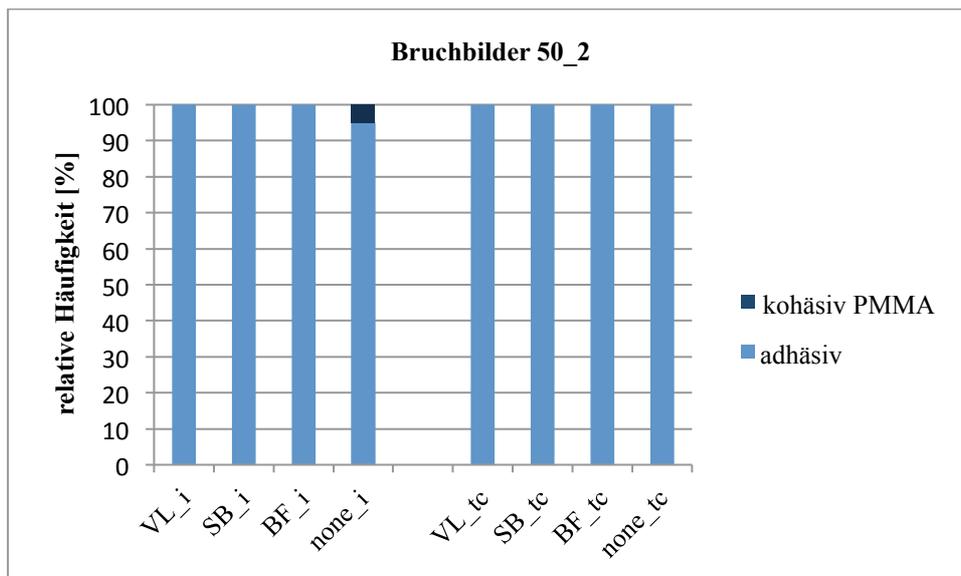


Abb. 35: relative Häufigkeit der Bruchbilder, 50 μ m 2 bar

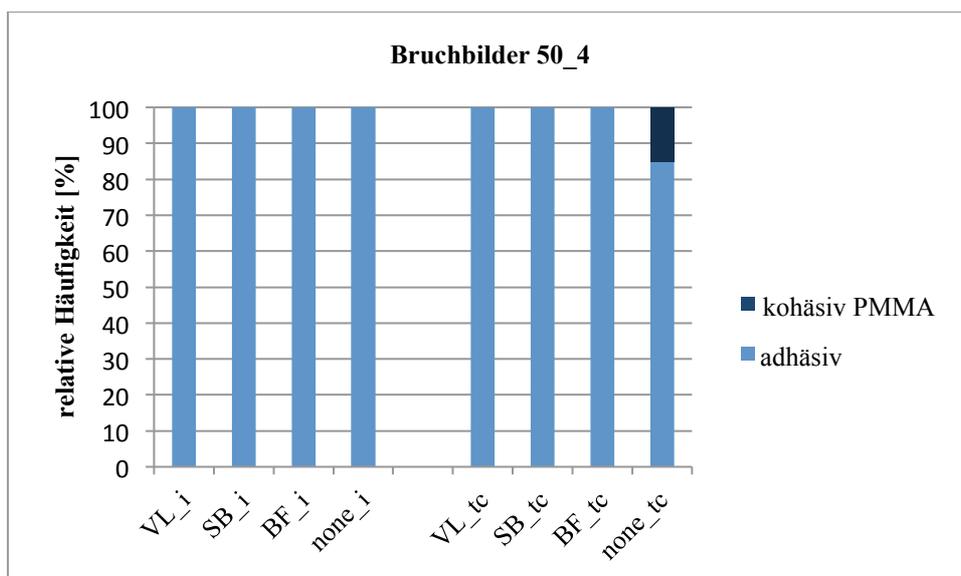


Abb. 36: relative Häufigkeit der Bruchbilder, 50 μ m 4 bar

Abb. 37: relative Häufigkeit der Bruchbilder, kein Al₂O₃

5.3 Vorzeitiges Verbundversagen

Verbundversagen vor Messung der Scherfestigkeit trat nur bei Prüfkörpern der negativen, nicht korundgestrahlten Kontrollgruppe auf. Im Chi²-Test war ersichtlich, dass die relativen Häufigkeiten vorzeitigen Versagens signifikant unterschiedlich zueinander sind ($p < 0,001$). Gründe für vorzeitiges Verbundversagen waren zu geringe initiale Verbundfestigkeit bei Messungsbeginn (kein Messwert von Universalprüfmaschine erhebbar) und die thermische Alterung im Thermocycler.

Tab. 9: relative Häufigkeiten [%] und 95% Konfidenzintervall (KI) von Prüfkörpern, welche vor Messung der Scherfestigkeit Verbundversagen aufwiesen

| Gruppe | Vorbehandlung | [%] | 95% KI | Gruppe | Vorbehandlung | [%] | 95% KI |
|--------|---------------|-----|----------|--------|---------------|-----|-----------|
| 1 | 110_2_VL_i | 0 | (0 ; 17) | 21 | 50_2_BF_i | 0 | (0 ; 17) |
| 2 | 110_2_VL_tc | 0 | (0 ; 17) | 22 | 50_2_BF_tc | 0 | (0 ; 17) |
| 3 | 110_2_SB_i | 0 | (0 ; 17) | 23 | 50_2_none_i | 0 | (0 ; 17) |
| 4 | 110_2_SB_tc | 0 | (0 ; 17) | 24 | 50_2_none_tc | 0 | (0 ; 17) |
| 5 | 110_2_BF_i | 0 | (0 ; 17) | 25 | 50_4_VL_i | 0 | (0 ; 17) |
| 6 | 110_2_BF_tc | 0 | (0 ; 17) | 26 | 50_4_VL_tc | 0 | (0 ; 17) |
| 7 | 110_2_none_i | 0 | (0 ; 17) | 27 | 50_4_SB_i | 0 | (0 ; 17) |
| 8 | 110_2_none_tc | 0 | (0 ; 17) | 28 | 50_4_SB_tc | 0 | (0 ; 17) |
| 9 | 110_4_VL_i | 0 | (0 ; 17) | 29 | 50_4_BF_i | 0 | (0 ; 17) |
| 10 | 110_4_VL_tc | 0 | (0 ; 17) | 30 | 50_4_BF_tc | 0 | (0 ; 17) |
| 11 | 110_4_SB_i | 0 | (0 ; 17) | 31 | 50_4_none_i | 0 | (0 ; 17) |
| 12 | 110_4_SB_tc | 0 | (0 ; 17) | 32 | 50_4_none_tc | 0 | (0 ; 17) |
| 13 | 110_4_BF_i | 0 | (0 ; 17) | 33 | none_VL_i | 0 | (0 ; 17) |
| 14 | 110_4_BF_tc | 0 | (0 ; 17) | 34 | none_VL_tc | 25 | (9 ; 49) |
| 15 | 110_4_none_i | 0 | (0 ; 17) | 35 | none_SB_i | 30 | (12 ; 54) |
| 16 | 110_4_none_tc | 0 | (0 ; 17) | 36 | none_SB_tc | 25 | (9 ; 49) |
| 17 | 50_2_VL_i | 0 | (0 ; 17) | 37 | none_BF_i | 15 | (3 ; 38) |
| 18 | 50_2_VL_tc | 0 | (0 ; 17) | 38 | none_BF_tc | 15 | (3 ; 38) |
| 19 | 50_2_SB_i | 0 | (0 ; 17) | 39 | none_none_i | 15 | (3 ; 38) |
| 20 | 50_2_SB_tc | 0 | (0 ; 17) | 40 | none_none_tc | 65 | (41 ; 85) |

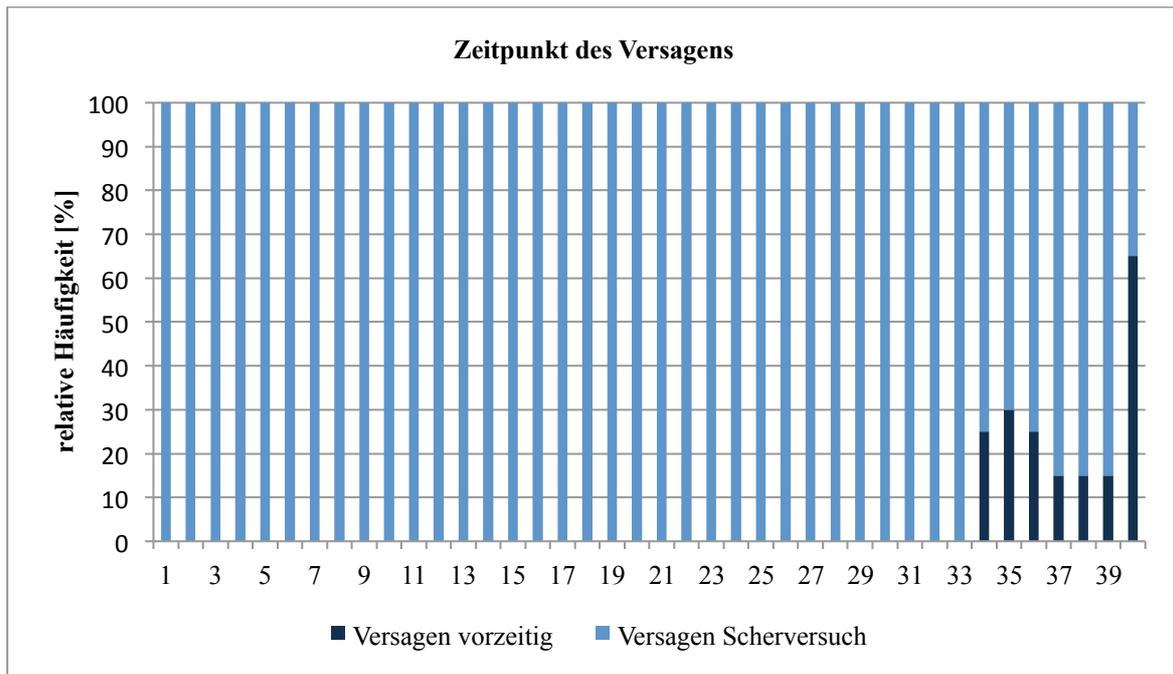


Abb. 38: relative Häufigkeit vorzeitigen Verbundversagens der Gruppen 1-40

5.4 Überlebenswahrscheinlichkeiten

Die Überlebenswahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit der wirkenden Scherkräfte der vier unterschiedlich korundgestrahlten Gruppen (110 μm 2 bar; 110 μm 4 bar; 50 μm 2 bar; 50 μm 4 bar) und der negativen Kontrollgruppe, sind den Abbildungen 41-45 zu entnehmen.

Höchste Überlebenswahrscheinlichkeiten bei 110 μm und 2 bar sind für visio.link und dialog Bonding Fluid zu beobachten. Im Bereich von etwa 20 MPa Scherfestigkeit sinkt die Überlebenswahrscheinlichkeit des Verbundes nach Scotchbond Universal und thermischer Alterung unter die der ohne Adhäsivsystem und thermischer Alterung vorbehandelten Oberflächen.

Nach 110 μm und 4 bar korundstrahlen sind größte Überlebenswahrscheinlichkeiten für visio.link ohne Thermocycling und dialog Bonding Fluid mit thermischer Alterung zu beobachten. Geringste Überlebenswahrscheinlichkeiten sind ohne Applikation von Adhäsivsystemen kombiniert mit thermischer Alterung festzustellen.

Bei 50 μm und 2 bar korundgestrahlten Oberflächen sticht die hohe Überlebenswahrscheinlichkeit bis 20 MPa von Proben, welche mit visio.link ohne thermische Alterung vorbehandelt wurden, heraus. Sie ist bis in einem Bereich bis 30 MPa deutlich höher als die der anders vorbehandelten Oberflächen.

Mit 50 μm Korund bei 4 bar vorbehandelte Oberflächen lassen mit dem Adhäsivsystem visio.link höchste, mit Scotchbond Universal niedrigste Überlebenswahrscheinlichkeiten beobachten. Im Bereich von 20 bis 30 MPa ist für alle Gruppen eine steile Abnahme der Überlebenswahrscheinlichkeit zu erkennen.

Die negative Kontrollgruppe ohne Korundstrahlen zeigt schon für Scherverbundfestigkeitswerte unter 10 MPa eine drastische Verringerung der Überlebenswahrscheinlichkeiten. Dies ist durch vorzeitiges Verbundversagen vor dem eigentlichen Messvorgang der Scherfestigkeit zu erklären. Bei 20 MPa hat bei nahezu allen Prüfkörpern der Verbund versagt.

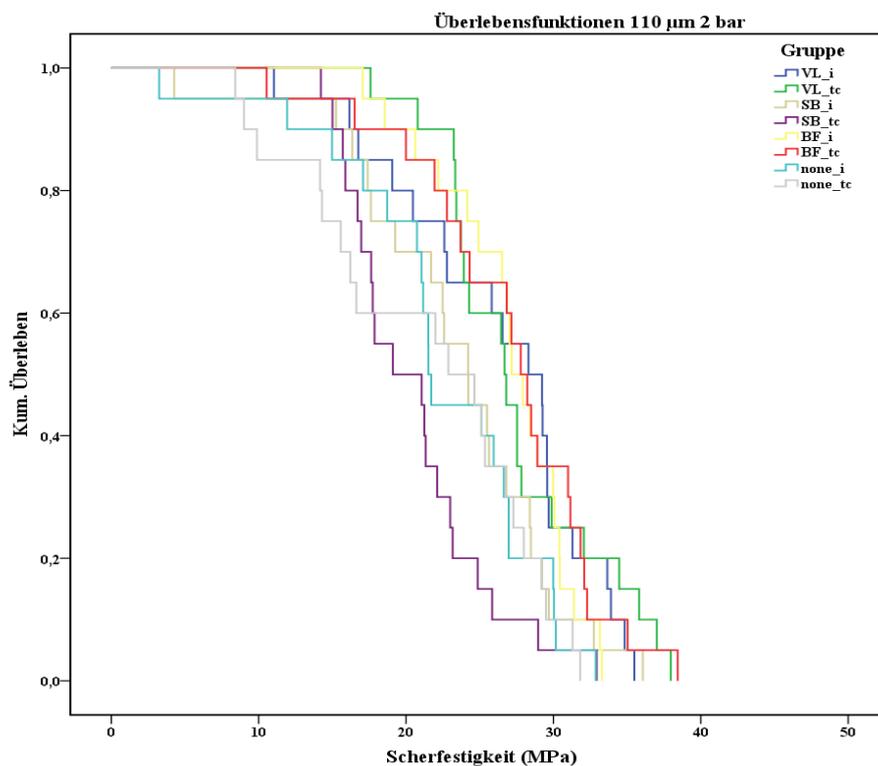


Abb. 39: Überlebenswahrscheinlichkeit 110 µm 2 bar

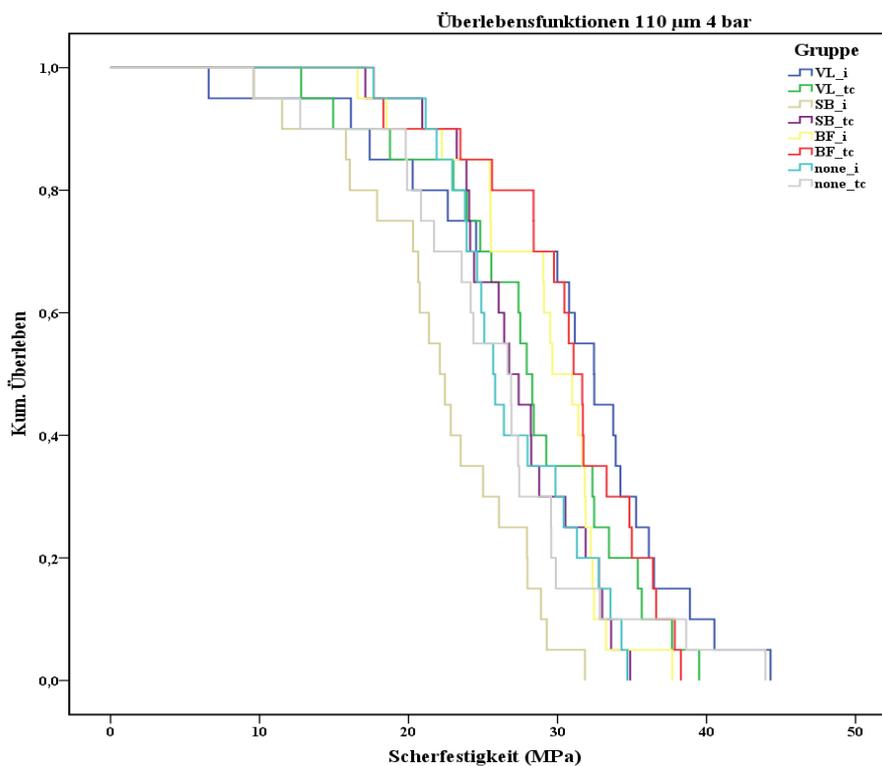


Abb. 40: Überlebenswahrscheinlichkeit 110 µm 4 bar

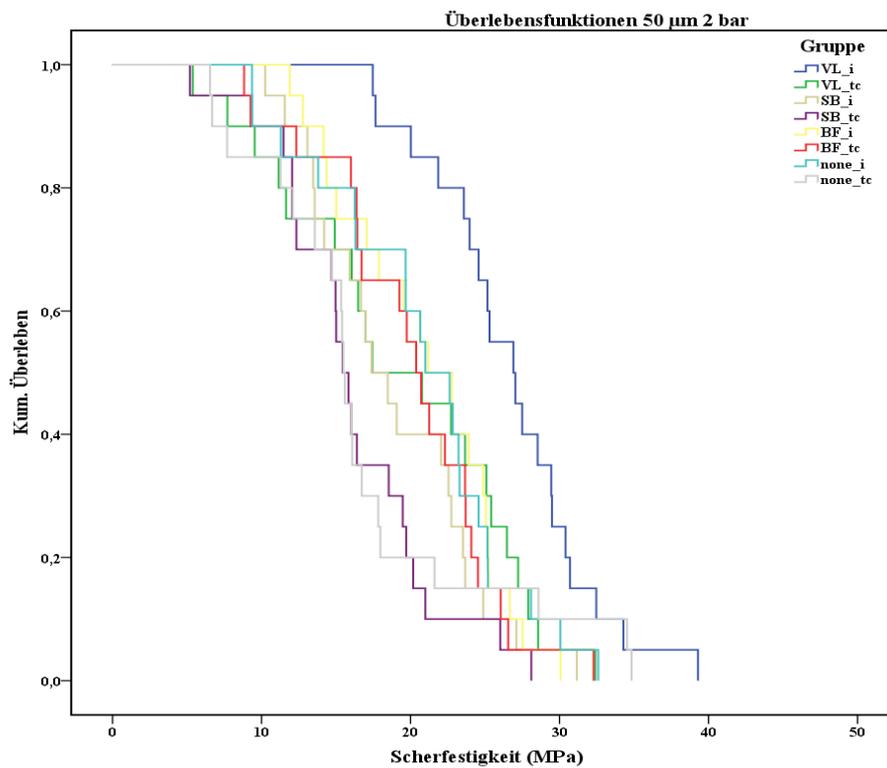


Abb. 41: Überlebenswahrscheinlichkeit 50 µm 2 bar

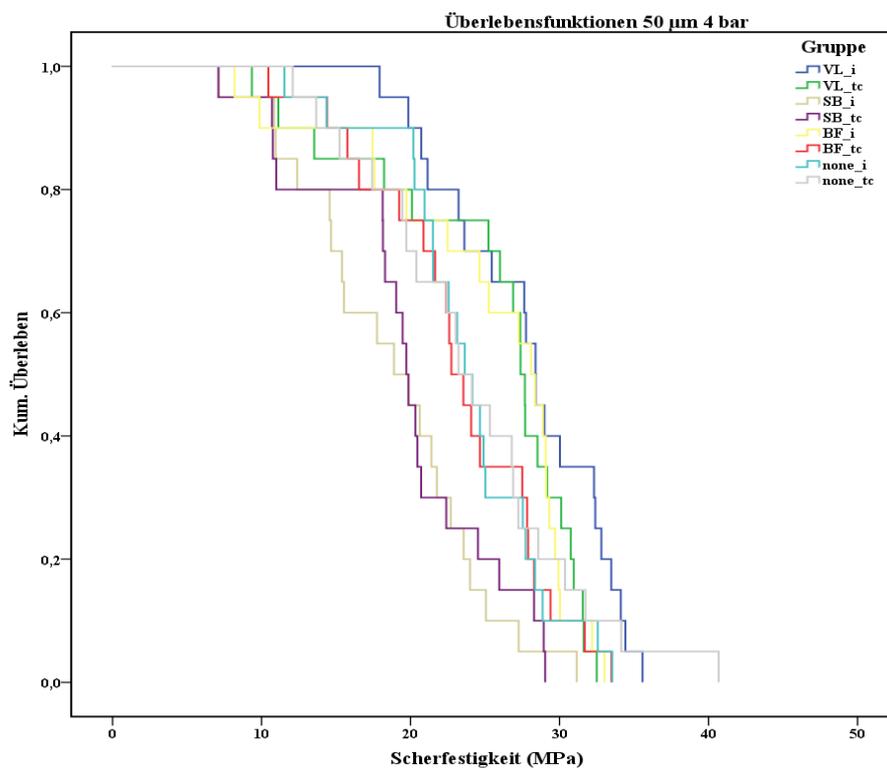


Abb. 42: Überlebenswahrscheinlichkeit 50 µm 4 bar

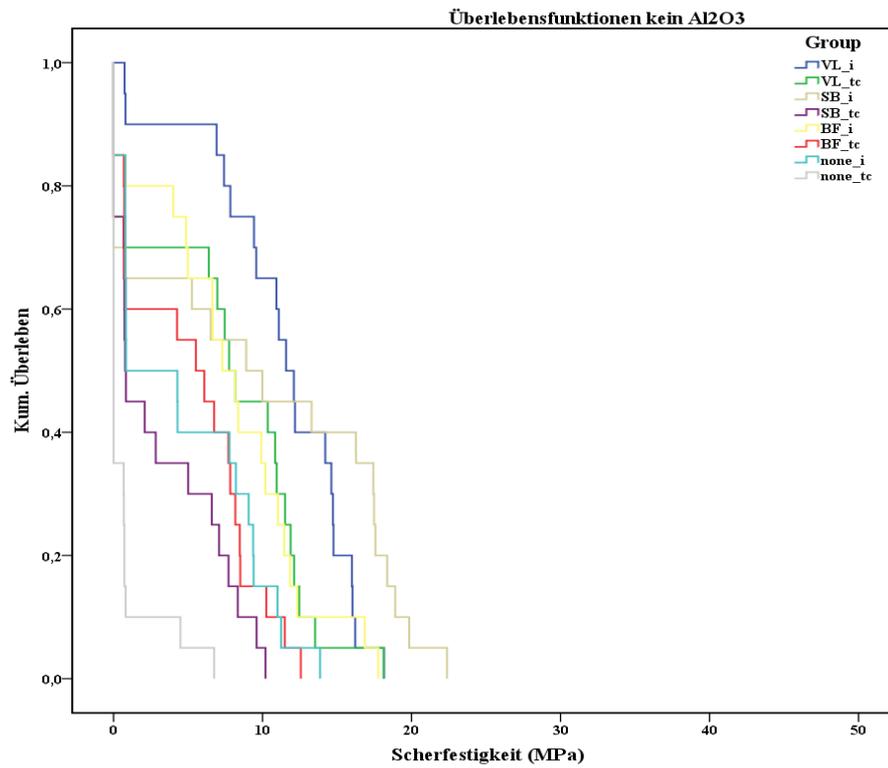


Abb. 43: Überlebenswahrscheinlichkeit kein Al₂O₃

Tab. 10: Kaplan-Meier Schätzer, Median in MPa, 95% Konfidenzintervall (KI)

| Gruppe | Vorbehandlung | Median | 95% KI | Gruppe | Vorbehandlung | Median | 95% KI |
|--------|---------------|--------|-----------|--------|---------------|--------|-----------|
| 1 | 110_2_VL_i | 28,3 | (21 ; 35) | 21 | 50_2_BF_i | 21,2 | (15 ; 26) |
| 2 | 110_2_VL_tc | 26,7 | (24 ; 28) | 22 | 50_2_BF_tc | 20,4 | (17 ; 23) |
| 3 | 110_2_SB_i | 24,2 | (19 ; 28) | 23 | 50_2_none_i | 21,0 | (15 ; 26) |
| 4 | 110_2_SB_tc | 19,1 | (11 ; 27) | 24 | 50_2_none_tc | 15,5 | (14 ; 16) |
| 5 | 110_2_BF_i | 27,2 | (24 ; 30) | 25 | 50_4_VL_i | 28,4 | (25 ; 30) |
| 6 | 110_2_BF_tc | 27,8 | (24 ; 31) | 26 | 50_4_VL_tc | 27,4 | (25 ; 29) |
| 7 | 110_2_none_i | 21,5 | (20 ; 22) | 27 | 50_4_SB_i | 18,9 | (13 ; 24) |
| 8 | 110_2_none_tc | 22,9 | (16 ; 29) | 28 | 50_4_SB_tc | 19,7 | (17 ; 21) |
| 9 | 110_4_VL_i | 32,5 | (28 ; 36) | 29 | 50_4_BF_i | 28,1 | (24 ; 31) |
| 10 | 110_4_VL_tc | 27,9 | (25 ; 30) | 30 | 50_4_BF_tc | 22,7 | (19 ; 25) |
| 11 | 110_4_SB_i | 22,1 | (18 ; 25) | 31 | 50_4_none_i | 23,6 | (20 ; 26) |
| 12 | 110_4_SB_tc | 26,8 | (23 ; 29) | 32 | 50_4_none_tc | 23,2 | (19 ; 26) |
| 13 | 110_4_BF_i | 29,7 | (25 ; 33) | 33 | none_VL_i | 11,6 | (8 ; 14) |
| 14 | 110_4_BF_tc | 31,1 | (28 ; 34) | 34 | none_VL_tc | 7,75 | (7 ; 10) |
| 15 | 110_4_none_i | 25,7 | (23 ; 28) | 35 | none_SB_i | 8,90 | (0 ; 17) |
| 16 | 110_4_none_tc | 26,6 | (20 ; 33) | 36 | none_SB_tc | 0,77 | (0 ; 1) |
| 17 | 50_2_VL_i | 26,9 | (22 ; 31) | 37 | none_BF_i | 7,30 | (2 ; 11) |
| 18 | 50_2_VL_tc | 17,4 | (8 ; 26) | 38 | none_BF_tc | 5,52 | (0 ; 10) |
| 19 | 50_2_SB_i | 17,4 | (13 ; 21) | 39 | none_none_i | 0,84 | (0 ; 9) |
| 20 | 50_2_SB_tc | 15,4 | (12 ; 18) | 40 | none_none_tc | 0,00 | (0 ; 1) |

5.5 Freie Oberflächenenergie SFE

Tabelle 11 zeigt die deskriptive Statistik von SFE in Abhängigkeit der Parameter Partikelgröße und Druck auf. In Abbildung 46 sind die Mittelwerte samt Standardabweichung im Säulendiagramm dargestellt.

Tab. 11: freie Oberflächenenergie SFE [mN/m]; arithmetisches Mittel (MW), Standardabweichung (SD), 95% Konfidenzintervall (KI)

| | MW \pm SD | 95% KI |
|-------------------------------------|----------------|---------------|
| 110 μ m_2bar | 52,7 \pm 1,7 | (51,3 ; 54,0) |
| 110 μ m_4bar | 52,8 \pm 1,3 | (51,7 ; 53,8) |
| 50 μ m_2bar | 54,0 \pm 2,2 | (52,3 ; 55,7) |
| 50 μ m_4bar | 52,2 \pm 0,6 | (51,6 ; 52,6) |
| kein Al ₂ O ₃ | 47,7 \pm 1,8 | (46,3 ; 49,1) |

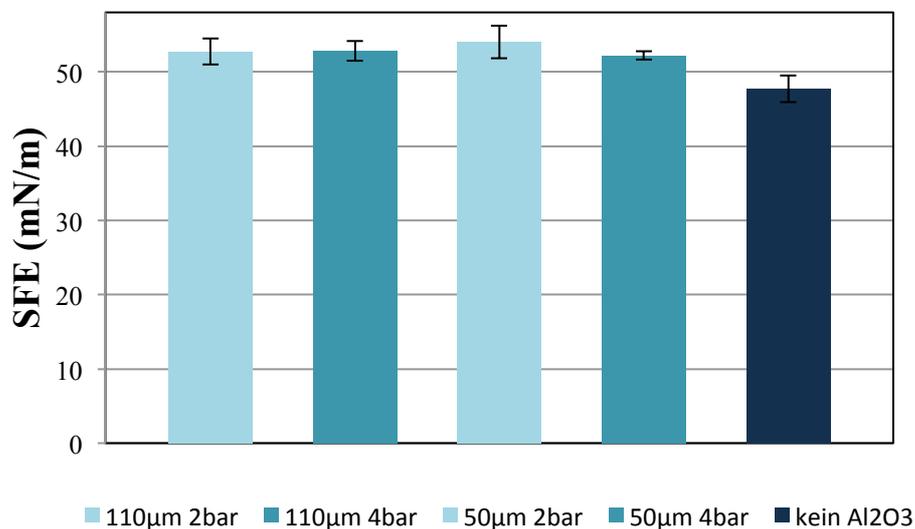


Abb. 44: SFE; arithmetische Mittel und Standardabweichung

Die globale Analyse verdeutlicht, dass SFE weder von Partikelgröße ($p=0,525$), noch von Druck ($p=0,098$) oder der Interaktion Partikelgröße und Druck ($p=0,063$) signifikant beeinflusst wird.

Die Mittelwerte von SFE weisen zwischen Vorbehandlungen der Partikelgrößen 110 μ m und 50 μ m keine signifikanten Unterschiede auf ($p=0,815$).

Betrachtet man SFE nach angewandtem Druck, so zeigen die Mittelwerte von 2 bar und 4 bar abgestrahlten Gruppen ebenso keine signifikanten Unterschiede ($p=0,251$).

5.6 Mittlere Rauheit R_a

Tabelle 12 ist die deskriptive Statistik der mittleren Rauheit R_a zu entnehmen. Abbildung 47 veranschaulicht die Mittelwerte samt Standardabweichung im Säulendiagramm.

Tab. 12: mittlere Rauheit R_a [μm]; arithmetisches Mittel (MW), Standardabweichung (SD), 95% Konfidenzintervall (KI)

| | MW \pm SD | 95% KI |
|------------------------------|-------------------|-----------------|
| 110 μm _2bar | 2,339 \pm 0,209 | (2,190 ; 2,488) |
| 110 μm _4bar | 3,075 \pm 0,123 | (2,987 ; 3,163) |
| 50 μm _2bar | 0,861 \pm 0,054 | (0,823 ; 0,900) |
| 50 μm _4bar | 1,447 \pm 0,155 | (1,336 ; 1,558) |
| kein Al_2O_3 | 0,172 \pm 0,012 | (0,164 ; 0,180) |

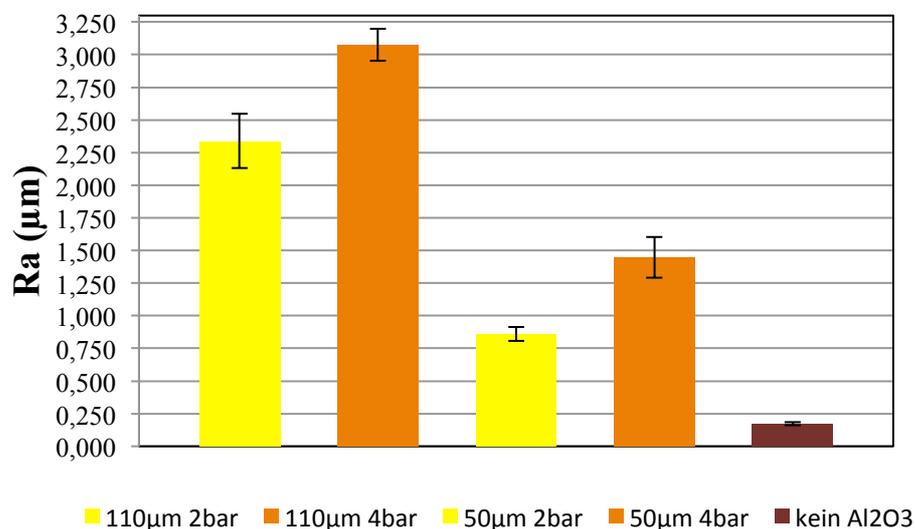


Abb. 45: Rauheit R_a , arithmetische Mittel und Standardabweichung

Die globale Datenanalyse ergibt, dass R_a signifikant von Partikelgröße ($p < 0,001$; $\eta_p^2 = 0,969$), gefolgt vom Druck ($p < 0,001$; $\eta_p^2 = 0,850$), beeinflusst wird. Die Interaktion von Partikelgröße und Druck hat keinen signifikanten Einfluss auf R_a ($p = 0,076$).

Die R_a -Mittelwerte sind nach Verwendung von 110 μm Partikelgröße signifikant höher als nach 50 μm Partikelgröße ($p < 0,001$).

Bei Betrachtung des Drucks zeigt sich ähnliches: 4 bar korundgestrahlte Oberflächen weisen signifikant größere mittlere Rauheiten als 2 bar gestrahlte Oberflächen auf ($p < 0,001$), nicht korundgestrahlte Oberflächen besitzen signifikant niedrigere R_a -Werte als korundgestrahlte PEEK-Oberflächen ($p < 0,001$).

5.7 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

Unter dem Rasterelektronenmikroskop können sowohl bei 500-facher als auch 1000-facher Vergrößerung unregelmäßig zerklüftete, aufgeraute Oberflächen beobachtet werden. Dabei ist ersichtlich, dass mit einer Partikelgröße von 110 µm größere Rauheiten als mit 50 µm erzeugt werden, ebenso bewirkt ein Abstrahl Druck von 4 bar ein ausgeprägteres Oberflächenmuster als ein Druck von 2 bar. Die rauste Oberfläche aller Vorbehandlungen stellt sich nach Korundstrahlen mit 110 µm Aluminiumoxid bei 4 bar Druck dar. Die negative Kontrollgruppe (kein Al₂O₃, poliert auf P1200) zeigt keine Zerklüftungen oder Aufrauungen, lediglich Schleifspuren der Poliermaschine und Staubpartikel auf der Oberfläche sind zu erkennen.

Auf den Aufnahmen der mit 50 µm Aluminiumoxid bei 2 bar vorbehandelten Oberfläche sind helle, dichtere Areale zu erkennen. Aufgrund der sorgfältigen Reinigung im Ultraschallbad und dem folgenden staubgeschützten Trocknungsvorgang der Prüfkörper kann die Annahme gemacht werden, dass es sich um in die PEEK-Oberfläche eingeschossene Korundpartikel handelt.

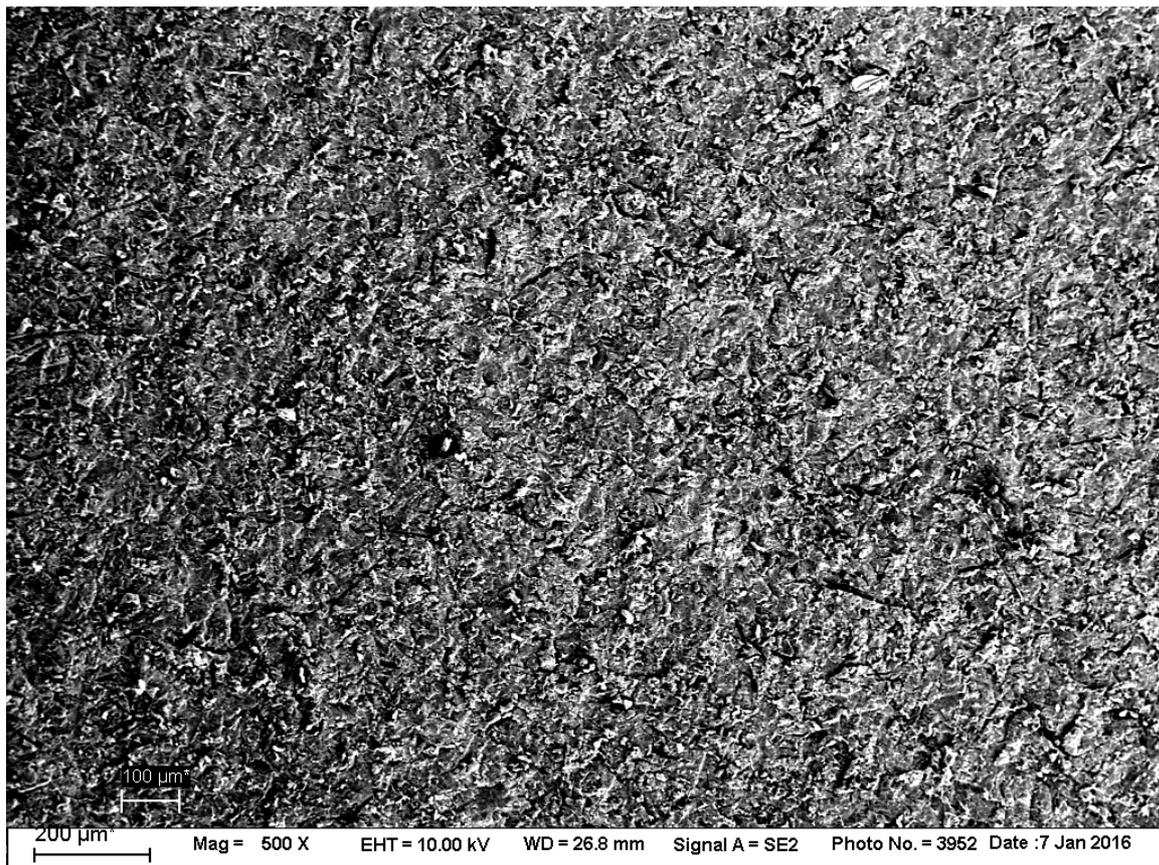


Abb. 46: 110 µm 2 bar korundgestrahlte PEEK-Oberfläche, 500-fache Vergrößerung

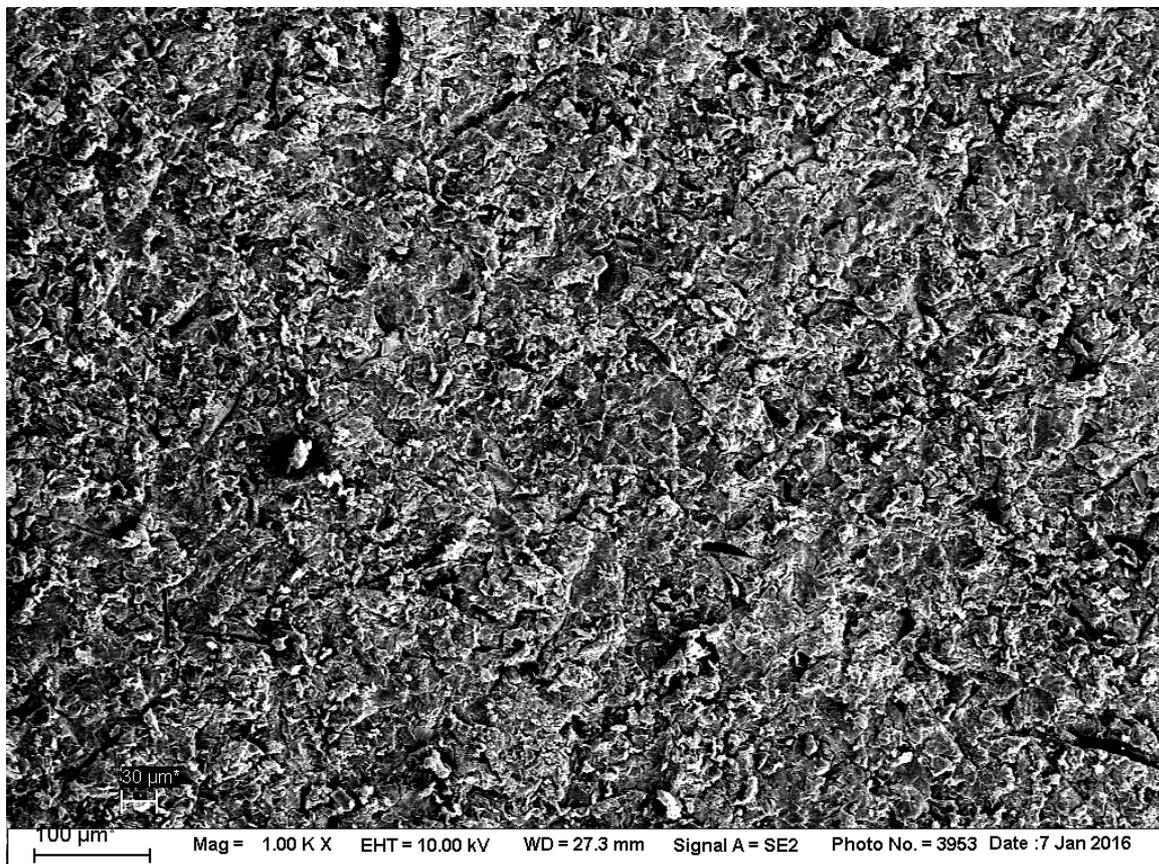


Abb. 47: 110 µm 2 bar korundgestrahlte PEEK-Oberfläche, 1000-fache Vergrößerung

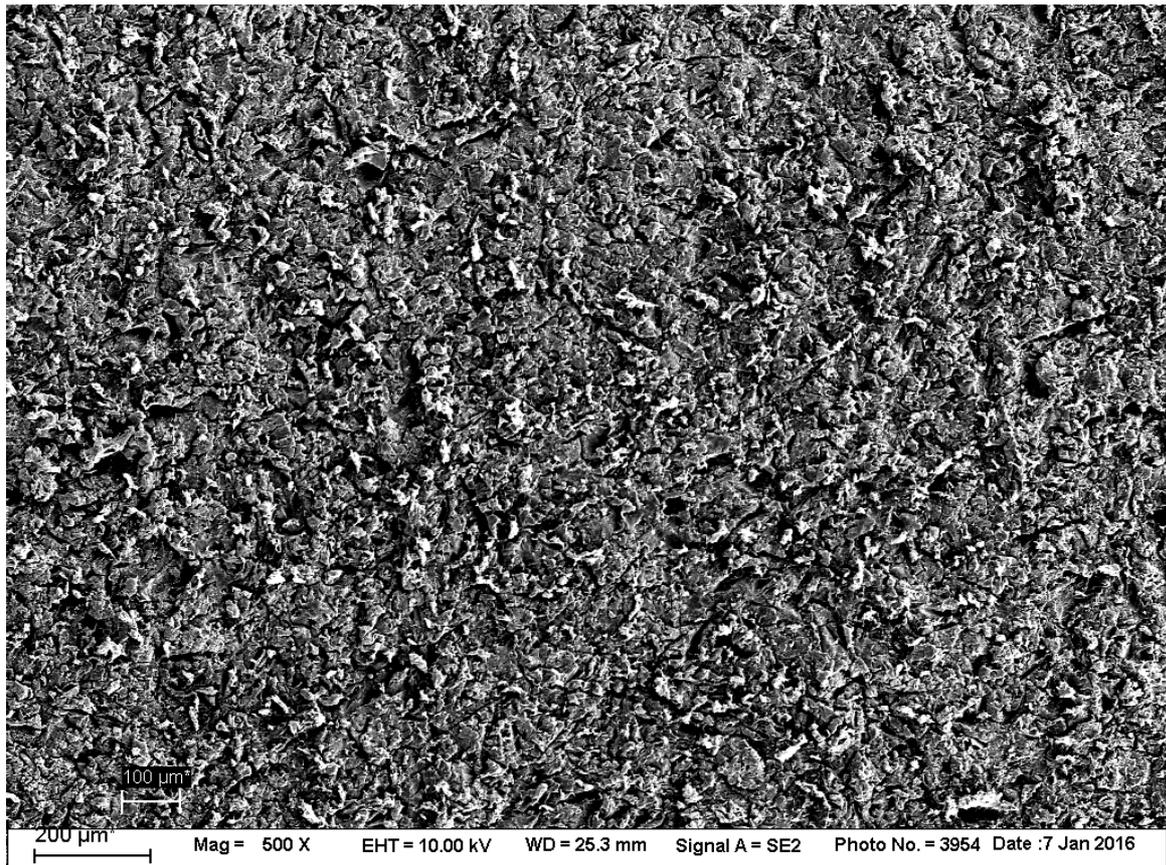


Abb. 48: 110 µm 4 bar korundgestrahlte PEEK-Oberfläche, 500-fache Vergrößerung

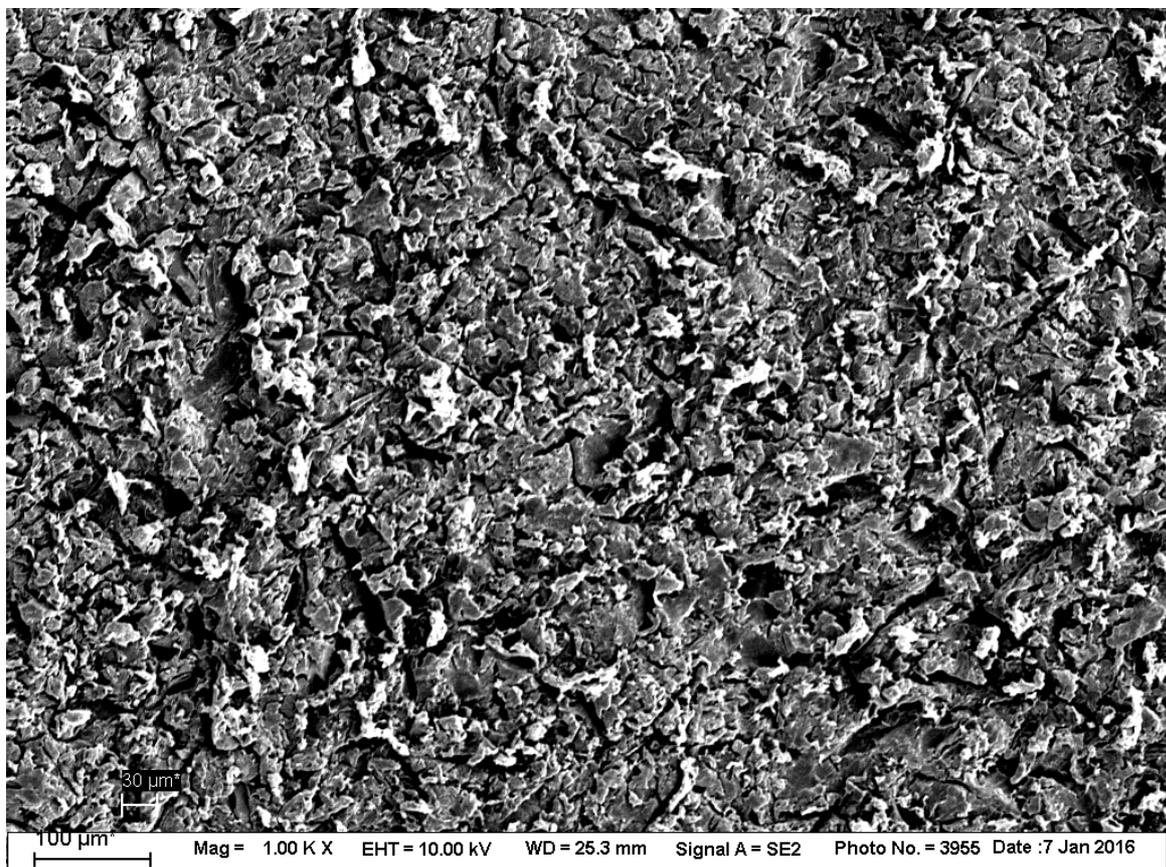


Abb. 49: 110 µm 4 bar korundgestrahlte PEEK-Oberfläche, 1000-fache Vergrößerung

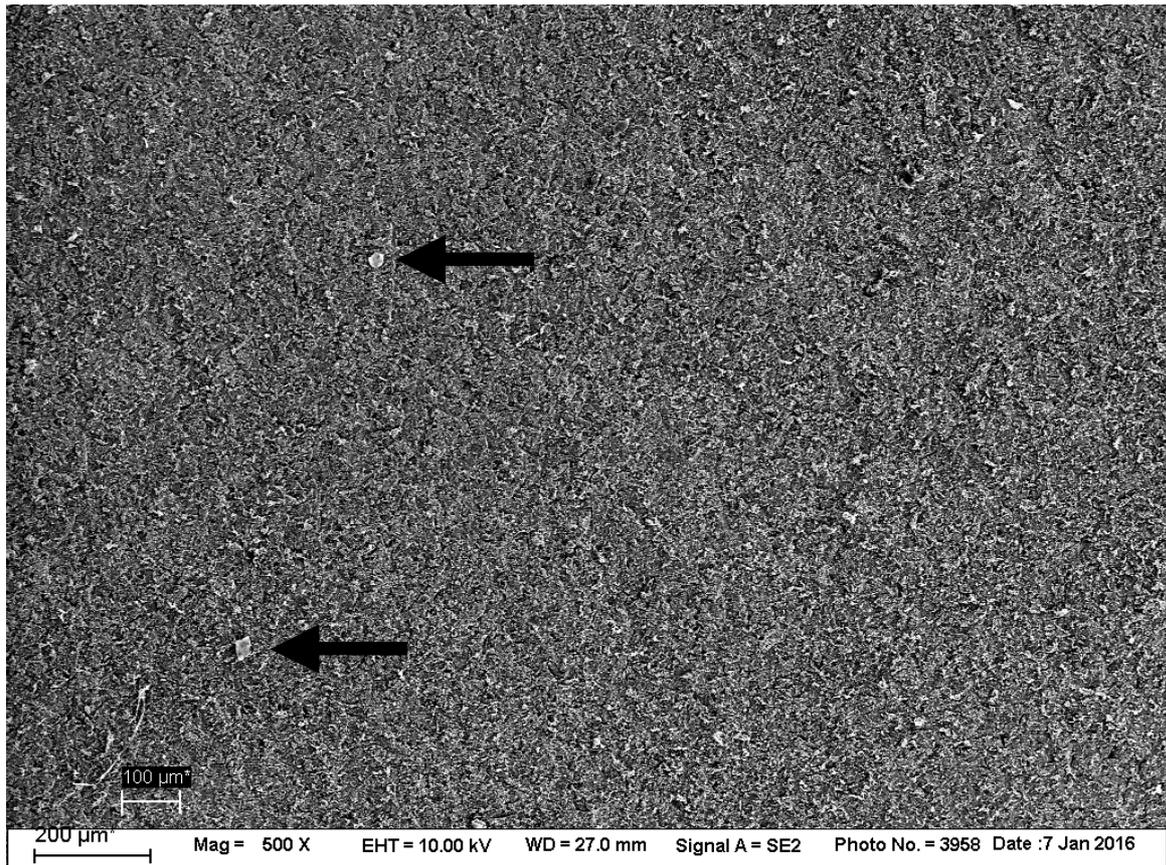


Abb. 50: 50 µm 2 bar korundgestrahlte Oberfläche, 500-fache Vergrößerung, Pfeile deuten auf Korundpartikel

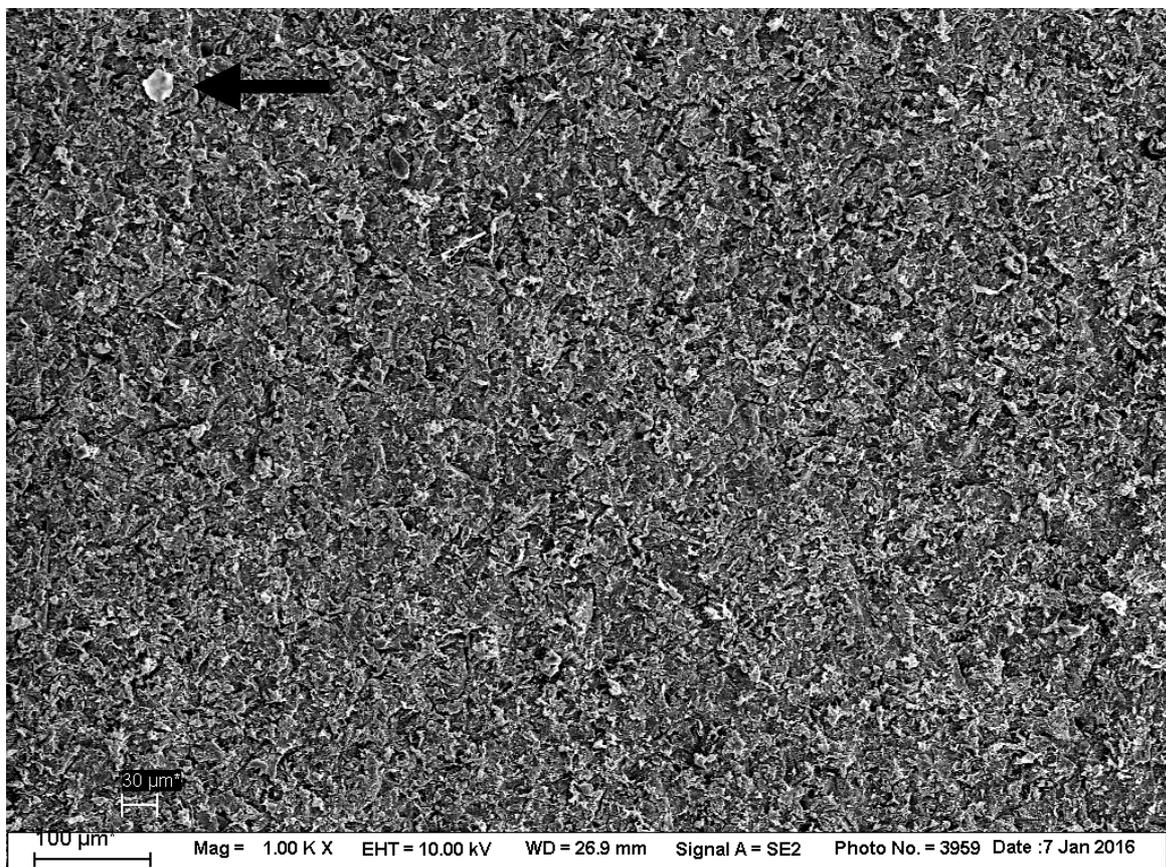


Abb. 51: 50 µm 2 bar korundgestrahlte Oberfläche, 1000-fache Vergrößerung, Pfeil deutet auf Korundpartikel

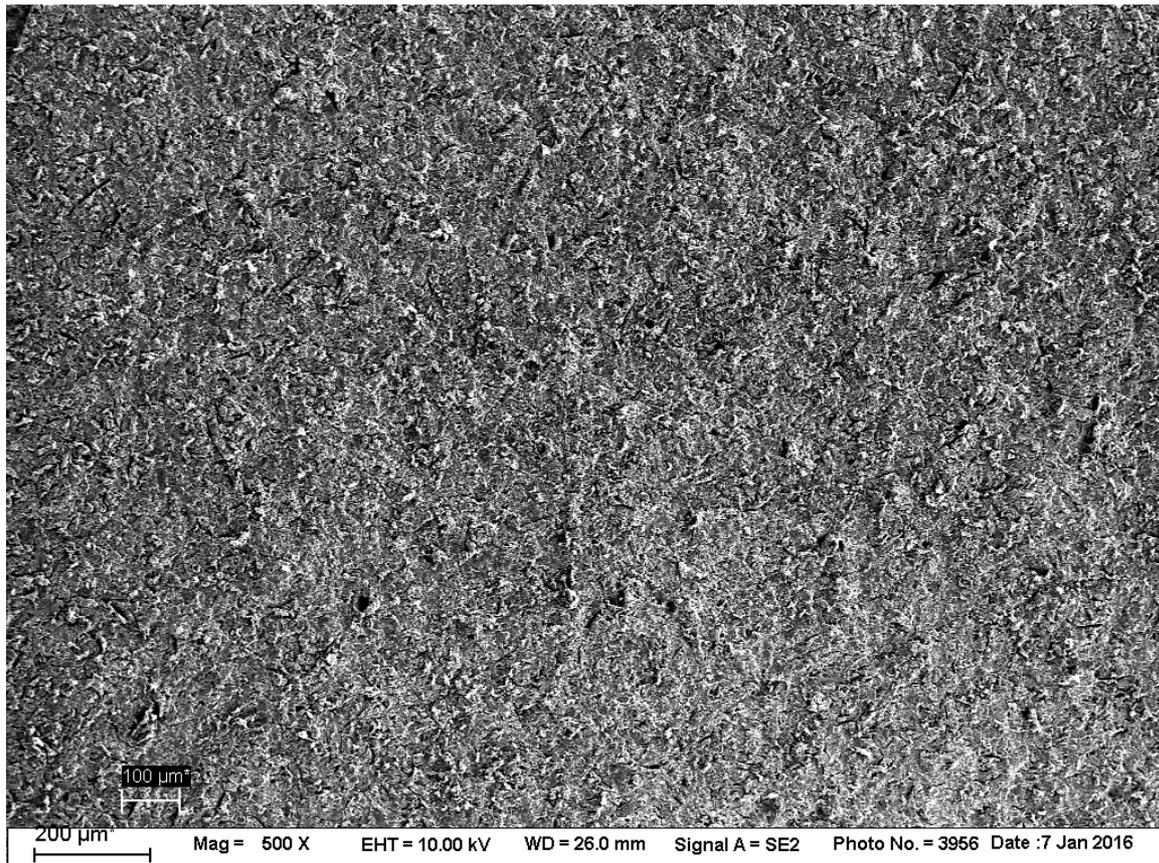


Abb. 52: 50 µm 4 bar korundgestrahlte Oberfläche, 500-fache Vergrößerung

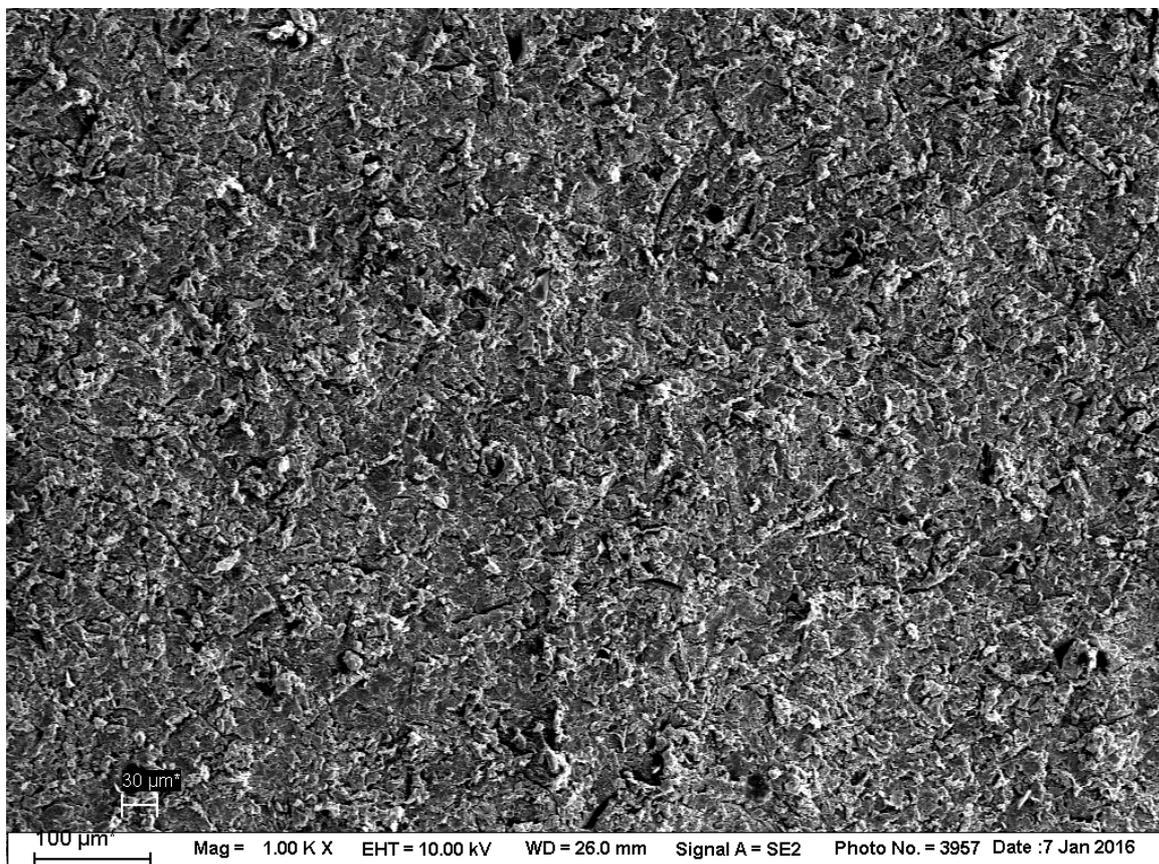


Abb. 53: 50 µm 4 bar korundgestrahlte Oberfläche, 1000-fache Vergrößerung

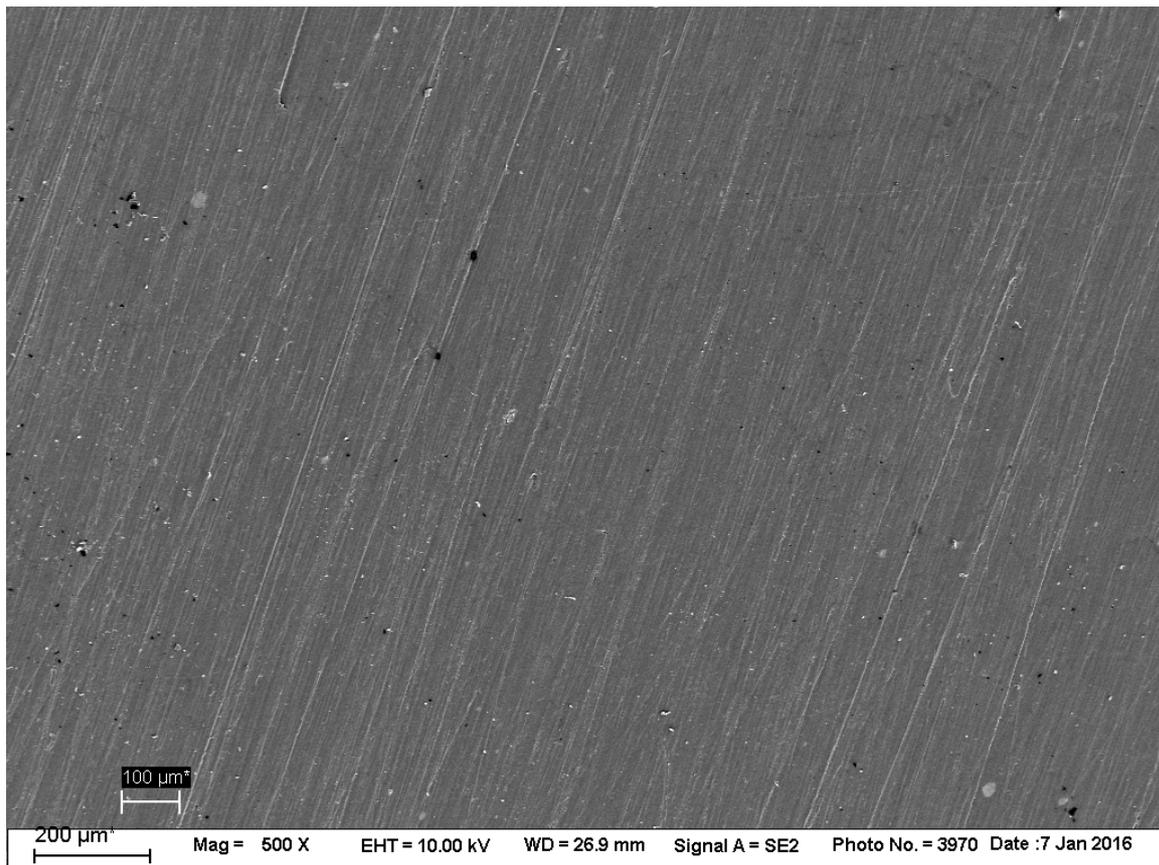


Abb. 54: Kontrollgruppe, auf P1200 poliert, nicht korundgestrahlt, 500-fache Vergrößerung

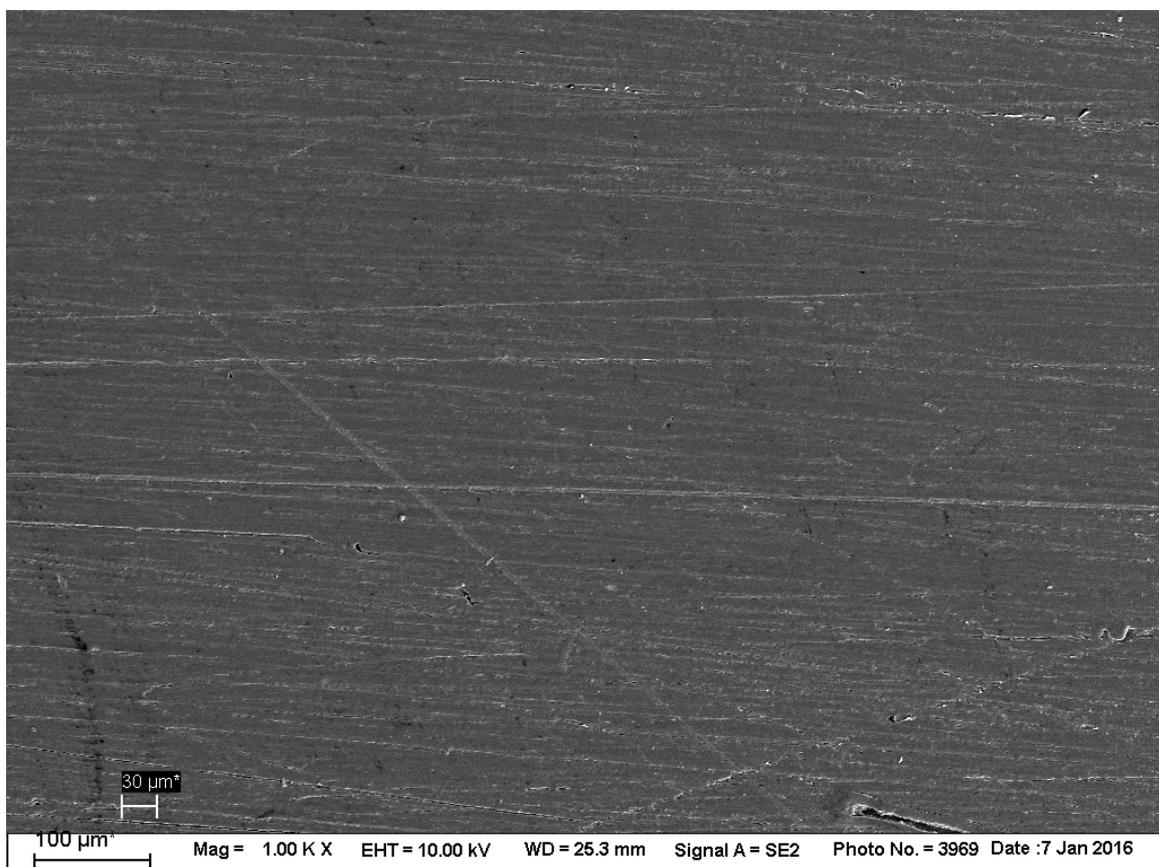


Abb. 55: Kontrollgruppe, auf P1200 poliert, nicht korundgestrahlt, 1000-fache Vergrößerung

6 Diskussion

Zuverlässige Verbundfestigkeiten zwischen Gerüstmaterialien und Verblend- oder Prothesenkunststoffen sind essentiell für den klinischen Erfolg von Zahnersatz aus PEEK [21, 24, 27, 38, 104, 114]. Diese Dissertation untersuchte die Scherfestigkeiten von PEEK zu PMMA nach unterschiedlichen Vorbehandlungen wie Korundstrahlen, der Applikation von Adhäsivsystemen und thermischer Alterung.

Die aufgestellte Nullhypothese besagte, dass mechanische wie chemische Vorbehandlungen oder thermische Alterung keine signifikanten Unterschiede der Scherfestigkeiten zwischen PEEK und PMMA bewirkten. Desweiteren hätten Abstrahlparameter Partikelgröße und Druck keinen signifikanten Einfluss auf SFE und R_a .

Die Ergebnisse der durchgeführten Dissertation zeigen, dass die Applikation von Adhäsivsystemen, korundstrahlen unterschiedlicher Partikelgrößen und Drucke sowie thermische Alterung signifikant unterschiedliche Scherfestigkeiten zwischen PEEK und PMMA erzeugen. Die Nullhypothese muss für die Scherfestigkeiten somit abgelehnt werden.

Auf die freie Oberflächenenergie SFE besaßen die Parameter Partikelgröße und Druck in dieser Untersuchung keinen signifikanten Einfluss, die Nullhypothese kann hierbei angenommen werden.

Mittlere Rauheit R_a wird wiederum von Partikelgröße und Abstrahldruck signifikant beeinflusst, folglich muss die Nullhypothese hier abgelehnt werden.

Es ist allgemein festzustellen, dass zuverlässige Verbundfestigkeiten von dentalen Kunststoffen zu PEEK möglich sind. Aufgrund des äußerst reaktionsträgen Verhaltens des teilkristallinen Thermoplasts PEEK sind jedoch Vorbehandlung und Konditionierung der Oberflächen von enormer Bedeutung. Adhäsivsysteme erwiesen sich in vorausgegangenen Studien als effektives Verfahren, Verbundfestigkeiten zu PEEK zu steigern. Von besonderer Bedeutung ist dabei deren chemische Zusammensetzung: MDP zeigte keinen positiven Effekt auf Verbundfestigkeiten. Grund hierfür scheint die Abwesenheit von Metalloxiden zu sein, wie sie auf Oberflächen von CoCrMo-Legierungen zu finden sind. Die Phosphatgruppe des bifunktionellen Moleküls kann somit keine chemische Reaktion zu PEEK oder DMA eingehen [24, 109, 110]. Ebenso bewirkt die Anwesenheit von Silan in Adhäsivsystemen keine Verbundfestigkeitssteigerung, da keine hydrophilen Komponenten auf den Oberflächen der Verblend- oder Gerüstkunststoffe verfügbar sind, zu welchen ein Verbund mit

organischen Kunststoffen vermittelt werden könnte. In der durchgeführten Studie konnte dies bestätigt werden: das Silan- und MDP-haltige, selbstätzende Adhäsivsystem (Scotchbond Universal) konnte, ungeachtet der Vorbehandlung durch Korund oder thermischer Alterung, keine signifikant höheren Verbundfestigkeiten als die Adhäsivsysteme auf PETIA-, MMA-, DMA- oder UDMA-Basis erzeugen. Vom Hersteller ist Scotchbond Universal zur Konditionierung für direkte und indirekte Füllungen sowie deren Reparatur ausgeschrieben, nicht jedoch zur Verblendung von Gerüstmaterialien aus Hochleistungsthermoplasten. In einer Studie zu Befestigungszementen kamen die Autoren auch zu dem Schluss, dass selbstadhäsive Befestigungsmaterialien keinen überzeugenden Verbund zu PEEK herstellen könnten, wenn keine zusätzliche Oberflächenvorbehandlung durchgeführt wird [28]. Die Anwesenheit von MMA in Adhäsivsystemen scheint herausragende Bedeutung für Verbundfestigkeitssteigerung zu haben, insbesondere das Vorhandensein von PETIA und DMA stellte sich als positiv heraus. Angenommen wurde, dass PETIA die PEEK-Oberflächen anzulösen vermag, MMA in diese hineinquellen und DMA den Verbund zum Methacrylat-haltigen Kunststoff herstellt [21-25, 29, 38, 101, 114]. Diese Beobachtungen stehen deutlich im Einklang mit der durchgeführten Studie, so ist fallen die MMA-haltigen Adhäsivsysteme visio.link und dialog Bonding Fluid durch höhere Scherfestigkeitswerte als Scotchbond Universal auf. 110 µm bei 4 bar und bei 50 µm Al₂O₃ abgestrahlten Oberflächen erzeugte das PETIA-, MMA- und DMA- haltige Adhäsivsystem (visio.link) signifikant höhere Verbundfestigkeiten als das selbstätzende Adhäsivsystem, wenn keine thermische Alterung durchgeführt wurde. Auch nach thermischer Alterung waren auf 110 µm und 2 bar und 50 µm und 4 bar korundgestrahlten Oberflächen aufgrund der Applikation von PETIA-, MMA- und DMA-haltigen Adhäsivsystemen signifikant höhere Scherverbundfestigkeiten messbar als für das MDP- und HEMA-haltige selbstätzende Adhäsivsystem. Ein weiteres Adhäsivsystem auf MMA- und UDMA-Basis (dialog Bonding Fluid) fand in der durchgeführten Studie Verwendung, welches, wie das PETIA- und MMA-haltige Adhäsivsystem auch, vom Hersteller als Haftvermittler zwischen Hochleistungsthermoplast-Gerüstmaterialien und PMMA-Verblendungen ausgewiesen ist. Es zeigte im Vergleich zu dem selbstätzenden Adhäsivsystem signifikant höhere Scherverbundfestigkeiten nach 110 µm beziehungsweise 50 µm korundstrahlen bei 4 bar, wenn keine thermische Alterung stattfand. Auch nach 10 000 Zyklen thermischer Alterung waren die Scherverbundfestigkeitswerte nach 110 µm bei 2 bar für das MMA- und UDMA-haltige Adhäsivsystem signifikant höher als für das selbstätzende Adhäsivsystem. Nach einer Vorbehandlung von 50 µm bei 2 bar ohne Thermocycling war

jedoch kein signifikanter Unterschied zu dem selbstätzenden Adhäsivsystem oder der Kontrollgruppe ohne Adhäsivsystem ersichtlich.

Die Vorbehandlung von PEEK-Oberflächen mit abrasiven Strahlmitteln kam in der Vergangenheit zur Anwendung, um Verbundfestigkeitssteigerung zu erreichen [12, 24, 25, 27, 105]. Es wurde die Partikelgröße variiert, um unterschiedliche Rauigkeitsmuster zu schaffen. Die Literaturlage zeigt dabei kontroverse Ergebnisse auf: während in einer Studie im Scherversuch mit 110 μm korundgestrahlte Oberflächen signifikant höhere Verbundfestigkeiten als mit 50 μm korundgestrahlte Oberflächen zeigen [12], ist in anderen Studien kein signifikanter Unterschied der Scher- und Zugfestigkeiten durch Verwendung verschiedener Partikelgrößen festzustellen [27, 105]. In der durchgeführten Studie sind ebenfalls beide Phänomene zu beobachten: in allen Vergleichsgruppen besaßen mit 110 μm korundgestrahlte Prüfkörper höhere Scherfestigkeitswerte als mit 50 μm gestrahlte, allerdings war der Unterschied nur in der Hälfte der Fälle signifikant. Nach Konditionierung mit einem PETIA- und MMA-haltigen Adhäsivsystem ist nur nach einem Abstrahldruck von 2 bar und thermischer Alterung ein signifikanter Unterschied der Scherfestigkeiten zwischen 110 μm und 50 μm erkennbar. Als Erklärung könnte hierfür dienen, dass der chemische Einfluss dieses potenten, PETIA- und MMA- haltigen Adhäsivsystems auf Verbundfestigkeiten größer zu sein scheint, als der des Korundstrahlens. 2015 stellten Untersuchungen gleichfalls fest, dass der Einfluss von Adhäsivsystemen den des Korundstrahlens, mit zunehmender Alterung jedoch, dominieren kann [25]. Auf mit UDMA- und MMA-haltigem Adhäsivsystem konditionierten Oberflächen sind generell signifikant höhere Scherfestigkeiten nach Verwendung von 110 μm als von 50 μm Partikelgröße zu beobachten. Nach Applikation des selbstadhäsiven Adhäsivsystems sind ebenfalls immer signifikant höhere Scherfestigkeiten für 110 μm als für 50 μm Partikelgröße zu beobachten, mit Ausnahme der 4 bar korundgestrahlten Oberflächen ohne thermische Alterung. Der chemische Einfluss scheint für diese beide Adhäsivsysteme in geringerem Maße den Einfluss der Partikelgröße zu überdecken, als der Einfluss des PETIA-haltigen Adhäsivsystems dies tut. Literatur zum Einfluss des Abstrahldrucks auf Verbundfestigkeiten ist dünn gesät. Bei Verwendung von 4 bar Druck wurden in Studien geringere Scherfestigkeiten als in Untersuchungen beobachtet, welche 2 bar Druck bei identischen Partikelgrößen verwendeten [27, 87, 102]. Die selbst durchgeführte Studie weist zu einem Drittel der Vergleichsgruppen in signifikanter Weise auf höhere Scherfestigkeiten für 4 bar als 2 bar hin, in zwei Dritteln der Vergleiche konnten keine signifikanten Unterschiede der Scherfestigkeiten durch unterschiedliche Drucke

festgestellt werden. Die Ergebnisse bezüglich des Drucks stellen sich allgemein als zu heterogen dar, dass eindeutige Schlussfolgerungen gemacht werden könnten, was weitere Untersuchungen diesbezüglich notwendig macht. In einer Untersuchung zu Verblendkunststoffen wurden unterschiedliche Drucke von 2 und 2,8 bar angewandt, kombiniert jedoch mit unterschiedlichen Partikelgrößen, was Aussagen über den alleinigen Einfluss des Drucks erschwert [25]. Bisherige Studiendesigns enthielten meist nur eine Partikelgröße und einen Druck, womit direkte Vergleiche zwischen unterschiedlich abrasiven Vorbehandlungen nicht möglich waren. Die Betrachtung mehrerer Studien nebeneinander gestaltet sich schwierig, da durch unterschiedliche Versuchsaufbauten und Adhäsivsysteme eine Vergleichbarkeit fraglich erscheint. Ergebnisse hängen stark von einer Vielzahl von Parametern ab, was Vorsicht bei der Interpretation der Ergebnisse erfordert [25]. Die abrasive Vorbehandlung durch Korundstrahlen ist eine effektive Methode, Verbundfestigkeiten zu erhöhen. Nicht abgestrahlte Oberflächen zeigten in der durchgeführten Studie signifikant niedrigere Scherfestigkeiten als mit Al_2O_3 vorbehandelte Oberflächen. Dies steht in Einklang mit vorausgegangen Untersuchungen zum Verbund von PEEK zu Befestigungs- und Verblendkunststoffen [24, 25, 38, 87, 101, 104, 105, 114]. Die genauere Betrachtung der Kombinationsmöglichkeiten von Partikelgröße und Druck zeigt dabei auf, dass mit 110 μm Partikelgröße bei einem Druck von 4 bar korundgestrahlte PEEK Oberflächen die zuverlässigsten Verbundfestigkeiten erzielen zu scheinen. Was sich bei getrennter Betrachtung der Parameter Partikelgröße und Druck teilweise abzeichnete, scheint sich bei kombinierter Betrachtung zu bestätigen. Die Darstellungen der Kaplan-Meier-Schätzer zeigen grafisch auf, dass, verglichen zu den anderen Kombinationsmöglichkeiten aus Partikelgröße und Druck, 110 μm und 4 bar abgestrahlte Proben eine weitere Spanne von Scherkräften überleben. Bei einer Scherbelastung von 20 MPa beträgt hier die Überlebenswahrscheinlichkeit noch 70-90%, während sie beispielsweise bei 50 μm und 2 bar Druck auf einem Bereich von 20-70% abgefallen ist. Weiter bestätigt wird das hohe Potential der 110 μm und 4 bar korundgestrahlten Oberflächen durch die Rauheitsmessung und REM-Aufnahmen. Hierbei wurden höchste mittlere Rauheitswerte R_a gemessen, auf den rasterelektronischen Aufnahmen sind die größten Oberflächenmuster erkennbar, welche mikromechanische Retention und Oberflächenvergrößerung bewirken. Der Einfluss von Thermocycling auf die Verbundfestigkeit von Kunststoffen wird kontrovers diskutiert. Es finden sich Indizien sowohl für Steigerung als auch für Schwächung der Verbundfestigkeiten. In der durchgeführten Dissertation wiesen von 20 thermisch gealterten Gruppen 5% signifikante Zunahme und 20% signifikante Abnahme der Scherfestigkeiten auf. Somit sind

bei 75% der thermisch gealterten Proben keine signifikanten Unterschiede der Scherfestigkeit durch Thermocycling erkennbar gewesen. Eine Steigerung der Scherfestigkeitswerte war bei 110 μm und 4 bar korundstrahlen nach Applikation von Scotchbond Universal und thermischer Alterung zu beobachten. Dies kann durch wärmebedingte Nachpolymerisation der Proben erklärt werden. Dieses Ergebnis deckt sich mit Beobachtungen anderer Autoren, welche neben Verringerung auch Zunahme von Verbundfestigkeiten nach thermischer Alterung zeigten [25]. Einen eindeutig negativen Effekt der thermischen Alterung wurde in einer Untersuchung nach 5000 Zyklen im Thermolastwechsler beobachtet: es entstanden Sprünge und Risse in allen Prüfkörpern. Die Schwächung des Verbunds wurde durch unterschiedliche E-Moduln und Wärme-Ausdehnungs-Koeffizienten von Gerüst und Verblendung erklärt, welche bei Temperaturschwankungen zu Spannungen führen [23]. Daher ist es von enormer Wichtigkeit, E-Modul und WAK von Gerüst und Verblendung so aufeinander abzustimmen, um Spannungen zu minimieren und Verbundversagen somit zu vermeiden. Dass drei Viertel der untersuchten Gruppen keine Änderung der Verbundfestigkeitswerte nach thermischer Alterung zeigten, ähnelt wiederum Studienergebnissen zu Oberflächenkonditionierungen von PEEK aus dem Jahr 2012. Hier konnten keine signifikanten Unterschiede der Zugfestigkeiten zwischen 37500 Zyklen Thermolastwechsel und 0 Zyklen Thermolastwechsel festgestellt werden [114].

Diese Dissertation zeigte übereinstimmend mit vorausgegangenen Untersuchungen überwiegend adhäsive Bruchmuster. Eine andere Studie, welche den Verbund von PEEK zu einem Komposit-Flowable-Restaurationsmaterial untersuchte, zeigte meist adhäsives Versagen [87], ein Autor beobachtete im Scherversuch auf korundgestrahlten PEEK-Oberflächen nie weniger als 87% adhäsive Brüche von Befestigungsmaterialien [27]. Auch in der Studie zu Oberflächenkonditionierungen von PEEK aus dem Jahr 2012 herrschten adhäsive Bruchmuster zwischen PEEK und einem Provisorienkunststoff vor. Wurde die Verbundfläche jedoch mit einem auf multifunktionellen Methacrylaten basierendem Reparaturlack vorbehandelt, waren kohäsive Brüche in 30-50% der Fälle zu beobachten [114]. Der Verbund wurde dabei so sehr gesteigert, dass bei Belastung eher die Kunststoffe selbst als der adhäsive Verbund versagten. Im Zugversuch bei der Untersuchung dreier unterschiedlicher PAEK wurden hauptsächlich adhäsive Brüche beobachtet, wobei deutlich wurde, dass adhäsive Brüche mit niedrigeren Verbundfestigkeitswerten, kohäsive eher mit höheren Verbundfestigkeitswerten (etwa durch Faserfüllkörper) vergesellschaftet sind [38]. Kohäsives Versagen in PEEK war in der Studie generell nicht zu beobachten, was Ergebnisse

anderer Untersuchungen bestätigt. [21, 22, 24]. Generelles Überwiegen der kohäsiven Bruchmuster in Verblendkunststoffen nach Applikation PETIA- und MMA-haltiger Adhäsivsysteme konnte wiederum nicht bestätigt werden. Diese Differenzen könnten unterschiedlicher Testmethoden und Materialien geschuldet sein [22]. Auch Mischbrüche in PMMA und PEEK nach Korundstrahlen waren in der vorlegten Untersuchung nicht erkennbar, was Studien der Vergangenheit bestätigen [22, 24]. Andererseits zeigten jedoch vergangene Studien auch gemischtes Versagen, was durch andere Versuchsaufbauten (Zugversuch, Scherversuch) oder Materialien (Verblendkunststoffe, Befestigungsmaterialien) erklärt werden könnte [21, 101, 104]. Als vorzeitiges Verbundversagen wurden Proben klassifiziert, welche sich vor dem Messvorgang der Scherfestigkeit von der PEEK-Oberfläche lösten oder so früh im Messvorgang frakturierten, dass die Universalprüfmaschine keinen Messwert erheben konnte. Dieses Phänomen fand ausschließlich auf nicht korundgestrahlten PEEK-Oberflächen statt. Als Gründe sind geringe initiale Festigkeiten durch fehlende mechanische Verankerung und Spannungen durch Thermocycling aufzuführen. Anhand der Tatsache, dass keine Verbünde der korundgestrahlten Oberflächen vorzeitig versagten, wird die Bedeutung des abrasiven Abstrahlvorgangs demonstriert. Auch andere Autoren beobachteten vorzeitiges Verbundversagen im Scherversuch. Hierbei waren 15% der mit 45 µm korundgestrahlten PEEK-Oberflächen betroffen [104], was eher im Widerspruch zur selbst durchgeführten Studie steht. Ursächlich für die Diskrepanzen können andere Partikelgrößen, adhäsive Vorbehandlungen oder Versuchsaufbauten sein.

Korundgestrahlte PEEK-Oberflächen besitzen keine signifikant höhere freie Oberflächenenergie SFE als nicht korundgestrahlte Oberflächen. Auch Variationen in Partikelgröße und Druck führen zu keinen signifikanten Unterschieden von SFE. Im Sinne der Benetzbarkeit war es in dieser Studie also unerheblich, ob oder mit welchen Partikelgrößen und Drucken abgestrahlt wird.

In einer vergangenen Studie konnten ebenso keine signifikanten Unterschiede der freien Oberflächenenergie im Vergleich von aufgerauten und nicht aufgerauten Oberflächen entdeckt werden. Allerdings waren in dieser Studie die Oberflächen ausschließlich mit Piranha- oder Schwefelsäure geätzt und nicht korundgestrahlt worden [21].

Dass Aufrauung der Oberfläche keinen Effekt besäße, widersprach einer Studie, deren Autoren feststellten, dass SFE nach 50 µm bei 2 bar Korundstrahlen signifikant größer ist als ohne Oberflächenvorbehandlung [24]. Da sich die Methodik der Studien unterscheidet, müssen die teils widersprüchlichen Ergebnisse mit Sorgfalt interpretiert und durch zukünftige

Untersuchungen weiter geprüft werden. Durch Vergrößerung der Oberfläche und Schaffung mikromechanischer Retentionsmöglichkeit ist eine Korrelation zwischen R_a und Verbundfestigkeiten zu erkennen [24, 25, 38, 87, 105, 154]. Der Einfluss der Parameter Partikelgröße und Druck durch Korundstrahlen ist in der vorgelegten Studie dabei unverkennbar: größere Partikelgrößen und Drucke rauhen PEEK-Oberflächen stärker auf als niedrigere Partikelgrößen und Drucke. Die Partikelgröße nimmt dabei einen höheren Stellenwert ein als der Abstrahl Druck. Zu dieser Erkenntnis gelangten auch Studien, welche durch Verwendung von 110 μm Korund größere Rauheiten als durch 50 μm Korund erhielten [12]. Andere Untersuchungen entdeckten jedoch keine signifikanten Unterschiede der Rauheiten nach unterschiedlichen Partikelgrößen und Drucken, wobei die Vergleichbarkeit zu dieser Studie schwerfällt, da teilweise andere Korngrößen und Drucke angewandt wurden [25]. In Übereinstimmung mit anderen Studien wird dennoch belegt, dass die Vorbehandlung von PEEK mit Korund signifikant höhere Rauheiten zu Folge hat als ohne Korundvorbehandlung [24, 87]. Adäquate Aufrauung von PEEK ist essentiell für Verbundfestigkeiten zu anderen Kunststoffen [24, 101, 114], was die Wichtigkeit der Abstimmung der Parameter Partikelgröße und Druck auf den zu behandelnden Werkstoff unterstreicht.

Analog zur gemessenen mittleren Rauheit R_a von korundgestrahlten Oberflächen sind auf rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ähnliche Phänomene erkennbar. 110 μm Partikelgröße erzeugte gröbere, zerklüftete Oberflächen als 50 μm . 4 bar Druck scheinen einen höheren Effekt als 2 bar auf das Aufrauungsmuster zu besitzen. Dies steht im Gegensatz zu Beobachtungen einer Studie, welche nach 50 μm korundstrahlen ein prominenteres Abstrahlmuster als nach 110 μm zeigte [27]. Erklärt werden könnten diese Unterschiede durch teils unterschiedlich angewandte Drucke oder, dass durch korundstrahlen erzeugte Oberflächenmuster nach gewisser Zeit in sich kollabieren könnten. Somit wären Vergleiche zu anderen REM-Aufnahmen erschwert.

Ein Einschleifen von Korundpartikeln konnte ähnlich zu bisherigen Studien festgestellt werden [87, 105]. Die eingeschleiften Partikel könnten Einfluss auf Verbundfestigkeitsmechanismen besitzen [87], hierzu sind weitere Untersuchungen jedoch von Nöten.

Der Korundstrahlvorgang erfolgte manuell. Es ist nicht gänzlich auszuschließen, dass ein Abstand von 10 mm und ein Winkel von 45° immer genau eingehalten werden konnten. Die Einstellung des Drucks erfolgte stufenlos von Hand und war nur so exakt, wie die Genauigkeit der Zeigeruhr das Ablesen zuließ. Da in der durchgeführten Studie unterschiedlicher Druck des Korundstrahlens zu signifikant unterschiedlichen Verbundfestigkeiten führen konnte ($p < 0,05$), sind durch minimale Abstands- und Druckschwankungen Auswirkungen auf die Messergebnisse denkbar. Unterschiede der Schichtdicke und des Polymerisationsgrades der Adhäsivsysteme sind anwendungsbedingt theoretisch möglich. Durch sorgfältiges Verpusten mit ölfreier Luft wurde das Adhäsivsystem Scotchbond Universal gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt, der Abstand der Luftquelle zum Adhäsiv ist jedoch nicht den Herstellerangaben zu entnehmen. Dadurch können, in Kombination mit der manuell gestoppten Applikationszeit, Differenzen der Dicke der Adhäsivschicht nicht komplett ausgeschlossen werden. Im Gegensatz zu Scotchbond Universal wurden visio.link und dialog Bonding Fluid nicht mit Luft verpustet. Mit Microbrushes wurden die Adhäsivsysteme rechtwinklig im Kreuzgang über den geforderten Zeitraum auf der PEEK-Oberfläche einmassiert; dies ist ein manuelles Verfahren, welches keine 100%-ige Reproduzierbarkeit erlaubt. Auch eine geringfügige Vorpolymerisation von frisch applizierten Adhäsivsystemen durch Tageslicht- und Raumbelichtungseinwirkung ist trotz Lichtschutzmaßnahmen vorstellbar, was theoretisch zu geringfügig unterschiedlichen Polymerisationszeiten der Adhäsivsysteme geführt haben könnte. Das Anmischen des PMMA-Prothesenkunststoffs wurde exakt nach Herstellerangaben durchgeführt. Dennoch sind Viskositätsunterschiede durch gering differierende Zeitspannen zwischen Anmischvorgang und Applikation in den PMMA-Zylinder nicht auszuschließen, was das Anfließverhalten auf der aufgerauten PEEK-Oberfläche beeinflussen könnte. Dass höhere Viskosität einen negativen Einfluss auf die mechanische Retention zweier Kunststoffe haben könnte, zeigte eine Untersuchung zu selbstadhäsiven Befestigungsmaterialien [123]. Auch ist eine absolute Vermeidung von Blasenbildung in PMMA aufgrund manuellen Anrührens nicht möglich, womit geringe Inhomogenitäten des Materials denkbar wären. Inhomogenitäten erwiesen sich in anderen Studien als problematisch, da sie Messergebnisse beeinflussen können [129, 130, 133]. Die thermische Alterung erfolgte durch das abwechselndes tauchen in 5 °C und 55 °C temperiertes Wasser. Die Verweildauer jedes Tauchgangs betrug 20 s, gefolgt von 10 s Abtropfzeit, während welcher der Korb mit den Proben aus dem Becken herausgezogen wurde. Dennoch ist ein vollständiges Abtropfen des Korbes unwahrscheinlich, sodass immer etwas Tropfwasser in das anders temperierte Bad übertragen würde. Trotz eines

Wasserumwälzsystems in den Becken können geringe Temperaturschwankungen der Tauchbäder nicht ausgeschlossen werden. Beim Scherversuch handelte es sich, wie in der Literaturübersicht bereits erwähnt, um einen Makroversuch, welcher eine Verbundfläche von mehr als 1 mm² besitzt. Im Vergleich zu Mikroversuchen ist nachteilig bekannt, dass aufgrund größerer Verbundflächen sich mehr Materialfehler wie Blasen oder Inhomogenitäten einschleichen können. Diese können zu niedrigeren oder stark streuenden Messwerten führen [129, 130]. Auch die Spannungsverteilung ist in Makroversuchen ungünstiger als in Mikroversuchen [132]. Außerdem wirkt im Scherversuch die Kraft, anders als im Zugversuch, nicht gleichmäßig über die Fläche, was die Entstehung von Spannungsspitzen am Verbund fördert [127, 130, 134]. Da die Messnadel des Profilometers geringfügige Kratzspuren auf Oberflächen verursacht und Diiodomethan Rückstände auf PEEK hinterlässt, wurden die Messungen von SFE und R_a an separaten Prüfkörpern durchgeführt, um die Scherverbundfestigkeitswerte nicht zu beeinflussen. Die ermittelten Werte für SFE und R_a sind mit den tatsächlichen SFE- und R_a -Werten der im Abscherversuch getesteten Prüfkörper nicht identisch, sondern vielmehr als Annäherung an die realen Werte zu betrachten. Als Nachteile der durchgeführten Bonferroni-Korrektur für die Scherverbundfestigkeitswerte sind die geringe Power und Zunahme des β -Fehlers zu erwähnen [155].

Die vorliegende Studie war in-vitro durchgeführt worden und lässt somit nur zu einem gewissen Grad Rückschlüsse auf klinisches Verhalten zu. Es wurde durch Thermocycling der Verbund von PEEK zu PMMA Belastung ausgesetzt und damit künstlich gealtert. In der Mundhöhle muss neben thermischen allerdings auch mit chemischen und biologischen Beanspruchungen [65, 149, 150] gerechnet werden, welche in der Untersuchung keine Berücksichtigung finden konnten. Die Lagerung der Prüfkörper in Speichel, Nahrungsmitteln oder Medien unterschiedlicher pH-Werte vor dem Abscherversuch wäre denkbar, um zukünftig klinische Bedingungen besser simulieren zu können. Aufgrund der Indizien, dass größere Partikel und Drucke offenbar höhere Verbundfestigkeiten erzeugen könnten, wäre die Verwendung noch größerer Partikelgrößen und Drucke in zukünftigen Studien interessant. Auch der begonnene Ansatz, andere Materialien wie Glycin-Pulver zur abrasiven Aufrauung zu verwenden, könnte weiterverfolgt werden [103]. Es wurde außerdem jeweils ein Produkt von Prothesenkunststoff und PEEK verwendet. Eine Untersuchung diverser unterschiedlicher Fabrikate könnte weiteren Aufschluss über Verbundfestigkeiten zwischen PEEK und PMMA geben.

7 Schlussfolgerung

Bewährt seit vielen Jahrzehnten, weisen Gerüste aus Cobalt-Chrom-Molybdän-Legierungen dennoch Nachteile auf: der dunkle, metallische Farbton stört das ästhetische Befinden der Patienten, insbesondere im sichtbaren Frontzahnbereich. Allergien sind trotz guter allgemeiner Verträglichkeit von Dentallegierungen bekannt [7-9]. Dies wirft die Frage der Alternativen zu herkömmlichen Gerüstmaterialien auf. Die Tendenz in der zahnärztlichen Prothetik hin zu metallfreien Restaurationen ist dabei deutlich erkennbar [6], durch die industrielle Herstellung von Hochleistungsthermoplasten in großem Maßstab eröffnen sich auch der Teilprothetik neue Möglichkeiten. PEEK, was der Familie der PAEK entspringt, scheint dabei zunehmend in den Fokus zu rücken. Der helle Farbton, geringes Gewicht, gute mechanische Eigenschaften und ausgezeichnete Bioverträglichkeit verleihen dem Werkstoff ein wachsendes Indikationsspektrum wie Gerüste für festsitzenden und herausnehmbaren Zahnersatz, Verankerungselemente oder Einheilabutments der Implantologie [10, 15-17, 19, 20]. Aufgrund der hohen Opazität muss PEEK allerdings im sichtbaren Bereich teil- oder vollverblendet werden. Problematisch ist dabei die Inertheit des Werkstoffs, welche den Verbund mit anderen Kunststoffen erschwert. Durch mechanische und chemische Verfahren gelingt es dennoch, verlässliche Verbundfestigkeiten zu Verbund- und Verblendkunststoffen zu erzeugen, was vergangene Studien im Scher- und Zugversuch belegten [21, 24, 25, 27, 28, 38, 87, 101, 105, 114]. Ätzen von PEEK mittels hochkonzentrierter Schwefelsäure ist effektiv, jedoch sehr gefährlich und für Praxis und Labor momentan nicht praktikabel [28, 102, 104]. Die durchgeführte Untersuchung zur Scherfestigkeit zwischen PEEK und PMMA zeigte, dass größere Partikelgrößen und Drucke (110 µm, 4 bar) höhere Rauheit schaffen als kleine. Die Aufrauung schafft Retentionsmöglichkeit; niedrigvisköse Adhäsivsysteme können dann in die erzeugten Oberflächenrauheiten einfließen, welche nach Lichtpolymerisation einerseits mikromechanische Verankerung, andererseits chemischen Verbund vermitteln. Die Zusammensetzung der Adhäsivsysteme ist dabei von fundamentaler Bedeutung. Der Inhaltstoff PETIA steht im Verdacht, die Oberfläche von PEEK anzulösen, MMA quellen in die erweichte Oberfläche hinein und vermitteln so über ein MMA-haltiges Adhäsivsystem den Verbund zu PMMA. Nicht abgestrahlte oder mit selbstätzendem Adhäsivsystem vorbehandelte Oberflächen erzeugen geringere Verbundfestigkeiten und scheinen weniger effektiv [22, 24, 25, 27, 105, 114].

Die Studie hat Indizien geliefert, dass Verbund von PEEK zum Prothesenkunststoff PMMA möglich ist. Neben der zahnfarbenen Verblendung können auch gingivafarbene Prothesenbasen und Verblendungen nach adäquater Vorbehandlung des Gerüsts zuverlässig mit PEEK verbunden werden. Die genaue Wirkung von PETIA auf PEEK-Oberflächen ist dabei noch genauer zu untersuchen. Die Studienergebnisse deuten darauf hin, dass der Verbund von PEEK zu PMMA thermischer Alterung widersteht, dennoch wurden sowohl Stärkung als auch Schwächung des Verbunds beobachtet. Der Einfluss der thermischen Alterung und der Druck des Korundstrahlens bedürfen weiterer Forschung, da keine eindeutigen Gesetzmäßigkeiten hierfür entdeckt werden konnten. Daneben könnten größere Partikelgrößen und Drucke sowie Strahlkörper aus anderen Materialien interessante Studienobjekte der Zukunft darstellen.

8 Zusammenfassung

Aufgrund reaktionsträger Oberflächeneigenschaften von Polyetheretherketon wird an Verfahren geforscht, den gräulich-opaken Werkstoff zahn- oder gingivafarben verblenden. Verlässliche Verbundfestigkeiten sind dabei notwendig, um klinischen Erfolg von Teilprothesen aus PEEK zu gewährleisten. In der Vergangenheit wurde der Verbund zu Verblend- und Befestigungskunststoffen vielfach untersucht, Literatur zum Verbund von PEEK zu dem Prothesenbasiskunststoff PMMA ist jedoch noch rar. Da Ätzen der PEEK-Oberflächen mit Schwefelsäure Risiken im klinischen Alltag birgt und Plasma-Vorbehandlung bisher keine zufriedenstellende Ergebnisse lieferte, lag der Fokus dieser Untersuchung auf korundstrahlen mit anschließender Applikation von Adhäsivsystemen. Hierbei stellte sich insbesondere die Frage, wie Einflüsse von Partikelgröße und Druck des Korundstrahlens, der Zusammensetzung der Adhäsivsysteme und der thermischen Alterung auf den Verbund von PEEK zum konventionellen Prothesenkunststoff PMMA einzuschätzen sind.

Insgesamt wurden N=800 Prüfkörper aus PEEK hergestellt, wovon jeweils n=160 dieselbe abrasive Vorbehandlung der Parameter 110 μm 2 bar, 110 μm 4 bar, 50 μm 2 bar, 50 μm 4 bar erhielten. Die Oberflächen wurden mit drei unterschiedlichen Adhäsivsystemen (visio.link, Scotchbond Universal, dialog Bonding Fluid) konditioniert, anschließend ein zylindrischer Prüfkörper aus dem Prothesenbasiskunststoff PMMA aufpolymerisiert. Nicht korundgestrahlte (n=160) oder ohne Adhäsivsystem vorbehandelte Oberflächen dienten als negative Kontrollgruppen. Die Hälfte der Prüfkörper wurde 10 000 Zyklen thermischer Alterung zwischen 5 °C und 55 °C unterzogen, um Temperaturschwankungen der Mundhöhle zu simulieren. Im Makroscherversuch wurden die Verbundfestigkeiten zwischen PEEK und PMMA getestet sowie Bruchmuster und vorzeitiges Verbundversagen dokumentiert. Um die Oberflächeneigenschaften genauer zu charakterisieren, wurden die freie Oberflächenenergie SFE und mittlere Rauheit R_a ermittelt, anschließend rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen hergestellt. Parametrische Analysemethoden (ANOVA, Scheffé) für normalverteilte Daten und nicht-parametrische Analysemethoden (Kruskal-Wallis, Mann-Whitney) für nicht normalverteilte Daten ließen folgende Schlüsse zu: Die Kombination aus mechanischen und chemischen Vorbehandlungen erzeugt zuverlässige Verbundfestigkeiten, die jenen des Verbunds von CoCrMo-Legierungen zu PMMA ähneln [8, 156-159]. Hierbei spielen Korundstrahlen mit 110 μm bei 4 bar und die Applikation von MMA-haltigen

Adhäsivsystemen eine herausragende Rolle. Abstrahlen erzeugt Rauheiten, welche durch Unterschnitte mikromechanischer Retention dienen. In die Rauheiten kann ein niedrigvisköses Adhäsivsystem, welches den chemischen Verbund vermittelt, einfließen. Dabei sind die Inhaltsstoffe wie PETIA, MMA oder UDMA des Adhäsivsystems von großer Bedeutung. Nicht abrasiv vorbehandelte Oberflächen zeigten signifikant geringere Verbundfestigkeiten als korundgestrahlte, was die Wichtigkeit der Aufrauung unterstreicht. Vorzeitige Brüche fanden ausschließlich auf Oberflächen der ungestrahlten Kontrollgruppe statt; adhäsives Versagen dominierte. Thermische Alterung wies auf Schwächung des Verbunds hin, sollte aber, wie der Einfluss des Abstrahlendrucks oder eingeschossener Korundpartikel, in zukünftigen Studien weiter untersucht werden.

9 Literaturverzeichnis

1. Christensen K, Doblhammer G, Rau R, Vaupel JW. Ageing populations: the challenges ahead. *Lancet*, 2009; 374: 1196–1208.
2. Crimmins EM, Zhang Y, Saito Y. Trends Over 4 Decades in Disability-Free Life Expectancy in the United States. *Demography*, 2016; 46: 627-646.
3. Singh GK, Siahpush M. Inequalities in US Life Expectancy by Area Unemployment Level, 1990-2010. *Scientifica*, 2016; 2016.
4. Hugoson A, Sjodin B, Norderyd O. Trends over 30 years, 1973-2003, in the prevalence and severity of periodontal disease. *J Clin Periodontol*, 2008; 35: 405-414.
5. Hassel AJ, Wegener I, Rolko C, Nitschke I. Self-rating of satisfaction with dental appearance in an elderly German population. *Int Dent J*, 2008; 58: 98-102.
6. Tanimoto Y. Dental materials used for metal-free restorations: Recent advances and future challenges. *J Prosthodont Res*, 2015; 59: 213-215.
7. Ikebe K, Hazeyama T, Kagawa R, Matsuda K, Maeda Y. Subjective values of different treatments for missing molars in older Japanese. *J Oral Rehabil*, 2010; 37: 892-899.
8. Kalra S, Kharsan V, Kalra NM. Comparative evaluation of effect of metal primer and sandblasting on the shear bond strength between heat cured acrylic denture base resin and cobalt-chromium alloy: An in vitro study. *Contemp Clin Dent*, 2015; 6: 386-391.
9. Wada T, Takano T, Ueda T, Sakurai K. Comparison of Adhesive Resistance to Chewing Gum among Denture Base Acrylic Resin, Cobalt-Chromium Alloy, and Zirconia. *Bull Tokyo Dent Coll*, 2016; 57: 1-5.
10. Rzanny A, Göbel R, Küpper H. PEEK – ein interessanter Werkstoff und alternatives Gerüstmaterial. *Deutsches Zahnärzteblatt*, 2014; 123.
11. Schwitalla A, Spintig T, Kallage I, Wagner R, WD M. Polyetheretherketon (PEEK) – ein vielversprechender Werkstoff für die Zukunft. *umweltmedizingesellschaft*, 2014; 27.
12. Stawarczyk B, Beuer F, Wimmer T, Jahn D, Sener B, Roos M, Schmidlin PR. Polyetheretherketone-a suitable material for fixed dental prostheses? *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, 2013; 101: 1209-1216.
13. Stawarczyk B, Eichberger M, Uhrenbacher J, Wimmer T, Edelhoff D, Schmidlin PR. Three-unit reinforced polyetheretherketone composite FDPs: influence of fabrication method on load-bearing capacity and failure types. *Dent Mater*, 2015; 34: 7-12.
14. Wimmer T, Erdelt KJ, Eichberger M, Roos M, Edelhoff D, Stawarczyk B. Influence of abutment model materials on the fracture loads of three-unit fixed dental prostheses. *Dent Mater*, 2014; 33: 717-724.
15. Siewert B, Rieger H. PEEK – Ein „neues“ Gerüstmaterial für die metallfreie prothetische Therapie. *Quintessenz Zahntech*, 2013: 1384-1394.
16. Zoidis P, Papathanasiou I, Polyzois G. The Use of a Modified Poly-Ether-Ether-Ketone (PEEK) as an Alternative Framework Material for Removable Dental Prostheses. A Clinical Report. *J Prosthodont*, 2016; 25: 580-584.
17. Tannous F, Steiner M, Shahin R, Kern M. Retentive forces and fatigue resistance of thermoplastic resin clasps. *Dent Mater*, 2012; 28: 273-278.
18. Kurtz SM, Devine JN. PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants. *Biomaterials*, 2007; 28: 4845-4869.
19. Neumann EA, Villar CC, Franca FM. Fracture resistance of abutment screws made of titanium, polyetheretherketone, and carbon fiber-reinforced polyetheretherketone. *Braz Oral Res*, 2014; 28.

20. Wagner C, Stock V, Merk S, Schmidlin PR, Roos M, Eichberger M, Stawarczyk B. Retention Load of Telescopic Crowns with Different Taper Angles between Cobalt-Chromium and Polyetheretherketone Made with Three Different Manufacturing Processes Examined by Pull-Off Test. *J Prosthodont*, 2016.
21. Stawarczyk B, Jordan P, Schmidlin PR, Roos M, Eichberger M, Gernet W, Keul C. PEEK surface treatment effects on tensile bond strength to veneering resins. *J Prosthet Dent*, 2014; 112: 1278-1288.
22. Stawarczyk B, Keul C, Beuer F, Roos M, Schmidlin PR. Tensile bond strength of veneering resins to PEEK: Impact of different adhesives. *Dent Mater*, 2013; 32: 441-448.
23. Stawarczyk B, Thrun H, Eichberger M, Roos M, Edelhoff D, Schweiger J, Schmidlin PR. Effect of different surface pretreatments and adhesives on the load-bearing capacity of veneered 3-unit PEEK FDPs. *J Prosthet Dent*, 2015; 114: 666-673.
24. Keul C, Liebermann A, Schmidlin PR, Roos M, Sener B, Stawarczyk B. Influence of PEEK surface modification on surface properties and bond strength to veneering resin composites. *J Adhes Dent*, 2014; 16: 383-392.
25. Rosentritt M, Preis V, Behr M, Sereno N, Kolbeck C. Shear bond strength between veneering composite and PEEK after different surface modifications. *Clin Oral Investig*, 2015; 19: 739-744.
26. Taufall S, Eichberger M, Schmidlin PR, Stawarczyk B. Fracture load and failure types of different veneered polyetheretherketone fixed dental prostheses. *Clin Oral Investig*, 2016.
27. Schmidlin PR, Stawarczyk B, Wieland M, Attin T, Hammerle CH, Fischer J. Effect of different surface pre-treatments and luting materials on shear bond strength to PEEK. *Dent Mater*, 2010; 26: 553-559.
28. Sproesser O, Schmidlin PR, Uhrenbacher J, Roos M, Gernet W, Stawarczyk B. Effect of sulfuric acid etching of polyetheretherketone on the shear bond strength to resin cements. *J Adhes Dent*, 2014; 16: 465-472.
29. Stawarczyk B, Bahr N, Beuer F, Wimmer T, Eichberger M, Gernet W, Jahn D, Schmidlin PR. Influence of plasma pretreatment on shear bond strength of self-adhesive resin cements to polyetheretherketone. *Clin Oral Investig*, 2014; 18: 163-170.
30. Pospiech P. Die prophylaktisch orientierte Versorgung mit Teilprothesen: Georg Thieme Verlag; 2001.
31. Strub JR, Kern M, Türp JC, Witkowski S, Heydecke G, Wolfart S. Curriculum Prothetik Band III. Quintessenz Verlag, 2011: 707-841.
32. Eichner K. Über eine Gruppeneinteilung der Luckengebisse für die Prothetik. *Dtsch Zahnärztl*, 1955; 10: 1831-1834.
33. Kennedy E. Partielle Zahnprothesen und ihre Herstellung: Hermann Meusser; 1932.
34. Behr M, Zeman F, Passauer T, Koller M, Hahnel S, Buegers R, Lang R, Handel G, Kolbeck C. Clinical performance of cast clasp-retained removable partial dentures: a retrospective study. *Int J Prosthodont*, 2012; 25: 138-144.
35. Dorner S, Zeman F, Koller M, Lang R, Handel G, Behr M. Clinical performance of complete dentures: a retrospective study. *Int J Prosthodont*, 2010; 23: 410-417.
36. Stawarczyk B. PAEK und seine Untergruppen. *Quintessenz Zahntech*, 2014: 929-930.
37. Wiesli MG, Ozcan M. High-Performance Polymers and Their Potential Application as Medical and Oral Implant Materials: A Review. *Implant Dent*, 2015; 24: 448-457.
38. Fuhrmann G, Steiner M, Freitag-Wolf S, Kern M. Resin bonding to three types of polyaryletherketones (PAEKs)-durability and influence of surface conditioning. *Dent Mater*, 2014; 30: 357-363.

39. Attwood TE, Dawson PC, Freeman JL, Hoy LRJ, Rose JB, Staniland PA. Synthesis and properties of polyaryletherketones. *Polymer*, 1981; 22: 1096-1103.
40. Eschbach L. Nonresorbable polymers in bone surgery. *Injury*, 2000; 31: 22-27.
41. Williams DF, McNamara A, Turner RM. Potential of polyetheretherketone (PEEK) and carbon-fibre-reinforced PEEK in medical applications. *Journal of Materials Science Letters*, 1987; 6: 188-190.
42. Mark HF, Bikales N, Overberger CG, Menges G, Kroschwitz JI. *Encyclopedia of polymer science and engineering*, Vol. 10, 2nd ed. : Nonwoven fabrics to photopolymerization 1987. Medium: X; Size: Pages: 848 p.
43. Wintermantel E, Ha SW. *Medizintechnik: Life Science Engineering*: Springer Berlin Heidelberg; 2008.
44. Kimmish D. *Update on the Technology and Applications of Polyaryletherketones*: ISmithers Shropshire; 2010.
45. May R. Polyetheretherketones. *Encyclopedia of polymer science and engineering*, 2008: 319-320.
46. Han CM, Lee EJ, Kim HE, Koh YH, Kim KN, Ha Y, Kuh SU. The electron beam deposition of titanium on polyetheretherketone (PEEK) and the resulting enhanced biological properties. *Biomaterials*, 2010; 31: 3465-3470.
47. Williams D. Polyetheretherketone for long-term implantable devices. *Med Device Technol*, 2008; 19: 8, 10-11.
48. Thien A, King NK, Ang BT, Wang E, Ng I. Comparison of polyetheretherketone and titanium cranioplasty after decompressive craniectomy. *World Neurosurg*, 2015; 83: 176-180.
49. Kurtz SM, Lanman TH, Higgs G, Macdonald DW, Berven SH, Isaza JE, Phillips E, Steinbeck MJ. Retrieval analysis of PEEK rods for posterior fusion and motion preservation. *Eur Spine J*, 2013; 22: 2752-2759.
50. Wang A, Lin R, Stark C, Dumbleton JH. Suitability and limitations of carbon fiber reinforced PEEK composites as bearing surfaces for total joint replacements. *Wear*, 1999; 225: 724-727.
51. Jones E, Wang A, Streicher R, editors. Validating the limits for a PEEK composite as an acetabular wear surface. 27 th Annual Meeting of the Society for Biomaterials in conjunction with the 33 rd International Biomaterials Symposium; 2001.
52. Joyce TJ, Rieker C, Unsworth A. Comparative in vitro wear testing of PEEK and UHMWPE capped metacarpophalangeal prostheses. *Biomed Mater Eng*, 2006; 16: 1-10.
53. Wintermantel E, Ha SW. *Medizintechnik: Life Science Engineering*: Springer Berlin Heidelberg; 2009.
54. Hay JN, Kimmish DJ. Thermal decomposition of poly (aryl ether ketones). *Polymer*, 1987; 28: 2047-2051.
55. nt-trading. Produktinformation Dentokeep-Dentokeep PEEK Disc sind Rohlinge zur frästechnischen Herstellung von Zahnersatz im CAM Verfahren. nt-trading Products.
56. Wimmer T, Huffmann AMS, Eichberger M, Schmidlin PR, Stawarczyk B. Two-body wear rate of PEEK, CAD/CAM resin composite and PMMA: Effect of specimen geometries, antagonist materials and test set-up configuration. *Dent Mater*, 2016; 32: 127-136.
57. Clarke IC, Donaldson T, Bowsher JG, Nasser S, Takahashi T. Current concepts of metal-on-metal hip resurfacing. *Orthop Clin North Am*, 2005; 36: 143-162.
58. Blundell DJ, Osborn BN. The morphology of poly (aryl-ether-ether-ketone). *Polymer*, 1983; 24: 953-958.

59. Ballara A, Trotignon JP, Verdu J. Skin—core structure of polyetheretherketone injection-moulded parts from DSC measurements. *J Mater Sci Lett*, 1986; 5: 706-708.
60. Kumar S, Anderson DP, Adams WW. Crystallization and morphology of poly (aryl-ether-ether-ketone). *Polymer*, 1986; 27: 329-336.
61. Stober EJ, Seferis JC, Keenan JD. Characterization and exposure of polyetheretherketone (PEEK) to fluid environments. *Polymer*, 1984; 25: 1845-1852.
62. Searle OB, Pfeiffer RH. Victrex® poly (ethersulfone)(PES) and Victrex® poly (etheretherketone)(PEEK). *Polymer Engineering & Science*, 1985; 25: 474-476.
63. Boinard E, Pethrick RA, MacFarlane CJ. The influence of thermal history on the dynamic mechanical and dielectric studies of polyetheretherketone exposed to water and brine. *Polymer*, 2000; 41: 1063-1076.
64. Turssi CP, Hara AT, de Magalhães CS, Serra MC, Rodrigues AL. Influence of storage regime prior to abrasion on surface topography of restorative materials. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, 2003; 65: 227-232.
65. Liebermann A, Wimmer T, Schmidlin PR, Scherer H, Löffler P, Roos M, Stawarczyk B. Physicomechanical characterization of polyetheretherketone and current esthetic dental CAD/CAM polymers after aging in different storage media. *J Prosthet Dent*, 2016; 115: 321-328.
66. Heimer S, Schmidlin PR, Stawarczyk B. Discoloration of PMMA, composite, and PEEK. *Clin Oral Investig*, 2016.
67. Heimer S, Schmidlin PR, Stawarczyk B. Effect of different cleaning methods of polyetheretherketone on surface roughness and surface free energy properties. *J Appl Biomater Funct Mater*, 2016; 14: 248-255.
68. Wenz LM, Merritt K, Brown SA, Moet A, Steffee AD. In vitro biocompatibility of polyetheretherketone and polysulfone composites. *J Biomed Mater Res*, 1990; 24: 207-215.
69. Pemberton MA, Lohmann BS. Risk Assessment of residual monomer migrating from acrylic polymers and causing Allergic Contact Dermatitis during normal handling and use. *Regul Toxicol Pharmacol*, 2014; 69: 467-475.
70. Summer B, Fink U, Zeller R, Rueff F, Maier S, Roider G, Thomas P. Patch test reactivity to a cobalt-chromium-molybdenum alloy and stainless steel in metal-allergic patients in correlation to the metal ion release. *Contact Dermatitis*, 2007; 57: 35-39.
71. Ma R, Tang T. Current strategies to improve the bioactivity of PEEK. *Int J Mol Sci*, 2014; 15: 5426-5445.
72. Henneuse-Boxus C, Boxus T, Dulière E, Catherine P, Tesolin L, Adriaensen Y, Marchand-Brynaert J. Surface amination of PEEK film by selective wet-chemistry. *Polymer*, 1998; 39: 5359-5369.
73. Adler S, Kistler S, Kistler F. Pressen statt Fräsen: Vielfältige Indikationsmöglichkeiten für Hochleistungspolymere. *Quintessenz Zahntech*, 2013; 39: 376-384.
74. Hahnel S, Wieser A, Lang R, Rosentritt M. Biofilm formation on the surface of modern implant abutment materials. *Clin Oral Implants Res*, 2015; 26: 1297-1301.
75. Bayer S, Komor N, Kramer A, Albrecht D, Mericske-Stern R, Enkling N. Retention force of plastic clips on implant bars: a randomized controlled trial. *Clin Oral Implants Res*, 2012; 23: 1377-1384.
76. Blankenstein F. Alternative Prothesenbasiskunststoffe für Allergiker, Phobiker, Ästheten und Mikrostomiepatienten. *Zahntech Mag*, 2012; 16: 180-187.
77. Stock V, Wagner C, Merk S, Roos M, Schmidlin PR, Eichberger M, Stawarczyk B. Retention force of differently fabricated telescopic PEEK crowns with different tapers. *Dent Mater*, 2016; 35: 594-600.

78. Zoidis P, Polyzois G. Removable dental prosthesis splint. An occlusal device for nocturnal bruxing partial denture users. *J Prosthodont*, 2013; 22: 652-656.
79. Blankenstein F. Alternative Prothesenbasiskunststoffe für Allergiker, Phobiker, Ästheten und Mikrostomiepatienten. *Zahntech Mag*, 2012.
80. Schwitalla A, Spintig T, Kallage I, Muller W. Flexural behavior of PEEK materials for dental application. *Dent Mater*, 2015; 31: 1377-1384.
81. Bauer S, Eichberger M, Stawarczyk B. Retentionskräfte von Teilprothesenklammern aus PEEK-basierten Kunststoffen. *Quintessenz Zahntech*, 2014; 6: 686-700.
82. Özyemişci-Cebeci N, Yavuzyilmaz H. Comparison of the effects of friction varnish and electroforming on the retention of telescopic crowns. *J Prosthet Dent*, 2013; 109: 392-396.
83. Güngör MA, Artunç C, Sonugelen M. Parameters affecting retentive force of conus crowns. *J Oral Rehabil*, 2004; 31: 271-277.
84. Koutouzis T, Richardson J, Lundgren T. Comparative soft and hard tissue responses to titanium and polymer healing abutments. *J Oral Implantol*, 2011; 37: 174-182.
85. Sarot JR, Contar CM, Cruz AC, de Souza Magini R. Evaluation of the stress distribution in CFR-PEEK dental implants by the three-dimensional finite element method. *J Mater Sci Mater Med*, 2010; 21: 2079-2085.
86. Schwitalla AD, Abou-Emara M, Spintig T, Lackmann J, Muller WD. Finite element analysis of the biomechanical effects of PEEK dental implants on the peri-implant bone. *J Biomech*, 2015; 48: 1-7.
87. Silthampitag P, Chaijareenont P, Tattakorn K, Banjongpraser C, Takahashit H, Arksornnukit M. Effect of surface pretreatments on resin composite bonding to PEEK. *Dent Mater*, 2016; 35: 668-674.
88. Ourahmoune R, Salvia M, Mathia TG, Mesrati N. Surface morphology and wettability of sandblasted PEEK and its composites. *Scanning*, 2014; 36: 64-75.
89. De Chiffre L, Lonardo P, Trumpold H, Lucca DA, Goch G, Brown CA, Raja J, Hansen HN. Quantitative Characterisation of Surface Texture. *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 2000; 49: 635-652.
90. Carlen A, Nikdel K, Wennerberg A, Holmberg K, Olsson J. Surface characteristics and in vitro biofilm formation on glass ionomer and composite resin. *Biomaterials*, 2001; 22: 481-487.
91. Sturz CR, Faber FJ, Scheer M, Rothamel D, Neugebauer J. Effects of various chair-side surface treatment methods on dental restorative materials with respect to contact angles and surface roughness. *Dent Mater*, 2015; 34: 796-813.
92. Etxeberria M, Escuin T, Vinas M, Ascaso C. Useful surface parameters for biomaterial discrimination. *Scanning*, 2015; 37: 429-437.
93. Volk R. Rauheitsmessung: Theorie und Praxis: Beuth Verlag GmbH; 2013.
94. Gevatter HJ, Grünhaupt U. Handbuch der Mess- und Automatisierungstechnik in der Produktion: Springer Berlin Heidelberg; 2006.
95. Habenicht G. Kleben: Grundlagen, Technologie, Anwendungen: Springer Berlin Heidelberg; 2013.
96. Stawarczyk B, Ilie N. Verblendung und Befestigung von PEEK-basierten Restaurationen – eine aktuelle Übersicht. *ZMK*, 2014; 30: 530-548.
97. Kaelble DH. Dispersion-polar surface tension properties of organic solids. 1970.
98. Owens DK, Wendt RC. Estimation of the surface free energy of polymers. *J Appl Polym Sci*, 1969; 13: 1741-1747.
99. Castillo-Oyague R, Osorio R, Osorio E, Sanchez-Aguilera F, Toledano M. The effect of surface treatments on the microroughness of laser-sintered and vacuum-cast base

- metal alloys for dental prosthetic frameworks. *Microsc Res Tech*, 2012; 75: 1206-1212.
100. Hallmann L, Sereno N, Hämmerle CH. The improvement of adhesive properties of PEEK through different pre-treatments. *Applied Surface Science*, 2012; 258: 7213-7218.
 101. Uhrenbacher J, Schmidlin PR, Keul C, Eichberger M, Roos M, Gernet W, Stawarczyk B. The effect of surface modification on the retention strength of polyetheretherketone crowns adhesively bonded to dentin abutments. *J Prosthet Dent*, 2014; 112: 1489-1497.
 102. Zhou L, Qian Y, Zhu Y, Liu H, Gan K, Guo J. The effect of different surface treatments on the bond strength of PEEK composite materials. *Dent Mater*, 2014; 30: 209-215.
 103. Schmidlin PR, Eichberger M, Stawarczyk B. Glycine: A potential coupling agent to bond to helium plasma treated PEEK? *Dent Mater*, 2016; 32: 305-310.
 104. Rocha RFV, Anami LC, Campos TMB, Melo RM, Souza ROA, Bottino MA. Bonding of the Polymer Polyetheretherketone (PEEK) to Human Dentin: Effect of Surface Treatments. *Braz Dent J*, 2016; 27: 693-699.
 105. Hallmann L, Mehl A, Sereno N, Hämmerle CH. The improvement of adhesive properties of PEEK through different pre-treatments. *Applied Surface Science*, 2012; 258: 7213-7218.
 106. Deng Y, Liu X, Xu A, Wang L, Luo Z, Zheng Y, Deng F, Wei J, Tang Z, Wei S. Effect of surface roughness on osteogenesis in vitro and osseointegration in vivo of carbon fiber-reinforced polyetheretherketone-nanohydroxyapatite composite. *Int J Nanomedicine*, 2015; 10: 1425-1447.
 107. Alao AR, Stoll R, Song XF, Miyazaki T, Hotta Y, Shibata Y, Yin L. Surface quality of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal in CAD/CAM milling, sintering, polishing and sandblasting processes. *J Mech Behav Biomed Mater*, 2017; 65: 102-116.
 108. Ourahmoune R, Salvia M, Mathia TG, Berthel B, Fouvry S, Mesrati N, editors. Effect of sandblasting substrate treatment on single lap shear strength of adhesively bonded PEEK and its composites. 18th international conference on composite materials; 2011.
 109. Yoshida K, Kamada K, Atsuta M. Adhesive primers for bonding cobalt–chromium alloy to resin. *J Oral Rehabil*, 1999; 26: 475-478.
 110. Yoshida K, Taira Y, Sawase T, Atsuta M. Effects of adhesive primers on bond strength of self-curing resin to cobalt-chromium alloy. *J Prosthet Dent*, 1997; 77: 617-620.
 111. Lümke N, Eichberger M, Stawarczyk B. Bonding to Different PEEK Compositions: The Impact of Dental Light Curing Units. *Materials*, 2017; 10: 67.
 112. ESPE M. Rocatec Verbundsystem - Wissenschaftliches Produkt Profil. *Scientific Affairs*, 2001: 1-23.
 113. Attia A, Lehmann F, Kern M. Influence of surface conditioning and cleaning methods on resin bonding to zirconia ceramic. *Dent Mater*, 2011; 27: 207-213.
 114. Kern M, Lehmann F. Influence of surface conditioning on bonding to polyetheretherketon (PEEK). *Dent Mater*, 2012; 28: 1280-1283.
 115. Liston EM. Plasma treatment for improved bonding: a review. *J Adhes*, 1989; 30: 199-218.
 116. Comyn J, Mascia L, Xiao G, Parker BM. Plasma-treatment of polyetheretherketone (PEEK) for adhesive bonding. *Int J Adhes Adhes*, 1996; 16: 97-104.

117. Tsougeni K, Papageorgiou D, Tserepi A, Gogolides E. "Smart" polymeric microfluidics fabricated by plasma processing: controlled wetting, capillary filling and hydrophobic valving. *Lab Chip*, 2010; 10: 462-469.
118. Tsougeni K, Vourdas N, Tserepi A, Gogolides E, Cardinaud C. Mechanisms of oxygen plasma nanotexturing of organic polymer surfaces: from stable super hydrophilic to super hydrophobic surfaces. *Langmuir*, 2009; 25: 11748-11759.
119. Jha S, Bhowmik S, Bhatnagar N, Bhattacharya N, Deka U, Iqbal HMS, Benedictus R. Experimental investigation into the effect of adhesion properties of PEEK modified by atmospheric pressure plasma and low pressure plasma. *J Appl Polym Sci*, 2010; 118: 173-179.
120. Liebermann A, Keul C, Bähr N, Edelhoff D, Eichberger M, Roos M, Stawarczyk B. Impact of plasma treatment of PMMA-based CAD/CAM blanks on surface properties as well as on adhesion to self-adhesive resin composite cements. *Dent Mater*, 2013; 29: 935-944.
121. Gan K, Liu H, Jiang L, Liu X, Song X, Niu D, Chen T, Liu C. Bioactivity and antibacterial effect of nitrogen plasma immersion ion implantation on polyetheretherketone. *Dent Mater*, 2016.
122. Najeeb S, Khurshid Z, Matinlinna JP, Siddiqui F, Nassani MZ, Baroudi K. Nanomodified peek dental implants: Bioactive composites and surface modification—A review. *Int J Dent*, 2015; 2015.
123. Han L, Okamoto A, Fukushima M, Okiji T. Evaluation of Physical Properties and Surface Degradation of Self-adhesive Resin Cements. *Dent Mater*, 2007; 26: 906-914.
124. Piwowarczyk A, Lauer HC, Sorensen JA. In vitro shear bond strength of cementing agents to fixed prosthodontic restorative materials. *J Prosthet Dent*, 2004; 92: 265-273.
125. Zoidis P, Papatthanasiou I. Modified PEEK resin-bonded fixed dental prosthesis as an interim restoration after implant placement. *J Prosthet Dent*, 2016; 116: 637-641.
126. Van Meerbeek B, Peumans M, Poitevin A, Mine A, Van Ende A, Neves A, De Munck J. Relationship between bond-strength tests and clinical outcomes. *Dent Mater*, 2010; 26: 100-121.
127. Heintze S, Zimmerli B. Relevance of in vitro tests of adhesive and composite dental materials. *Schweiz Monatsschr Zahnmed*, 2011; 121: 1024-1032.
128. 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; 10: 236-240.
129. Armstrong S, Geraldini S, Maia R, Raposo LHA, Soares CJ, Yamagawa J. Adhesion to tooth structure: a critical review of “micro” bond strength test methods. *Dent Mater*, 2010; 26: 50-62.
130. Braga RR, Meira JBC, Boaro LCC, Xavier TA. Adhesion to tooth structure: a critical review of “macro” test methods. *Dent Mater*, 2010; 26: 38-49.
131. Ferracane JL, Hilton TJ, Sakaguchi RL. Introduction to and outcomes of the conference on adhesion in dentistry. *Dent Mater*, 2010; 26: 105-107.
132. Roeder L, Pereira PNR, Yamamoto T, Ilie N, Armstrong S, Ferracane J. Spotlight on bond strength testing—Unraveling the complexities. *Dent Mater*, 2011; 27: 1197-1203.
133. Pashley DH, Sano H, Ciucchi B, Yoshiyama M, Carvalho RM. Adhesion testing of dentin bonding agents: a review. *Dent Mater*, 1995; 11: 117-125.
134. El Zohairy AA, Saber MH, Abdalla AI, Feilzer AJ. Efficacy of microtensile versus microshear bond testing for evaluation of bond strength of dental adhesive systems to enamel. *Dent Mater*, 2010; 26: 848-854.

135. Roeder L, Pereira PNR, Yamamoto T, Ilie N, Armstrong S, Ferracane J. Spotlight on bond strength testing—Unraveling the complexities. *Dent Mater*, 2011; 27: 1197-1203.
136. Scherrer SS, Cesar PF, Swain MV. Direct comparison of the bond strength results of the different test methods: a critical literature review. *Dent Mater*, 2010; 26: 78-93.
137. Roeder L, Pereira PNR, Yamamoto T, Ilie Ni, Armstrong S, Ferracane J. Spotlight on bond strength testing—Unraveling the complexities. *Dent Mater*, 2011; 27: 1197-1203.
138. Heintze SD. Crown pull-off test (crown retention test) to evaluate the bonding effectiveness of luting agents. *Dent Mater*, 2010; 26: 193-206.
139. Ernst CP, Cohnen U, Stender E, Willershausen B. In vitro retentive strength of zirconium oxide ceramic crowns using different luting agents. *J Prosthet Dent*, 2005; 93: 551-558.
140. Ernst CP, Wenzl N, Stender E, Willershausen B. Retentive strengths of cast gold crowns using glass ionomer, compomer, or resin cement. *J Prosthet Dent*, 1998; 79: 472-476.
141. Boehm RF. Thermal environment of teeth during open-mouth respiration. *J Dent Res*, 1972; 51: 75-78.
142. Longman CM, Pearson GJ. Variation in temperature of the oral cavity during inhibition of hot and cold fluids. *J Dent Res*, 1984; 63: 521.
143. Palmer DS, Barco MT, Billy EJ. Temperature extremes produced orally by hot and cold liquids. *J Prosthet Dent*, 1992; 67: 325-327.
144. Torstenson B, Brännström M. Contraction gap under composite resin restorations: effect of hygroscopic expansion and thermal stress. *Oper Dent*, 1987; 13: 24-31.
145. Heintze SD, Albrecht T, Cavalleri A, Steiner M. A new method to test the fracture probability of all-ceramic crowns with a dual-axis chewing simulator. *Dent Mater*, 2011; 27: 10-19.
146. Hamanaka I, Iwamoto M, Lassila L, Vallittu P, Shimizu H, Takahashi Y. Influence of water sorption on mechanical properties of injection-molded thermoplastic denture base resins. *Acta Odontol Scand*, 2014; 72: 859-865.
147. Scherillo G, Petretta M, M G, La Manna P, Musto P, Mensitieri G. Thermodynamics of water sorption in high performance glassy thermoplastic polymers. *Front Chem*, 2014; 2: 25.
148. Amin F, Rehman A, Abbas M. Microhardness of heat cure acrylic resin after treatment with disinfectants. *J Pak Med Assoc*, 2015; 65: 834-837.
149. Gupta N, Tripathi AM, Saha S, Dhinsa K, Garg A. Effect of Saliva on the Tensile Bond Strength of Different Generation Adhesive Systems: An In-Vitro Study. *J Clin Diagn Res*, 2015; 9: 91-94.
150. Gonzalez-Bonet A, Kaufman G, Yang Y, Wong C, Jackson A, Huyang G, Bowen R, Sun J. Preparation of Dental Resins Resistant to Enzymatic and Hydrolytic Degradation in Oral Environments. *Biomacromolecules*, 2015; 16: 3381-3388.
151. Nikaido T, Nurrohman H, Takagaki T, Sadr A, Ichinose S, Tagami J. Nanoleakage in Hybrid Layer and Acid-Base Resistant Zone at the Adhesive/Dentin Interface. *Microsc Microanal*, 2015; 21: 1271-1277.
152. Khoroushi M, Rafiei E. Effect of thermocycling and water storage on bond longevity of two self-etch adhesives. *Gen Dent*, 2013; 61: 39-44.
153. Sezinando A, Perdigao J, Regalheiro R. Dentin Bond Strengths of Four Adhesion Strategies after Thermal Fatigue and 6-Month Water Storage. *J Esthet Restor Dent*, 2012; 24: 345-355.

154. Cognard J. Some recent progress in adhesion technology and science. *Comptes Rendus Chimie*, 2006; 9: 13-24.
155. Weiß C, Rzany B. *Basiswissen Medizinische Statistik*: Springer Berlin Heidelberg; 2013.
156. Kim SS, Vang MS, Yang HS, Park SW, Lim HP. Effect of adhesive primers on bonding strength of heat cure denture base resin to cast titanium and cobalt-chromium alloy. *J Adv Prosthodont*, 2009; 1: 41-46.
157. Matsuda Y, Yanagida H, Ide T, Matsumura H, Tanoue N. Bond strength of poly(methyl methacrylate) denture base material to cast titanium and cobalt-chromium alloy. *J Adhes Dent*, 2010; 12: 223-229.
158. Ohkubo C, Watanabe I, Hosoi T, Okabe T. Shear bond strengths of polymethyl methacrylate to cast titanium and cobalt-chromium frameworks using five metal primers. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 2000; 83: 50-57.
159. Sanohkan S, Urapepon S, Harnirattisai C, Sirisinha C, Sunintaboon P. Shear bond strength between autopolymerizing acrylic resin and Co-Cr alloy using different primers. *Dent Mater*, 2012; 31: 765-771.

10 Anhang

10.1 Abkürzungsverzeichnis

| | |
|--------------------------------|---|
| ANOVA | Analysis of variance (Varianzanalyse) |
| Al ₂ O ₃ | Aluminiumoxid, Korund |
| BPBG | Butylphthalylbutyl-Glycolat |
| Bis-GMA | Bisphenol-A-diglycidylmethacrylat |
| CAD | Computer Aided Design |
| CAM | Computer Aided Manufacturing |
| CH ₂ I ₂ | Diiodomethan |
| CoCrMo | Cobalt-Chrom-Molybdän |
| COO | Carboxylat-Gruppe |
| °C | Grad Celsius |
| DMA | Dimethacrylat |
| EDMA | Ethylenglycoldimethacrylat |
| EM | Edelmetall |
| F | Kraft |
| F _m | Maximalkraft |
| h | Stunde |
| HEMA | Hydroxyethylmethacrylat |
| HF | Flusssäure |
| H ₂ O | Wasser |
| H ₂ O ₂ | Wasserstoffperoxid |
| H ₂ SO ₄ | Schwefelsäure |
| H ₂ SO ₅ | Peroxomonoschwefelsäure |
| IFT | Grenzflächenenergie |
| kV | Kilovolt |
| LED | lichtemittierende Diode |
| Lot-Nr. | Chargen-Nummer |
| min | Minute |
| MDP | Methacryloyloxydecyl-dihydrogenphosphat |
| MMA | Methylmethacrylat |
| mm | Millimeter |
| mm ² | Quadratmillimeter |
| mN | Millinewton |
| MPa | Megapascal |
| mW/cm ² | Milliwatt/Quadratcentimeter |
| µm | Mikrometer |
| µl | Mikroliter |
| N | Newton |
| NaOCl | Natriumhypochlorid |
| NEM | Nichtedelmetall |
| nm | Nanometer |
| OH | Hydroxy-Gruppe |
| PAEK | Polyaryletherketon |
| PEEK | Polyetheretherketon |
| PEKK | Polyetherketonketon |
| PETIA | Pentaerythrittriacylat |

| | |
|------------------|--|
| PMMA | Polymethymethacrylat |
| POM | Polyoxymethlen |
| R_a | mittlere Rauheit |
| REM | Rasterelektronenmikroskop |
| s | Sekunde |
| SBS | Scherfestigkeit (Shear Bond Strength) |
| SFE | Oberflächenenergie (Surface Free Energy) |
| SiC | Siliciumcarbid |
| SiO ₂ | Siliciumdioxid |
| S ₀ | Scherfläche |
| TBS | Zugfestigkeit (Tensile Bond Strength) |
| TC | Thermocycling |
| TEGDMA | Triethylenglycoldimethacrylat |
| TiO ₂ | Titanoxid |
| TαB | Scherfestigkeit |
| θ | Kontaktwinkel Theta |
| UDMA | Urethandimethacrylat |
| UV | ultraviolett |

10.2 Abbildungsverzeichnis

| | |
|--|----|
| Abb. 1: Molekülstrukturen von PEEK und PEKK | 4 |
| Abb. 2: Schematische Darstellung R_a | 10 |
| Abb. 3: Kontaktwinkel θ am Beispiel PEEK | 12 |
| Abb. 4: schematische Darstellung Scherversuch | 23 |
| Abb. 5: schematische Darstellung Zugversuch | 24 |
| Abb. 6: schematische Darstellung Kronenabzugsversuch | 26 |
| Abb. 7: Schematische Darstellung der Prüfkörperherstellung | 31 |
| Abb. 8: Dentokeep PEEK Disc | 33 |
| Abb. 9: Einbetten der Prüfkörper | 34 |
| Abb. 10: Politur der Prüfkörper | 34 |
| Abb. 11: Korundstrahlen | 35 |
| Abb. 12: Reinigung der Prüfkörper | 35 |
| Abb. 13: Applikation der Adhäsivsysteme | 36 |
| Abb. 14: Lichtpolymerisation | 36 |
| Abb. 15: Applikation PMMA | 37 |
| Abb. 16: Polymerisation im Drucktopf | 37 |
| Abb. 17: Thermocycler | 38 |
| Abb. 18: Materialprüfmaschine Zwick 1445 | 38 |
| Abb. 19: Prüfvorgang | 39 |
| Abb. 20: TestXpert®II | 39 |
| Abb. 21: Bruchbilder PEEK-PMMA | 40 |
| Abb. 22: Bruchbildanalyse unter dem Lichtmikroskop | 41 |
| Abb. 23: abgescherter PMMA-Zylinder | 41 |
| Abb. 24: Kontaktwinkelversuch | 42 |
| Abb. 25: Kontaktwinkel von Wasser und Diiodomethan | 43 |
| Abb. 26: Rauheitsmessung | 43 |
| Abb. 27: REM-Aufnahmen | 44 |
| Abb. 28: Scherfestigkeitswerte aller Gruppen | 48 |
| Abb. 29: Scherfestigkeitswerte nach 24 h H_2O , Einfluss des Adhäsivsystems | 50 |
| Abb. 30: Scherfestigkeitswerte nach 10 000 TC, Einfluss des Adhäsivsystems | 50 |
| Abb. 31: Scherfestigkeitswerte nach 24 h H_2O , Einfluss der Abstrahlparameter | 53 |
| Abb. 32: Scherfestigkeitswerte nach 10 000 TC, Einfluss der Abstrahlparameter | 53 |
| Abb. 33: relative Häufigkeit der Bruchbilder, 110 μm 2 bar | 57 |
| Abb. 34: relative Häufigkeit der Bruchbilder, 110 μm 4 bar | 57 |
| Abb. 35: relative Häufigkeit der Bruchbilder, 50 μm 2 bar | 58 |
| Abb. 36: relative Häufigkeit der Bruchbilder, 50 μm 4 bar | 58 |
| Abb. 37: relative Häufigkeit der Bruchbilder, kein Al_2O_3 | 59 |
| Abb. 38: relative Häufigkeit vorzeitigen Verbundversagens | 61 |
| Abb. 39: Überlebenswahrscheinlichkeit 110 μm 2 bar | 63 |
| Abb. 40: Überlebenswahrscheinlichkeit 110 μm 4 bar | 63 |
| Abb. 41: Überlebenswahrscheinlichkeit 50 μm 2 bar | 64 |
| Abb. 42: Überlebenswahrscheinlichkeit 50 μm 4 bar | 64 |
| Abb. 43: Überlebenswahrscheinlichkeit kein Al_2O_3 | 65 |
| Abb. 44: SFE; arithmetische Mittel und Standardabweichung | 67 |
| Abb. 45: Rauheit R_a ; arithmetische Mittel und Standardabweichung | 68 |
| Abb. 46: 110 μm 2 bar korundgestrahlte PEEK-Oberfläche, 500-fache Vergrößerung | 70 |
| Abb. 47: 110 μm 2 bar korundgestrahlte PEEK-Oberfläche, 1000-fache Vergrößerung | 70 |
| Abb. 48: 110 μm 4 bar korundgestrahlte PEEK-Oberfläche, 500-fache Vergrößerung | 71 |

| | |
|---|----|
| Abb. 49:110 μm 4 bar korundgestrahlte PEEK-Oberfläche, 1000-fache Vergrößerung | 71 |
| Abb. 50:50 μm 2 bar korundgestrahlte Oberfläche, 500-fache Vergrößerung | 72 |
| Abb. 51:50 μm 2 bar korundgestrahlte Oberfläche, 1000-fache Vergrößerung | 72 |
| Abb. 52:50 μm 4 bar korundgestrahlte Oberfläche, 500-fache Vergrößerung | 73 |
| Abb. 53:50 μm 4 bar korundgestrahlte Oberfläche, 1000-fache Vergrößerung | 73 |
| Abb. 54:Kontrollgruppe, 500-fache Vergrößerung..... | 74 |
| Abb. 55:Kontrollgruppe, 1000-fache Vergrößerung..... | 74 |

10.3 Tabellenverzeichnis

| | |
|---|----|
| Tab. 1: Zusammensetzung und Lot-Nr. der verwendeten Materialien | 32 |
| Tab. 2: Scherfestigkeitswerte nach 24 h H_2O | 46 |
| Tab. 3: Scherfestigkeitswerte nach 10 000 TC | 47 |
| Tab. 4: Relative Häufigkeit der Bruchbilder 110 μm 2 bar | 55 |
| Tab. 5: Relative Häufigkeit der Bruchbilder 110 μm 4 bar | 55 |
| Tab. 6: Relative Häufigkeit der Bruchbilder 50 μm 2 bar | 56 |
| Tab. 7: Relative Häufigkeit der Bruchbilder 50 μm 4 bar | 56 |
| Tab. 8: Relative Häufigkeit der Bruchbilder Kontrollgruppe | 56 |
| Tab. 9: relative Häufigkeiten vorzeitigen Verbundversagens | 60 |
| Tab. 10: Kaplan-Meier Schätzer | 66 |
| Tab. 11: freie Oberflächenenergie SFE..... | 67 |
| Tab. 12: mittlere Rauheit R_a | 68 |

10.4 Einzelmesswerte

Folgend sind alle erhobenen Einzelmesswerte des Scherfestigkeitsversuchs dargestellt.

Schlüssel:

| | | |
|---------------|---------------------------------|---|
| NO. | Prüfkörpernummer | 1-800 |
| GR | Gruppe | 1-40 |
| Al2O3 | Partikelgröße | 1 110 µm |
| | | 2 50 µm |
| | | 3 kein Al ₂ O ₃ |
| DRU | Druck | 1 2 bar |
| | | 2 4 bar |
| | | 3 kein Al ₂ O ₃ |
| VORBEH | Kombination Partikelgröße Druck | 101 110 µm 2 bar |
| | | 102 110 µm 4 bar |
| | | 201 50 µm 2 bar |
| | | 202 50 µm 4 bar |
| | | 303 kein Al ₂ O ₃ |
| | | |
| ADHÄS | Adhäsivsystem | 1 visio.link |
| | | 2 Scotchbond Universal |
| | | 3 dialog Bonding Fluid |
| | | 4 kein Adhäsivsystem |
| TC | Thermocycling | 1 0 Zyklen |
| | | 2 10 000 Zyklen |
| SBS | Scherfestigkeit | Megapascal (MPa) |
| BRUCH | Bruchmuster | 1 adhäsiv |
| | | 2 kohäsiv PMMA |
| | | 3 kohäsiv PEEK |
| | | 4 kohäsiv gemischt |

| NO. | GR | AI2O3 | DRU | VORBEH | ADHÄS | TC | SBS | BRUCH |
|-----|----|-------|-----|--------|-------|----|-------|-------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 101 | 1 | 1 | 22,60 | 1 |
| 2 | 1 | 1 | 1 | 101 | 1 | 1 | 34,84 | 1 |
| 3 | 1 | 1 | 1 | 101 | 1 | 1 | 20,47 | 1 |
| 4 | 1 | 1 | 1 | 101 | 1 | 1 | 11,03 | 1 |
| 5 | 1 | 1 | 1 | 101 | 1 | 1 | 29,23 | 1 |
| 6 | 1 | 1 | 1 | 101 | 1 | 1 | 26,55 | 1 |
| 7 | 1 | 1 | 1 | 101 | 1 | 1 | 25,81 | 1 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | 101 | 1 | 1 | 29,56 | 1 |
| 9 | 1 | 1 | 1 | 101 | 1 | 1 | 31,29 | 1 |
| 10 | 1 | 1 | 1 | 101 | 1 | 1 | 16,76 | 1 |
| 11 | 1 | 1 | 1 | 101 | 1 | 1 | 35,49 | 1 |
| 12 | 1 | 1 | 1 | 101 | 1 | 1 | 29,26 | 1 |
| 13 | 1 | 1 | 1 | 101 | 1 | 1 | 19,06 | 1 |
| 14 | 1 | 1 | 1 | 101 | 1 | 1 | 16,16 | 1 |
| 15 | 1 | 1 | 1 | 101 | 1 | 1 | 29,68 | 1 |
| 16 | 1 | 1 | 1 | 101 | 1 | 1 | 33,91 | 1 |
| 17 | 1 | 1 | 1 | 101 | 1 | 1 | 33,66 | 1 |
| 18 | 1 | 1 | 1 | 101 | 1 | 1 | 22,77 | 1 |
| 19 | 1 | 1 | 1 | 101 | 1 | 1 | 29,58 | 1 |
| 20 | 1 | 1 | 1 | 101 | 1 | 1 | 28,31 | 1 |
| 21 | 2 | 1 | 1 | 101 | 1 | 2 | 23,73 | 1 |
| 22 | 2 | 1 | 1 | 101 | 1 | 2 | 24,28 | 1 |
| 23 | 2 | 1 | 1 | 101 | 1 | 2 | 23,24 | 1 |
| 24 | 2 | 1 | 1 | 101 | 1 | 2 | 23,41 | 1 |
| 25 | 2 | 1 | 1 | 101 | 1 | 2 | 23,92 | 1 |
| 26 | 2 | 1 | 1 | 101 | 1 | 2 | 26,45 | 1 |
| 27 | 2 | 1 | 1 | 101 | 1 | 2 | 26,80 | 1 |
| 28 | 2 | 1 | 1 | 101 | 1 | 2 | 27,82 | 1 |
| 29 | 2 | 1 | 1 | 101 | 1 | 2 | 27,53 | 1 |
| 30 | 2 | 1 | 1 | 101 | 1 | 2 | 20,79 | 1 |
| 31 | 2 | 1 | 1 | 101 | 1 | 2 | 32,07 | 1 |
| 32 | 2 | 1 | 1 | 101 | 1 | 2 | 23,34 | 1 |
| 33 | 2 | 1 | 1 | 101 | 1 | 2 | 37,97 | 1 |
| 34 | 2 | 1 | 1 | 101 | 1 | 2 | 27,53 | 1 |
| 35 | 2 | 1 | 1 | 101 | 1 | 2 | 37,02 | 1 |
| 36 | 2 | 1 | 1 | 101 | 1 | 2 | 26,68 | 1 |
| 37 | 2 | 1 | 1 | 101 | 1 | 2 | 35,81 | 1 |
| 38 | 2 | 1 | 1 | 101 | 1 | 2 | 34,46 | 1 |
| 39 | 2 | 1 | 1 | 101 | 1 | 2 | 17,59 | 1 |
| 40 | 2 | 1 | 1 | 101 | 1 | 2 | 29,88 | 1 |
| 41 | 3 | 1 | 1 | 101 | 2 | 1 | 28,47 | 1 |
| 42 | 3 | 1 | 1 | 101 | 2 | 1 | 17,40 | 1 |
| 43 | 3 | 1 | 1 | 101 | 2 | 1 | 28,40 | 1 |
| 44 | 3 | 1 | 1 | 101 | 2 | 1 | 4,27 | 1 |

| | | | | | | | | |
|----|---|---|---|-----|---|---|-------|---|
| 45 | 3 | 1 | 1 | 101 | 2 | 1 | 19,26 | 1 |
| 46 | 3 | 1 | 1 | 101 | 2 | 1 | 26,81 | 1 |
| 47 | 3 | 1 | 1 | 101 | 2 | 1 | 25,63 | 1 |
| 48 | 3 | 1 | 1 | 101 | 2 | 1 | 15,25 | 1 |
| 49 | 3 | 1 | 1 | 101 | 2 | 1 | 21,69 | 1 |
| 50 | 3 | 1 | 1 | 101 | 2 | 1 | 22,48 | 1 |
| 51 | 3 | 1 | 1 | 101 | 2 | 1 | 29,69 | 1 |
| 52 | 3 | 1 | 1 | 101 | 2 | 1 | 25,49 | 1 |
| 53 | 3 | 1 | 1 | 101 | 2 | 1 | 29,23 | 1 |
| 54 | 3 | 1 | 1 | 101 | 2 | 1 | 24,22 | 1 |
| 55 | 3 | 1 | 1 | 101 | 2 | 1 | 36,06 | 1 |
| 56 | 3 | 1 | 1 | 101 | 2 | 1 | 24,21 | 1 |
| 57 | 3 | 1 | 1 | 101 | 2 | 1 | 32,74 | 1 |
| 58 | 3 | 1 | 1 | 101 | 2 | 1 | 16,35 | 1 |
| 59 | 3 | 1 | 1 | 101 | 2 | 1 | 17,61 | 1 |
| 60 | 3 | 1 | 1 | 101 | 2 | 1 | 22,58 | 1 |
| 61 | 4 | 1 | 1 | 101 | 2 | 2 | 15,88 | 1 |
| 62 | 4 | 1 | 1 | 101 | 2 | 2 | 17,74 | 1 |
| 63 | 4 | 1 | 1 | 101 | 2 | 2 | 16,71 | 1 |
| 64 | 4 | 1 | 1 | 101 | 2 | 2 | 17,86 | 1 |
| 65 | 4 | 1 | 1 | 101 | 2 | 2 | 21,06 | 1 |
| 66 | 4 | 1 | 1 | 101 | 2 | 2 | 15,01 | 1 |
| 67 | 4 | 1 | 1 | 101 | 2 | 2 | 17,63 | 1 |
| 68 | 4 | 1 | 1 | 101 | 2 | 2 | 22,11 | 1 |
| 69 | 4 | 1 | 1 | 101 | 2 | 2 | 14,22 | 1 |
| 70 | 4 | 1 | 1 | 101 | 2 | 2 | 24,86 | 1 |
| 71 | 4 | 1 | 1 | 101 | 2 | 2 | 25,84 | 1 |
| 72 | 4 | 1 | 1 | 101 | 2 | 2 | 21,24 | 1 |
| 73 | 4 | 1 | 1 | 101 | 2 | 2 | 16,96 | 1 |
| 74 | 4 | 1 | 1 | 101 | 2 | 2 | 21,33 | 1 |
| 75 | 4 | 1 | 1 | 101 | 2 | 2 | 28,96 | 1 |
| 76 | 4 | 1 | 1 | 101 | 2 | 2 | 23,00 | 1 |
| 77 | 4 | 1 | 1 | 101 | 2 | 2 | 19,10 | 1 |
| 78 | 4 | 1 | 1 | 101 | 2 | 2 | 23,16 | 1 |
| 79 | 4 | 1 | 1 | 101 | 2 | 2 | 15,71 | 1 |
| 80 | 4 | 1 | 1 | 101 | 2 | 2 | 32,93 | 1 |
| 81 | 5 | 1 | 1 | 101 | 3 | 1 | 30,07 | 1 |
| 82 | 5 | 1 | 1 | 101 | 3 | 1 | 24,15 | 1 |
| 83 | 5 | 1 | 1 | 101 | 3 | 1 | 30,44 | 1 |
| 84 | 5 | 1 | 1 | 101 | 3 | 1 | 24,92 | 1 |
| 85 | 5 | 1 | 1 | 101 | 3 | 1 | 17,06 | 1 |
| 86 | 5 | 1 | 1 | 101 | 3 | 1 | 28,90 | 1 |
| 87 | 5 | 1 | 1 | 101 | 3 | 1 | 22,18 | 1 |
| 88 | 5 | 1 | 1 | 101 | 3 | 1 | 26,86 | 1 |
| 89 | 5 | 1 | 1 | 101 | 3 | 1 | 33,29 | 1 |

| | | | | | | | | |
|-----|---|---|---|-----|---|---|-------|---|
| 90 | 5 | 1 | 1 | 101 | 3 | 1 | 33,15 | 1 |
| 91 | 5 | 1 | 1 | 101 | 3 | 1 | 18,55 | 1 |
| 92 | 5 | 1 | 1 | 101 | 3 | 1 | 29,98 | 1 |
| 93 | 5 | 1 | 1 | 101 | 3 | 1 | 31,39 | 1 |
| 94 | 5 | 1 | 1 | 101 | 3 | 1 | 27,17 | 1 |
| 95 | 5 | 1 | 1 | 101 | 3 | 1 | 27,92 | 1 |
| 96 | 5 | 1 | 1 | 101 | 3 | 1 | 27,03 | 1 |
| 97 | 5 | 1 | 1 | 101 | 3 | 1 | 30,40 | 1 |
| 98 | 5 | 1 | 1 | 101 | 3 | 1 | 20,63 | 1 |
| 99 | 5 | 1 | 1 | 101 | 3 | 1 | 28,42 | 1 |
| 100 | 5 | 1 | 1 | 101 | 3 | 1 | 26,52 | 1 |
| 101 | 6 | 1 | 1 | 101 | 3 | 2 | 30,99 | 1 |
| 102 | 6 | 1 | 1 | 101 | 3 | 2 | 22,77 | 1 |
| 103 | 6 | 1 | 1 | 101 | 3 | 2 | 19,99 | 1 |
| 104 | 6 | 1 | 1 | 101 | 3 | 2 | 10,54 | 1 |
| 105 | 6 | 1 | 1 | 101 | 3 | 2 | 27,78 | 1 |
| 106 | 6 | 1 | 1 | 101 | 3 | 2 | 31,84 | 1 |
| 107 | 6 | 1 | 1 | 101 | 3 | 2 | 38,43 | 1 |
| 108 | 6 | 1 | 1 | 101 | 3 | 2 | 24,31 | 1 |
| 109 | 6 | 1 | 1 | 101 | 3 | 2 | 28,22 | 1 |
| 110 | 6 | 1 | 1 | 101 | 3 | 2 | 28,91 | 1 |
| 111 | 6 | 1 | 1 | 101 | 3 | 2 | 35,04 | 1 |
| 112 | 6 | 1 | 1 | 101 | 3 | 2 | 28,49 | 1 |
| 113 | 6 | 1 | 1 | 101 | 3 | 2 | 23,70 | 1 |
| 114 | 6 | 1 | 1 | 101 | 3 | 2 | 16,51 | 1 |
| 115 | 6 | 1 | 1 | 101 | 3 | 2 | 26,83 | 1 |
| 116 | 6 | 1 | 1 | 101 | 3 | 2 | 32,09 | 1 |
| 117 | 6 | 1 | 1 | 101 | 3 | 2 | 21,93 | 1 |
| 118 | 6 | 1 | 1 | 101 | 3 | 2 | 31,15 | 1 |
| 119 | 6 | 1 | 1 | 101 | 3 | 2 | 27,15 | 1 |
| 120 | 6 | 1 | 1 | 101 | 3 | 2 | 32,28 | 1 |
| 121 | 7 | 1 | 1 | 101 | 4 | 1 | 26,97 | 1 |
| 122 | 7 | 1 | 1 | 101 | 4 | 1 | 25,11 | 1 |
| 123 | 7 | 1 | 1 | 101 | 4 | 1 | 25,94 | 1 |
| 124 | 7 | 1 | 1 | 101 | 4 | 1 | 32,87 | 1 |
| 125 | 7 | 1 | 1 | 101 | 4 | 1 | 17,08 | 1 |
| 126 | 7 | 1 | 1 | 101 | 4 | 1 | 30,04 | 1 |
| 127 | 7 | 1 | 1 | 101 | 4 | 1 | 21,05 | 1 |
| 128 | 7 | 1 | 1 | 101 | 4 | 1 | 3,24 | 1 |
| 129 | 7 | 1 | 1 | 101 | 4 | 1 | 21,16 | 1 |
| 130 | 7 | 1 | 1 | 101 | 4 | 1 | 29,99 | 1 |
| 131 | 7 | 1 | 1 | 101 | 4 | 1 | 14,98 | 1 |
| 132 | 7 | 1 | 1 | 101 | 4 | 1 | 26,97 | 1 |
| 133 | 7 | 1 | 1 | 101 | 4 | 1 | 21,71 | 1 |
| 134 | 7 | 1 | 1 | 101 | 4 | 1 | 21,52 | 1 |

| | | | | | | | | |
|-----|---|---|---|-----|---|---|-------|---|
| 135 | 7 | 1 | 1 | 101 | 4 | 1 | 26,63 | 1 |
| 136 | 7 | 1 | 1 | 101 | 4 | 1 | 11,93 | 1 |
| 137 | 7 | 1 | 1 | 101 | 4 | 1 | 20,74 | 1 |
| 138 | 7 | 1 | 1 | 101 | 4 | 1 | 21,51 | 1 |
| 139 | 7 | 1 | 1 | 101 | 4 | 1 | 30,16 | 1 |
| 140 | 7 | 1 | 1 | 101 | 4 | 1 | 18,72 | 1 |
| 141 | 8 | 1 | 1 | 101 | 4 | 2 | 29,50 | 1 |
| 142 | 8 | 1 | 1 | 101 | 4 | 2 | 9,00 | 2 |
| 143 | 8 | 1 | 1 | 101 | 4 | 2 | 25,09 | 1 |
| 144 | 8 | 1 | 1 | 101 | 4 | 2 | 27,28 | 1 |
| 145 | 8 | 1 | 1 | 101 | 4 | 2 | 16,22 | 1 |
| 146 | 8 | 1 | 1 | 101 | 4 | 2 | 15,57 | 1 |
| 147 | 8 | 1 | 1 | 101 | 4 | 2 | 22,87 | 1 |
| 148 | 8 | 1 | 1 | 101 | 4 | 2 | 9,88 | 1 |
| 149 | 8 | 1 | 1 | 101 | 4 | 2 | 14,29 | 1 |
| 150 | 8 | 1 | 1 | 101 | 4 | 2 | 21,99 | 2 |
| 151 | 8 | 1 | 1 | 101 | 4 | 2 | 14,16 | 2 |
| 152 | 8 | 1 | 1 | 101 | 4 | 2 | 26,74 | 1 |
| 153 | 8 | 1 | 1 | 101 | 4 | 2 | 8,41 | 2 |
| 154 | 8 | 1 | 1 | 101 | 4 | 2 | 31,82 | 1 |
| 155 | 8 | 1 | 1 | 101 | 4 | 2 | 24,64 | 1 |
| 156 | 8 | 1 | 1 | 101 | 4 | 2 | 16,62 | 1 |
| 157 | 8 | 1 | 1 | 101 | 4 | 2 | 29,18 | 1 |
| 158 | 8 | 1 | 1 | 101 | 4 | 2 | 27,99 | 1 |
| 159 | 8 | 1 | 1 | 101 | 4 | 2 | 31,30 | 1 |
| 160 | 8 | 1 | 1 | 101 | 4 | 2 | 25,35 | 1 |
| 161 | 9 | 1 | 2 | 102 | 1 | 1 | 6,58 | 1 |
| 162 | 9 | 1 | 2 | 102 | 1 | 1 | 17,39 | 1 |
| 163 | 9 | 1 | 2 | 102 | 1 | 1 | 30,78 | 1 |
| 164 | 9 | 1 | 2 | 102 | 1 | 1 | 44,30 | 1 |
| 165 | 9 | 1 | 2 | 102 | 1 | 1 | 33,91 | 1 |
| 166 | 9 | 1 | 2 | 102 | 1 | 1 | 35,27 | 1 |
| 167 | 9 | 1 | 2 | 102 | 1 | 1 | 24,54 | 1 |
| 168 | 9 | 1 | 2 | 102 | 1 | 1 | 34,22 | 1 |
| 169 | 9 | 1 | 2 | 102 | 1 | 1 | 40,53 | 1 |
| 170 | 9 | 1 | 2 | 102 | 1 | 1 | 36,13 | 1 |
| 171 | 9 | 1 | 2 | 102 | 1 | 1 | 36,48 | 1 |
| 172 | 9 | 1 | 2 | 102 | 1 | 1 | 32,45 | 1 |
| 173 | 9 | 1 | 2 | 102 | 1 | 1 | 31,16 | 1 |
| 174 | 9 | 1 | 2 | 102 | 1 | 1 | 32,47 | 1 |
| 175 | 9 | 1 | 2 | 102 | 1 | 1 | 33,74 | 1 |
| 176 | 9 | 1 | 2 | 102 | 1 | 1 | 38,89 | 1 |
| 177 | 9 | 1 | 2 | 102 | 1 | 1 | 20,28 | 1 |
| 178 | 9 | 1 | 2 | 102 | 1 | 1 | 16,13 | 1 |
| 179 | 9 | 1 | 2 | 102 | 1 | 1 | 22,63 | 1 |

| | | | | | | | | |
|-----|----|---|---|-----|---|---|-------|---|
| 180 | 9 | 1 | 2 | 102 | 1 | 1 | 29,99 | 1 |
| 181 | 10 | 1 | 2 | 102 | 1 | 2 | 12,79 | 1 |
| 182 | 10 | 1 | 2 | 102 | 1 | 2 | 33,46 | 1 |
| 183 | 10 | 1 | 2 | 102 | 1 | 2 | 32,46 | 1 |
| 184 | 10 | 1 | 2 | 102 | 1 | 2 | 28,31 | 1 |
| 185 | 10 | 1 | 2 | 102 | 1 | 2 | 27,50 | 1 |
| 186 | 10 | 1 | 2 | 102 | 1 | 2 | 27,93 | 1 |
| 187 | 10 | 1 | 2 | 102 | 1 | 2 | 23,01 | 1 |
| 188 | 10 | 1 | 2 | 102 | 1 | 2 | 18,75 | 1 |
| 189 | 10 | 1 | 2 | 102 | 1 | 2 | 28,41 | 1 |
| 190 | 10 | 1 | 2 | 102 | 1 | 2 | 35,39 | 1 |
| 191 | 10 | 1 | 2 | 102 | 1 | 2 | 37,68 | 1 |
| 192 | 10 | 1 | 2 | 102 | 1 | 2 | 23,91 | 1 |
| 193 | 10 | 1 | 2 | 102 | 1 | 2 | 29,25 | 1 |
| 194 | 10 | 1 | 2 | 102 | 1 | 2 | 25,55 | 1 |
| 195 | 10 | 1 | 2 | 102 | 1 | 2 | 39,51 | 1 |
| 196 | 10 | 1 | 2 | 102 | 1 | 2 | 27,38 | 1 |
| 197 | 10 | 1 | 2 | 102 | 1 | 2 | 14,94 | 1 |
| 198 | 10 | 1 | 2 | 102 | 1 | 2 | 24,81 | 1 |
| 199 | 10 | 1 | 2 | 102 | 1 | 2 | 35,65 | 1 |
| 200 | 10 | 1 | 2 | 102 | 1 | 2 | 32,34 | 1 |
| 201 | 11 | 1 | 2 | 102 | 2 | 1 | 25,00 | 1 |
| 202 | 11 | 1 | 2 | 102 | 2 | 1 | 9,63 | 1 |
| 203 | 11 | 1 | 2 | 102 | 2 | 1 | 17,89 | 1 |
| 204 | 11 | 1 | 2 | 102 | 2 | 1 | 27,98 | 1 |
| 205 | 11 | 1 | 2 | 102 | 2 | 1 | 20,65 | 1 |
| 206 | 11 | 1 | 2 | 102 | 2 | 1 | 23,50 | 1 |
| 207 | 11 | 1 | 2 | 102 | 2 | 1 | 20,75 | 1 |
| 208 | 11 | 1 | 2 | 102 | 2 | 1 | 15,80 | 1 |
| 209 | 11 | 1 | 2 | 102 | 2 | 1 | 22,44 | 1 |
| 210 | 11 | 1 | 2 | 102 | 2 | 1 | 31,84 | 1 |
| 211 | 11 | 1 | 2 | 102 | 2 | 1 | 28,89 | 1 |
| 212 | 11 | 1 | 2 | 102 | 2 | 1 | 26,07 | 1 |
| 213 | 11 | 1 | 2 | 102 | 2 | 1 | 16,06 | 1 |
| 214 | 11 | 1 | 2 | 102 | 2 | 1 | 22,10 | 1 |
| 215 | 11 | 1 | 2 | 102 | 2 | 1 | 21,37 | 1 |
| 216 | 11 | 1 | 2 | 102 | 2 | 1 | 20,30 | 1 |
| 217 | 11 | 1 | 2 | 102 | 2 | 1 | 11,51 | 1 |
| 218 | 11 | 1 | 2 | 102 | 2 | 1 | 29,28 | 1 |
| 219 | 11 | 1 | 2 | 102 | 2 | 1 | 22,83 | 1 |
| 220 | 11 | 1 | 2 | 102 | 2 | 1 | 27,95 | 1 |
| 221 | 12 | 1 | 2 | 102 | 2 | 2 | 26,42 | 1 |
| 222 | 12 | 1 | 2 | 102 | 2 | 2 | 23,89 | 1 |
| 223 | 12 | 1 | 2 | 102 | 2 | 2 | 24,14 | 1 |
| 224 | 12 | 1 | 2 | 102 | 2 | 2 | 26,75 | 1 |

| | | | | | | | | |
|-----|----|---|---|-----|---|---|-------|---|
| 225 | 12 | 1 | 2 | 102 | 2 | 2 | 33,60 | 1 |
| 226 | 12 | 1 | 2 | 102 | 2 | 2 | 27,39 | 1 |
| 227 | 12 | 1 | 2 | 102 | 2 | 2 | 28,24 | 1 |
| 228 | 12 | 1 | 2 | 102 | 2 | 2 | 17,10 | 1 |
| 229 | 12 | 1 | 2 | 102 | 2 | 2 | 24,07 | 1 |
| 230 | 12 | 1 | 2 | 102 | 2 | 2 | 28,77 | 1 |
| 231 | 12 | 1 | 2 | 102 | 2 | 2 | 20,92 | 1 |
| 232 | 12 | 1 | 2 | 102 | 2 | 2 | 32,78 | 1 |
| 233 | 12 | 1 | 2 | 102 | 2 | 2 | 23,23 | 1 |
| 234 | 12 | 1 | 2 | 102 | 2 | 2 | 34,87 | 1 |
| 235 | 12 | 1 | 2 | 102 | 2 | 2 | 24,40 | 1 |
| 236 | 12 | 1 | 2 | 102 | 2 | 2 | 31,88 | 1 |
| 237 | 12 | 1 | 2 | 102 | 2 | 2 | 30,53 | 1 |
| 238 | 12 | 1 | 2 | 102 | 2 | 2 | 28,21 | 1 |
| 239 | 12 | 1 | 2 | 102 | 2 | 2 | 33,00 | 1 |
| 240 | 12 | 1 | 2 | 102 | 2 | 2 | 26,05 | 1 |
| 241 | 13 | 1 | 2 | 102 | 3 | 1 | 25,46 | 1 |
| 242 | 13 | 1 | 2 | 102 | 3 | 1 | 25,53 | 1 |
| 243 | 13 | 1 | 2 | 102 | 3 | 1 | 31,88 | 1 |
| 244 | 13 | 1 | 2 | 102 | 3 | 1 | 16,57 | 1 |
| 245 | 13 | 1 | 2 | 102 | 3 | 1 | 22,24 | 1 |
| 246 | 13 | 1 | 2 | 102 | 3 | 1 | 29,51 | 1 |
| 247 | 13 | 1 | 2 | 102 | 3 | 1 | 18,52 | 1 |
| 248 | 13 | 1 | 2 | 102 | 3 | 1 | 29,65 | 1 |
| 249 | 13 | 1 | 2 | 102 | 3 | 1 | 31,67 | 1 |
| 250 | 13 | 1 | 2 | 102 | 3 | 1 | 37,70 | 1 |
| 251 | 13 | 1 | 2 | 102 | 3 | 1 | 30,98 | 1 |
| 252 | 13 | 1 | 2 | 102 | 3 | 1 | 32,44 | 1 |
| 253 | 13 | 1 | 2 | 102 | 3 | 1 | 32,23 | 1 |
| 254 | 13 | 1 | 2 | 102 | 3 | 1 | 31,83 | 1 |
| 255 | 13 | 1 | 2 | 102 | 3 | 1 | 25,49 | 1 |
| 256 | 13 | 1 | 2 | 102 | 3 | 1 | 29,09 | 1 |
| 257 | 13 | 1 | 2 | 102 | 3 | 1 | 33,26 | 1 |
| 258 | 13 | 1 | 2 | 102 | 3 | 1 | 29,05 | 1 |
| 259 | 13 | 1 | 2 | 102 | 3 | 1 | 32,35 | 1 |
| 260 | 13 | 1 | 2 | 102 | 3 | 1 | 31,39 | 1 |
| 261 | 14 | 1 | 2 | 102 | 3 | 2 | 25,60 | 1 |
| 262 | 14 | 1 | 2 | 102 | 3 | 2 | 23,48 | 1 |
| 263 | 14 | 1 | 2 | 102 | 3 | 2 | 31,66 | 1 |
| 264 | 14 | 1 | 2 | 102 | 3 | 2 | 29,76 | 1 |
| 265 | 14 | 1 | 2 | 102 | 3 | 2 | 31,74 | 1 |
| 266 | 14 | 1 | 2 | 102 | 3 | 2 | 31,70 | 1 |
| 267 | 14 | 1 | 2 | 102 | 3 | 2 | 34,83 | 1 |
| 268 | 14 | 1 | 2 | 102 | 3 | 2 | 28,39 | 1 |
| 269 | 14 | 1 | 2 | 102 | 3 | 2 | 38,28 | 1 |

| | | | | | | | | |
|-----|----|---|---|-----|---|---|-------|---|
| 270 | 14 | 1 | 2 | 102 | 3 | 2 | 36,40 | 1 |
| 271 | 14 | 1 | 2 | 102 | 3 | 2 | 37,87 | 1 |
| 272 | 14 | 1 | 2 | 102 | 3 | 2 | 17,66 | 1 |
| 273 | 14 | 1 | 2 | 102 | 3 | 2 | 18,31 | 1 |
| 274 | 14 | 1 | 2 | 102 | 3 | 2 | 31,08 | 1 |
| 275 | 14 | 1 | 2 | 102 | 3 | 2 | 30,46 | 1 |
| 276 | 14 | 1 | 2 | 102 | 3 | 2 | 28,40 | 1 |
| 277 | 14 | 1 | 2 | 102 | 3 | 2 | 30,75 | 1 |
| 278 | 14 | 1 | 2 | 102 | 3 | 2 | 36,62 | 1 |
| 279 | 14 | 1 | 2 | 102 | 3 | 2 | 33,30 | 1 |
| 280 | 14 | 1 | 2 | 102 | 3 | 2 | 34,99 | 1 |
| 281 | 15 | 1 | 2 | 102 | 4 | 1 | 25,08 | 1 |
| 282 | 15 | 1 | 2 | 102 | 4 | 1 | 34,69 | 1 |
| 283 | 15 | 1 | 2 | 102 | 4 | 1 | 21,88 | 1 |
| 284 | 15 | 1 | 2 | 102 | 4 | 1 | 29,86 | 1 |
| 285 | 15 | 1 | 2 | 102 | 4 | 1 | 23,90 | 1 |
| 286 | 15 | 1 | 2 | 102 | 4 | 1 | 24,60 | 1 |
| 287 | 15 | 1 | 2 | 102 | 4 | 1 | 25,68 | 1 |
| 288 | 15 | 1 | 2 | 102 | 4 | 1 | 31,30 | 1 |
| 289 | 15 | 1 | 2 | 102 | 4 | 1 | 30,41 | 1 |
| 290 | 15 | 1 | 2 | 102 | 4 | 1 | 34,30 | 1 |
| 291 | 15 | 1 | 2 | 102 | 4 | 1 | 32,76 | 1 |
| 292 | 15 | 1 | 2 | 102 | 4 | 1 | 22,93 | 1 |
| 293 | 15 | 1 | 2 | 102 | 4 | 1 | 21,15 | 1 |
| 294 | 15 | 1 | 2 | 102 | 4 | 1 | 25,81 | 1 |
| 295 | 15 | 1 | 2 | 102 | 4 | 1 | 17,65 | 2 |
| 296 | 15 | 1 | 2 | 102 | 4 | 1 | 23,79 | 1 |
| 297 | 15 | 1 | 2 | 102 | 4 | 1 | 33,56 | 1 |
| 298 | 15 | 1 | 2 | 102 | 4 | 1 | 27,99 | 1 |
| 299 | 15 | 1 | 2 | 102 | 4 | 1 | 24,88 | 1 |
| 300 | 15 | 1 | 2 | 102 | 4 | 1 | 26,40 | 1 |
| 301 | 16 | 1 | 2 | 102 | 4 | 2 | 19,90 | 1 |
| 302 | 16 | 1 | 2 | 102 | 4 | 2 | 26,91 | 1 |
| 303 | 16 | 1 | 2 | 102 | 4 | 2 | 29,56 | 1 |
| 304 | 16 | 1 | 2 | 102 | 4 | 2 | 9,58 | 2 |
| 305 | 16 | 1 | 2 | 102 | 4 | 2 | 12,73 | 2 |
| 306 | 16 | 1 | 2 | 102 | 4 | 2 | 21,71 | 1 |
| 307 | 16 | 1 | 2 | 102 | 4 | 2 | 24,35 | 2 |
| 308 | 16 | 1 | 2 | 102 | 4 | 2 | 38,64 | 1 |
| 309 | 16 | 1 | 2 | 102 | 4 | 2 | 29,89 | 1 |
| 310 | 16 | 1 | 2 | 102 | 4 | 2 | 27,43 | 1 |
| 311 | 16 | 1 | 2 | 102 | 4 | 2 | 26,64 | 2 |
| 312 | 16 | 1 | 2 | 102 | 4 | 2 | 26,88 | 1 |
| 313 | 16 | 1 | 2 | 102 | 4 | 2 | 27,35 | 1 |
| 314 | 16 | 1 | 2 | 102 | 4 | 2 | 23,56 | 1 |

| | | | | | | | | |
|-----|----|---|---|-----|---|---|-------|---|
| 315 | 16 | 1 | 2 | 102 | 4 | 2 | 24,17 | 2 |
| 316 | 16 | 1 | 2 | 102 | 4 | 2 | 19,81 | 2 |
| 317 | 16 | 1 | 2 | 102 | 4 | 2 | 32,83 | 1 |
| 318 | 16 | 1 | 2 | 102 | 4 | 2 | 20,83 | 1 |
| 319 | 16 | 1 | 2 | 102 | 4 | 2 | 43,96 | 1 |
| 320 | 16 | 1 | 2 | 102 | 4 | 2 | 29,58 | 1 |
| 321 | 17 | 2 | 1 | 201 | 1 | 1 | 25,16 | 1 |
| 322 | 17 | 2 | 1 | 201 | 1 | 1 | 17,46 | 1 |
| 323 | 17 | 2 | 1 | 201 | 1 | 1 | 21,86 | 1 |
| 324 | 17 | 2 | 1 | 201 | 1 | 1 | 30,70 | 1 |
| 325 | 17 | 2 | 1 | 201 | 1 | 1 | 17,65 | 1 |
| 326 | 17 | 2 | 1 | 201 | 1 | 1 | 23,58 | 1 |
| 327 | 17 | 2 | 1 | 201 | 1 | 1 | 23,96 | 1 |
| 328 | 17 | 2 | 1 | 201 | 1 | 1 | 30,40 | 1 |
| 329 | 17 | 2 | 1 | 201 | 1 | 1 | 32,47 | 1 |
| 330 | 17 | 2 | 1 | 201 | 1 | 1 | 28,53 | 1 |
| 331 | 17 | 2 | 1 | 201 | 1 | 1 | 25,30 | 1 |
| 332 | 17 | 2 | 1 | 201 | 1 | 1 | 39,30 | 1 |
| 333 | 17 | 2 | 1 | 201 | 1 | 1 | 20,02 | 1 |
| 334 | 17 | 2 | 1 | 201 | 1 | 1 | 24,57 | 1 |
| 335 | 17 | 2 | 1 | 201 | 1 | 1 | 27,49 | 1 |
| 336 | 17 | 2 | 1 | 201 | 1 | 1 | 34,29 | 1 |
| 337 | 17 | 2 | 1 | 201 | 1 | 1 | 27,03 | 1 |
| 338 | 17 | 2 | 1 | 201 | 1 | 1 | 29,45 | 1 |
| 339 | 17 | 2 | 1 | 201 | 1 | 1 | 29,50 | 1 |
| 340 | 17 | 2 | 1 | 201 | 1 | 1 | 26,90 | 1 |
| 341 | 18 | 2 | 1 | 201 | 1 | 2 | 27,22 | 1 |
| 342 | 18 | 2 | 1 | 201 | 1 | 2 | 28,56 | 1 |
| 343 | 18 | 2 | 1 | 201 | 1 | 2 | 27,90 | 1 |
| 344 | 18 | 2 | 1 | 201 | 1 | 2 | 22,72 | 1 |
| 345 | 18 | 2 | 1 | 201 | 1 | 2 | 17,43 | 1 |
| 346 | 18 | 2 | 1 | 201 | 1 | 2 | 25,41 | 1 |
| 347 | 18 | 2 | 1 | 201 | 1 | 2 | 16,97 | 1 |
| 348 | 18 | 2 | 1 | 201 | 1 | 2 | 16,48 | 1 |
| 349 | 18 | 2 | 1 | 201 | 1 | 2 | 25,09 | 1 |
| 350 | 18 | 2 | 1 | 201 | 1 | 2 | 9,54 | 1 |
| 351 | 18 | 2 | 1 | 201 | 1 | 2 | 14,92 | 1 |
| 352 | 18 | 2 | 1 | 201 | 1 | 2 | 11,15 | 1 |
| 353 | 18 | 2 | 1 | 201 | 1 | 2 | 23,66 | 1 |
| 354 | 18 | 2 | 1 | 201 | 1 | 2 | 7,70 | 1 |
| 355 | 18 | 2 | 1 | 201 | 1 | 2 | 5,38 | 1 |
| 356 | 18 | 2 | 1 | 201 | 1 | 2 | 16,05 | 1 |
| 357 | 18 | 2 | 1 | 201 | 1 | 2 | 11,64 | 1 |
| 358 | 18 | 2 | 1 | 201 | 1 | 2 | 32,40 | 1 |
| 359 | 18 | 2 | 1 | 201 | 1 | 2 | 20,77 | 1 |

| | | | | | | | | |
|-----|----|---|---|-----|---|---|-------|---|
| 360 | 18 | 2 | 1 | 201 | 1 | 2 | 26,47 | 1 |
| 361 | 19 | 2 | 1 | 201 | 2 | 1 | 19,07 | 1 |
| 362 | 19 | 2 | 1 | 201 | 2 | 1 | 24,88 | 1 |
| 363 | 19 | 2 | 1 | 201 | 2 | 1 | 23,67 | 1 |
| 364 | 19 | 2 | 1 | 201 | 2 | 1 | 23,52 | 1 |
| 365 | 19 | 2 | 1 | 201 | 2 | 1 | 13,08 | 1 |
| 366 | 19 | 2 | 1 | 201 | 2 | 1 | 13,46 | 1 |
| 367 | 19 | 2 | 1 | 201 | 2 | 1 | 18,47 | 1 |
| 368 | 19 | 2 | 1 | 201 | 2 | 1 | 17,38 | 1 |
| 369 | 19 | 2 | 1 | 201 | 2 | 1 | 31,16 | 1 |
| 370 | 19 | 2 | 1 | 201 | 2 | 1 | 16,99 | 1 |
| 371 | 19 | 2 | 1 | 201 | 2 | 1 | 22,74 | 1 |
| 372 | 19 | 2 | 1 | 201 | 2 | 1 | 15,91 | 1 |
| 373 | 19 | 2 | 1 | 201 | 2 | 1 | 27,10 | 1 |
| 374 | 19 | 2 | 1 | 201 | 2 | 1 | 22,05 | 1 |
| 375 | 19 | 2 | 1 | 201 | 2 | 1 | 16,67 | 1 |
| 376 | 19 | 2 | 1 | 201 | 2 | 1 | 10,24 | 1 |
| 377 | 19 | 2 | 1 | 201 | 2 | 1 | 11,56 | 1 |
| 378 | 19 | 2 | 1 | 201 | 2 | 1 | 13,56 | 1 |
| 379 | 19 | 2 | 1 | 201 | 2 | 1 | 22,55 | 1 |
| 380 | 19 | 2 | 1 | 201 | 2 | 1 | 14,20 | 1 |
| 381 | 20 | 2 | 1 | 201 | 2 | 2 | 15,44 | 1 |
| 382 | 20 | 2 | 1 | 201 | 2 | 2 | 26,02 | 1 |
| 383 | 20 | 2 | 1 | 201 | 2 | 2 | 12,34 | 1 |
| 384 | 20 | 2 | 1 | 201 | 2 | 2 | 19,71 | 1 |
| 385 | 20 | 2 | 1 | 201 | 2 | 2 | 15,01 | 1 |
| 386 | 20 | 2 | 1 | 201 | 2 | 2 | 18,54 | 1 |
| 387 | 20 | 2 | 1 | 201 | 2 | 2 | 20,18 | 1 |
| 388 | 20 | 2 | 1 | 201 | 2 | 2 | 9,27 | 1 |
| 389 | 20 | 2 | 1 | 201 | 2 | 2 | 12,05 | 1 |
| 390 | 20 | 2 | 1 | 201 | 2 | 2 | 14,97 | 1 |
| 391 | 20 | 2 | 1 | 201 | 2 | 2 | 5,19 | 1 |
| 392 | 20 | 2 | 1 | 201 | 2 | 2 | 19,48 | 1 |
| 393 | 20 | 2 | 1 | 201 | 2 | 2 | 20,99 | 1 |
| 394 | 20 | 2 | 1 | 201 | 2 | 2 | 15,83 | 1 |
| 395 | 20 | 2 | 1 | 201 | 2 | 2 | 14,69 | 1 |
| 396 | 20 | 2 | 1 | 201 | 2 | 2 | 28,11 | 1 |
| 397 | 20 | 2 | 1 | 201 | 2 | 2 | 16,40 | 1 |
| 398 | 20 | 2 | 1 | 201 | 2 | 2 | 12,05 | 1 |
| 399 | 20 | 2 | 1 | 201 | 2 | 2 | 11,47 | 1 |
| 400 | 20 | 2 | 1 | 201 | 2 | 2 | 16,01 | 1 |
| 401 | 21 | 2 | 1 | 201 | 3 | 1 | 14,16 | 1 |
| 402 | 21 | 2 | 1 | 201 | 3 | 1 | 26,66 | 1 |
| 403 | 21 | 2 | 1 | 201 | 3 | 1 | 23,91 | 1 |
| 404 | 21 | 2 | 1 | 201 | 3 | 1 | 17,87 | 1 |

| | | | | | | | | |
|-----|----|---|---|-----|---|---|-------|---|
| 405 | 21 | 2 | 1 | 201 | 3 | 1 | 24,87 | 1 |
| 406 | 21 | 2 | 1 | 201 | 3 | 1 | 25,06 | 1 |
| 407 | 21 | 2 | 1 | 201 | 3 | 1 | 12,77 | 1 |
| 408 | 21 | 2 | 1 | 201 | 3 | 1 | 27,52 | 1 |
| 409 | 21 | 2 | 1 | 201 | 3 | 1 | 22,79 | 1 |
| 410 | 21 | 2 | 1 | 201 | 3 | 1 | 21,18 | 1 |
| 411 | 21 | 2 | 1 | 201 | 3 | 1 | 11,89 | 1 |
| 412 | 21 | 2 | 1 | 201 | 3 | 1 | 25,21 | 1 |
| 413 | 21 | 2 | 1 | 201 | 3 | 1 | 17,06 | 1 |
| 414 | 21 | 2 | 1 | 201 | 3 | 1 | 14,37 | 1 |
| 415 | 21 | 2 | 1 | 201 | 3 | 1 | 30,07 | 1 |
| 416 | 21 | 2 | 1 | 201 | 3 | 1 | 20,62 | 1 |
| 417 | 21 | 2 | 1 | 201 | 3 | 1 | 25,24 | 1 |
| 418 | 21 | 2 | 1 | 201 | 3 | 1 | 19,54 | 1 |
| 419 | 21 | 2 | 1 | 201 | 3 | 1 | 22,84 | 1 |
| 420 | 21 | 2 | 1 | 201 | 3 | 1 | 15,02 | 1 |
| 421 | 22 | 2 | 1 | 201 | 3 | 2 | 9,27 | 1 |
| 422 | 22 | 2 | 1 | 201 | 3 | 2 | 20,71 | 1 |
| 423 | 22 | 2 | 1 | 201 | 3 | 2 | 16,37 | 1 |
| 424 | 22 | 2 | 1 | 201 | 3 | 2 | 16,00 | 1 |
| 425 | 22 | 2 | 1 | 201 | 3 | 2 | 26,05 | 1 |
| 426 | 22 | 2 | 1 | 201 | 3 | 2 | 26,55 | 1 |
| 427 | 22 | 2 | 1 | 201 | 3 | 2 | 32,28 | 1 |
| 428 | 22 | 2 | 1 | 201 | 3 | 2 | 20,38 | 1 |
| 429 | 22 | 2 | 1 | 201 | 3 | 2 | 21,25 | 1 |
| 430 | 22 | 2 | 1 | 201 | 3 | 2 | 8,83 | 1 |
| 431 | 22 | 2 | 1 | 201 | 3 | 2 | 16,42 | 1 |
| 432 | 22 | 2 | 1 | 201 | 3 | 2 | 24,08 | 1 |
| 433 | 22 | 2 | 1 | 201 | 3 | 2 | 24,53 | 1 |
| 434 | 22 | 2 | 1 | 201 | 3 | 2 | 23,66 | 1 |
| 435 | 22 | 2 | 1 | 201 | 3 | 2 | 16,71 | 1 |
| 436 | 22 | 2 | 1 | 201 | 3 | 2 | 12,33 | 1 |
| 437 | 22 | 2 | 1 | 201 | 3 | 2 | 23,70 | 1 |
| 438 | 22 | 2 | 1 | 201 | 3 | 2 | 22,31 | 1 |
| 439 | 22 | 2 | 1 | 201 | 3 | 2 | 19,74 | 1 |
| 440 | 22 | 2 | 1 | 201 | 3 | 2 | 19,25 | 1 |
| 441 | 23 | 2 | 1 | 201 | 4 | 1 | 32,60 | 1 |
| 442 | 23 | 2 | 1 | 201 | 4 | 1 | 16,26 | 1 |
| 443 | 23 | 2 | 1 | 201 | 4 | 1 | 11,29 | 1 |
| 444 | 23 | 2 | 1 | 201 | 4 | 1 | 25,16 | 1 |
| 445 | 23 | 2 | 1 | 201 | 4 | 1 | 23,29 | 1 |
| 446 | 23 | 2 | 1 | 201 | 4 | 1 | 25,19 | 1 |
| 447 | 23 | 2 | 1 | 201 | 4 | 1 | 22,83 | 1 |
| 448 | 23 | 2 | 1 | 201 | 4 | 1 | 23,22 | 1 |
| 449 | 23 | 2 | 1 | 201 | 4 | 1 | 13,80 | 1 |

| | | | | | | | | |
|-----|----|---|---|-----|---|---|-------|---|
| 450 | 23 | 2 | 1 | 201 | 4 | 1 | 9,38 | 1 |
| 451 | 23 | 2 | 1 | 201 | 4 | 1 | 19,67 | 1 |
| 452 | 23 | 2 | 1 | 201 | 4 | 1 | 28,08 | 1 |
| 453 | 23 | 2 | 1 | 201 | 4 | 1 | 19,68 | 2 |
| 454 | 23 | 2 | 1 | 201 | 4 | 1 | 22,62 | 1 |
| 455 | 23 | 2 | 1 | 201 | 4 | 1 | 30,05 | 1 |
| 456 | 23 | 2 | 1 | 201 | 4 | 1 | 20,99 | 1 |
| 457 | 23 | 2 | 1 | 201 | 4 | 1 | 16,30 | 1 |
| 458 | 23 | 2 | 1 | 201 | 4 | 1 | 9,36 | 1 |
| 459 | 23 | 2 | 1 | 201 | 4 | 1 | 20,65 | 1 |
| 460 | 23 | 2 | 1 | 201 | 4 | 1 | 24,57 | 1 |
| 461 | 24 | 2 | 1 | 201 | 4 | 2 | 16,01 | 1 |
| 462 | 24 | 2 | 1 | 201 | 4 | 2 | 14,73 | 1 |
| 463 | 24 | 2 | 1 | 201 | 4 | 2 | 17,97 | 1 |
| 464 | 24 | 2 | 1 | 201 | 4 | 2 | 15,41 | 1 |
| 465 | 24 | 2 | 1 | 201 | 4 | 2 | 21,61 | 1 |
| 466 | 24 | 2 | 1 | 201 | 4 | 2 | 16,72 | 1 |
| 467 | 24 | 2 | 1 | 201 | 4 | 2 | 13,57 | 1 |
| 468 | 24 | 2 | 1 | 201 | 4 | 2 | 12,10 | 1 |
| 469 | 24 | 2 | 1 | 201 | 4 | 2 | 16,08 | 1 |
| 470 | 24 | 2 | 1 | 201 | 4 | 2 | 6,54 | 1 |
| 471 | 24 | 2 | 1 | 201 | 4 | 2 | 34,53 | 1 |
| 472 | 24 | 2 | 1 | 201 | 4 | 2 | 15,34 | 1 |
| 473 | 24 | 2 | 1 | 201 | 4 | 2 | 6,68 | 1 |
| 474 | 24 | 2 | 1 | 201 | 4 | 2 | 15,59 | 1 |
| 475 | 24 | 2 | 1 | 201 | 4 | 2 | 11,28 | 1 |
| 476 | 24 | 2 | 1 | 201 | 4 | 2 | 7,69 | 1 |
| 477 | 24 | 2 | 1 | 201 | 4 | 2 | 15,49 | 1 |
| 478 | 24 | 2 | 1 | 201 | 4 | 2 | 17,83 | 1 |
| 479 | 24 | 2 | 1 | 201 | 4 | 2 | 28,59 | 1 |
| 480 | 24 | 2 | 1 | 201 | 4 | 2 | 34,84 | 1 |
| 481 | 25 | 2 | 2 | 202 | 1 | 1 | 28,99 | 1 |
| 482 | 25 | 2 | 2 | 202 | 1 | 1 | 19,85 | 1 |
| 483 | 25 | 2 | 2 | 202 | 1 | 1 | 30,03 | 1 |
| 484 | 25 | 2 | 2 | 202 | 1 | 1 | 17,92 | 1 |
| 485 | 25 | 2 | 2 | 202 | 1 | 1 | 25,45 | 1 |
| 486 | 25 | 2 | 2 | 202 | 1 | 1 | 34,11 | 1 |
| 487 | 25 | 2 | 2 | 202 | 1 | 1 | 20,72 | 1 |
| 488 | 25 | 2 | 2 | 202 | 1 | 1 | 32,40 | 1 |
| 489 | 25 | 2 | 2 | 202 | 1 | 1 | 27,63 | 1 |
| 490 | 25 | 2 | 2 | 202 | 1 | 1 | 23,61 | 1 |
| 491 | 25 | 2 | 2 | 202 | 1 | 1 | 35,57 | 1 |
| 492 | 25 | 2 | 2 | 202 | 1 | 1 | 33,47 | 1 |
| 493 | 25 | 2 | 2 | 202 | 1 | 1 | 23,22 | 1 |
| 494 | 25 | 2 | 2 | 202 | 1 | 1 | 28,40 | 1 |

| | | | | | | | | |
|-----|----|---|---|-----|---|---|-------|---|
| 495 | 25 | 2 | 2 | 202 | 1 | 1 | 28,39 | 1 |
| 496 | 25 | 2 | 2 | 202 | 1 | 1 | 32,81 | 1 |
| 497 | 25 | 2 | 2 | 202 | 1 | 1 | 32,32 | 1 |
| 498 | 25 | 2 | 2 | 202 | 1 | 1 | 34,42 | 1 |
| 499 | 25 | 2 | 2 | 202 | 1 | 1 | 27,75 | 1 |
| 500 | 25 | 2 | 2 | 202 | 1 | 1 | 21,14 | 1 |
| 501 | 26 | 2 | 2 | 202 | 1 | 2 | 11,12 | 1 |
| 502 | 26 | 2 | 2 | 202 | 1 | 2 | 28,52 | 1 |
| 503 | 26 | 2 | 2 | 202 | 1 | 2 | 26,88 | 1 |
| 504 | 26 | 2 | 2 | 202 | 1 | 2 | 29,17 | 1 |
| 505 | 26 | 2 | 2 | 202 | 1 | 2 | 27,67 | 1 |
| 506 | 26 | 2 | 2 | 202 | 1 | 2 | 18,22 | 1 |
| 507 | 26 | 2 | 2 | 202 | 1 | 2 | 31,62 | 1 |
| 508 | 26 | 2 | 2 | 202 | 1 | 2 | 30,95 | 1 |
| 509 | 26 | 2 | 2 | 202 | 1 | 2 | 13,54 | 1 |
| 510 | 26 | 2 | 2 | 202 | 1 | 2 | 27,69 | 1 |
| 511 | 26 | 2 | 2 | 202 | 1 | 2 | 30,11 | 1 |
| 512 | 26 | 2 | 2 | 202 | 1 | 2 | 32,50 | 1 |
| 513 | 26 | 2 | 2 | 202 | 1 | 2 | 27,37 | 1 |
| 514 | 26 | 2 | 2 | 202 | 1 | 2 | 27,38 | 1 |
| 515 | 26 | 2 | 2 | 202 | 1 | 2 | 9,35 | 1 |
| 516 | 26 | 2 | 2 | 202 | 1 | 2 | 20,09 | 1 |
| 517 | 26 | 2 | 2 | 202 | 1 | 2 | 26,00 | 1 |
| 518 | 26 | 2 | 2 | 202 | 1 | 2 | 31,56 | 1 |
| 519 | 26 | 2 | 2 | 202 | 1 | 2 | 25,23 | 1 |
| 520 | 26 | 2 | 2 | 202 | 1 | 2 | 30,75 | 1 |
| 521 | 27 | 2 | 2 | 202 | 2 | 1 | 15,53 | 1 |
| 522 | 27 | 2 | 2 | 202 | 2 | 1 | 14,57 | 1 |
| 523 | 27 | 2 | 2 | 202 | 2 | 1 | 20,62 | 1 |
| 524 | 27 | 2 | 2 | 202 | 2 | 1 | 14,67 | 1 |
| 525 | 27 | 2 | 2 | 202 | 2 | 1 | 7,15 | 1 |
| 526 | 27 | 2 | 2 | 202 | 2 | 1 | 27,26 | 1 |
| 527 | 27 | 2 | 2 | 202 | 2 | 1 | 10,84 | 1 |
| 528 | 27 | 2 | 2 | 202 | 2 | 1 | 23,56 | 1 |
| 529 | 27 | 2 | 2 | 202 | 2 | 1 | 21,40 | 1 |
| 530 | 27 | 2 | 2 | 202 | 2 | 1 | 22,70 | 1 |
| 531 | 27 | 2 | 2 | 202 | 2 | 1 | 17,75 | 1 |
| 532 | 27 | 2 | 2 | 202 | 2 | 1 | 31,15 | 1 |
| 533 | 27 | 2 | 2 | 202 | 2 | 1 | 24,00 | 1 |
| 534 | 27 | 2 | 2 | 202 | 2 | 1 | 19,87 | 1 |
| 535 | 27 | 2 | 2 | 202 | 2 | 1 | 10,95 | 1 |
| 536 | 27 | 2 | 2 | 202 | 2 | 1 | 25,06 | 1 |
| 537 | 27 | 2 | 2 | 202 | 2 | 1 | 15,40 | 1 |
| 538 | 27 | 2 | 2 | 202 | 2 | 1 | 21,77 | 1 |
| 539 | 27 | 2 | 2 | 202 | 2 | 1 | 18,89 | 1 |

| | | | | | | | | |
|-----|----|---|---|-----|---|---|-------|---|
| 540 | 27 | 2 | 2 | 202 | 2 | 1 | 12,39 | 1 |
| 541 | 28 | 2 | 2 | 202 | 2 | 2 | 19,47 | 1 |
| 542 | 28 | 2 | 2 | 202 | 2 | 2 | 18,29 | 1 |
| 543 | 28 | 2 | 2 | 202 | 2 | 2 | 18,13 | 1 |
| 544 | 28 | 2 | 2 | 202 | 2 | 2 | 19,04 | 1 |
| 545 | 28 | 2 | 2 | 202 | 2 | 2 | 10,70 | 1 |
| 546 | 28 | 2 | 2 | 202 | 2 | 2 | 28,94 | 1 |
| 547 | 28 | 2 | 2 | 202 | 2 | 2 | 28,29 | 1 |
| 548 | 28 | 2 | 2 | 202 | 2 | 2 | 20,33 | 1 |
| 549 | 28 | 2 | 2 | 202 | 2 | 2 | 29,04 | 1 |
| 550 | 28 | 2 | 2 | 202 | 2 | 2 | 24,53 | 1 |
| 551 | 28 | 2 | 2 | 202 | 2 | 2 | 19,72 | 1 |
| 552 | 28 | 2 | 2 | 202 | 2 | 2 | 10,98 | 1 |
| 553 | 28 | 2 | 2 | 202 | 2 | 2 | 10,76 | 1 |
| 554 | 28 | 2 | 2 | 202 | 2 | 2 | 7,10 | 1 |
| 555 | 28 | 2 | 2 | 202 | 2 | 2 | 20,71 | 1 |
| 556 | 28 | 2 | 2 | 202 | 2 | 2 | 25,95 | 1 |
| 557 | 28 | 2 | 2 | 202 | 2 | 2 | 20,46 | 1 |
| 558 | 28 | 2 | 2 | 202 | 2 | 2 | 19,86 | 1 |
| 559 | 28 | 2 | 2 | 202 | 2 | 2 | 18,15 | 1 |
| 560 | 28 | 2 | 2 | 202 | 2 | 2 | 22,40 | 1 |
| 561 | 29 | 2 | 2 | 202 | 3 | 1 | 17,45 | 1 |
| 562 | 29 | 2 | 2 | 202 | 3 | 1 | 8,19 | 1 |
| 563 | 29 | 2 | 2 | 202 | 3 | 1 | 17,57 | 1 |
| 564 | 29 | 2 | 2 | 202 | 3 | 1 | 22,48 | 1 |
| 565 | 29 | 2 | 2 | 202 | 3 | 1 | 28,09 | 1 |
| 566 | 29 | 2 | 2 | 202 | 3 | 1 | 29,07 | 1 |
| 567 | 29 | 2 | 2 | 202 | 3 | 1 | 30,03 | 1 |
| 568 | 29 | 2 | 2 | 202 | 3 | 1 | 28,88 | 1 |
| 569 | 29 | 2 | 2 | 202 | 3 | 1 | 27,26 | 1 |
| 570 | 29 | 2 | 2 | 202 | 3 | 1 | 29,31 | 1 |
| 571 | 29 | 2 | 2 | 202 | 3 | 1 | 28,36 | 1 |
| 572 | 29 | 2 | 2 | 202 | 3 | 1 | 29,70 | 1 |
| 573 | 29 | 2 | 2 | 202 | 3 | 1 | 9,87 | 1 |
| 574 | 29 | 2 | 2 | 202 | 3 | 1 | 29,93 | 1 |
| 575 | 29 | 2 | 2 | 202 | 3 | 1 | 25,25 | 1 |
| 576 | 29 | 2 | 2 | 202 | 3 | 1 | 33,02 | 1 |
| 577 | 29 | 2 | 2 | 202 | 3 | 1 | 19,73 | 1 |
| 578 | 29 | 2 | 2 | 202 | 3 | 1 | 32,19 | 1 |
| 579 | 29 | 2 | 2 | 202 | 3 | 1 | 24,63 | 1 |
| 580 | 29 | 2 | 2 | 202 | 3 | 1 | 29,10 | 1 |
| 581 | 30 | 2 | 2 | 202 | 3 | 2 | 27,50 | 1 |
| 582 | 30 | 2 | 2 | 202 | 3 | 2 | 19,24 | 1 |
| 583 | 30 | 2 | 2 | 202 | 3 | 2 | 24,66 | 1 |
| 584 | 30 | 2 | 2 | 202 | 3 | 2 | 23,55 | 1 |

| | | | | | | | | |
|-----|----|---|---|-----|---|---|-------|---|
| 585 | 30 | 2 | 2 | 202 | 3 | 2 | 22,40 | 1 |
| 586 | 30 | 2 | 2 | 202 | 3 | 2 | 27,82 | 1 |
| 587 | 30 | 2 | 2 | 202 | 3 | 2 | 21,65 | 1 |
| 588 | 30 | 2 | 2 | 202 | 3 | 2 | 28,29 | 1 |
| 589 | 30 | 2 | 2 | 202 | 3 | 2 | 29,40 | 1 |
| 590 | 30 | 2 | 2 | 202 | 3 | 2 | 15,76 | 1 |
| 591 | 30 | 2 | 2 | 202 | 3 | 2 | 22,60 | 1 |
| 592 | 30 | 2 | 2 | 202 | 3 | 2 | 22,74 | 1 |
| 593 | 30 | 2 | 2 | 202 | 3 | 2 | 14,40 | 1 |
| 594 | 30 | 2 | 2 | 202 | 3 | 2 | 10,46 | 1 |
| 595 | 30 | 2 | 2 | 202 | 3 | 2 | 16,54 | 1 |
| 596 | 30 | 2 | 2 | 202 | 3 | 2 | 20,87 | 1 |
| 597 | 30 | 2 | 2 | 202 | 3 | 2 | 24,07 | 1 |
| 598 | 30 | 2 | 2 | 202 | 3 | 2 | 33,48 | 1 |
| 599 | 30 | 2 | 2 | 202 | 3 | 2 | 31,69 | 1 |
| 600 | 30 | 2 | 2 | 202 | 3 | 2 | 27,89 | 1 |
| 601 | 31 | 2 | 2 | 202 | 4 | 1 | 24,15 | 1 |
| 602 | 31 | 2 | 2 | 202 | 4 | 1 | 21,50 | 1 |
| 603 | 31 | 2 | 2 | 202 | 4 | 1 | 32,57 | 1 |
| 604 | 31 | 2 | 2 | 202 | 4 | 1 | 23,64 | 1 |
| 605 | 31 | 2 | 2 | 202 | 4 | 1 | 22,56 | 1 |
| 606 | 31 | 2 | 2 | 202 | 4 | 1 | 24,66 | 1 |
| 607 | 31 | 2 | 2 | 202 | 4 | 1 | 25,02 | 1 |
| 608 | 31 | 2 | 2 | 202 | 4 | 1 | 23,13 | 1 |
| 609 | 31 | 2 | 2 | 202 | 4 | 1 | 20,27 | 1 |
| 610 | 31 | 2 | 2 | 202 | 4 | 1 | 20,19 | 1 |
| 611 | 31 | 2 | 2 | 202 | 4 | 1 | 21,51 | 1 |
| 612 | 31 | 2 | 2 | 202 | 4 | 1 | 27,72 | 1 |
| 613 | 31 | 2 | 2 | 202 | 4 | 1 | 33,54 | 1 |
| 614 | 31 | 2 | 2 | 202 | 4 | 1 | 28,86 | 1 |
| 615 | 31 | 2 | 2 | 202 | 4 | 1 | 11,53 | 1 |
| 616 | 31 | 2 | 2 | 202 | 4 | 1 | 20,94 | 1 |
| 617 | 31 | 2 | 2 | 202 | 4 | 1 | 24,90 | 1 |
| 618 | 31 | 2 | 2 | 202 | 4 | 1 | 14,36 | 1 |
| 619 | 31 | 2 | 2 | 202 | 4 | 1 | 27,53 | 1 |
| 620 | 31 | 2 | 2 | 202 | 4 | 1 | 28,36 | 1 |
| 621 | 32 | 2 | 2 | 202 | 4 | 2 | 26,79 | 2 |
| 622 | 32 | 2 | 2 | 202 | 4 | 2 | 19,45 | 1 |
| 623 | 32 | 2 | 2 | 202 | 4 | 2 | 25,33 | 1 |
| 624 | 32 | 2 | 2 | 202 | 4 | 2 | 20,39 | 1 |
| 625 | 32 | 2 | 2 | 202 | 4 | 2 | 24,13 | 1 |
| 626 | 32 | 2 | 2 | 202 | 4 | 2 | 23,03 | 1 |
| 627 | 32 | 2 | 2 | 202 | 4 | 2 | 30,37 | 1 |
| 628 | 32 | 2 | 2 | 202 | 4 | 2 | 19,72 | 1 |
| 629 | 32 | 2 | 2 | 202 | 4 | 2 | 12,09 | 2 |

| | | | | | | | | |
|-----|----|---|---|-----|---|---|-------|---|
| 630 | 32 | 2 | 2 | 202 | 4 | 2 | 15,23 | 1 |
| 631 | 32 | 2 | 2 | 202 | 4 | 2 | 22,43 | 1 |
| 632 | 32 | 2 | 2 | 202 | 4 | 2 | 23,22 | 1 |
| 633 | 32 | 2 | 2 | 202 | 4 | 2 | 13,67 | 1 |
| 634 | 32 | 2 | 2 | 202 | 4 | 2 | 26,88 | 1 |
| 635 | 32 | 2 | 2 | 202 | 4 | 2 | 31,74 | 1 |
| 636 | 32 | 2 | 2 | 202 | 4 | 2 | 28,57 | 1 |
| 637 | 32 | 2 | 2 | 202 | 4 | 2 | 27,23 | 1 |
| 638 | 32 | 2 | 2 | 202 | 4 | 2 | 40,68 | 2 |
| 639 | 32 | 2 | 2 | 202 | 4 | 2 | 17,42 | 1 |
| 640 | 32 | 2 | 2 | 202 | 4 | 2 | 34,14 | 1 |
| 641 | 33 | 3 | 3 | 303 | 1 | 1 | 7,84 | 1 |
| 642 | 33 | 3 | 3 | 303 | 1 | 1 | 12,17 | 1 |
| 643 | 33 | 3 | 3 | 303 | 1 | 1 | 9,43 | 1 |
| 644 | 33 | 3 | 3 | 303 | 1 | 1 | 14,76 | 1 |
| 645 | 33 | 3 | 3 | 303 | 1 | 1 | 10,93 | 1 |
| 646 | 33 | 3 | 3 | 303 | 1 | 1 | 7,41 | 1 |
| 647 | 33 | 3 | 3 | 303 | 1 | 1 | 0,74 | 1 |
| 648 | 33 | 3 | 3 | 303 | 1 | 1 | 14,21 | 1 |
| 649 | 33 | 3 | 3 | 303 | 1 | 1 | 18,15 | 1 |
| 650 | 33 | 3 | 3 | 303 | 1 | 1 | 16,00 | 1 |
| 651 | 33 | 3 | 3 | 303 | 1 | 1 | 16,03 | 1 |
| 652 | 33 | 3 | 3 | 303 | 1 | 1 | 11,09 | 1 |
| 653 | 33 | 3 | 3 | 303 | 1 | 1 | 11,57 | 1 |
| 654 | 33 | 3 | 3 | 303 | 1 | 1 | 14,62 | 1 |
| 655 | 33 | 3 | 3 | 303 | 1 | 1 | 16,22 | 1 |
| 656 | 33 | 3 | 3 | 303 | 1 | 1 | 6,91 | 1 |
| 657 | 33 | 3 | 3 | 303 | 1 | 1 | 9,58 | 1 |
| 658 | 33 | 3 | 3 | 303 | 1 | 1 | 12,10 | 1 |
| 659 | 33 | 3 | 3 | 303 | 1 | 1 | 0,80 | 1 |
| 660 | 33 | 3 | 3 | 303 | 1 | 1 | 14,73 | 1 |
| 661 | 34 | 3 | 3 | 303 | 1 | 2 | 11,51 | 1 |
| 662 | 34 | 3 | 3 | 303 | 1 | 2 | 0,00 | 1 |
| 663 | 34 | 3 | 3 | 303 | 1 | 2 | 0,00 | 1 |
| 664 | 34 | 3 | 3 | 303 | 1 | 2 | 11,88 | 1 |
| 665 | 34 | 3 | 3 | 303 | 1 | 2 | 10,95 | 1 |
| 666 | 34 | 3 | 3 | 303 | 1 | 2 | 10,84 | 1 |
| 667 | 34 | 3 | 3 | 303 | 1 | 2 | 12,46 | 1 |
| 668 | 34 | 3 | 3 | 303 | 1 | 2 | 0,00 | 1 |
| 669 | 34 | 3 | 3 | 303 | 1 | 2 | 0,73 | 1 |
| 670 | 34 | 3 | 3 | 303 | 1 | 2 | 18,14 | 1 |
| 671 | 34 | 3 | 3 | 303 | 1 | 2 | 12,11 | 1 |
| 672 | 34 | 3 | 3 | 303 | 1 | 2 | 7,45 | 1 |
| 673 | 34 | 3 | 3 | 303 | 1 | 2 | 7,75 | 1 |
| 674 | 34 | 3 | 3 | 303 | 1 | 2 | 10,35 | 1 |

| | | | | | | | | |
|-----|----|---|---|-----|---|---|-------|---|
| 675 | 34 | 3 | 3 | 303 | 1 | 2 | 6,39 | 1 |
| 676 | 34 | 3 | 3 | 303 | 1 | 2 | 8,18 | 1 |
| 677 | 34 | 3 | 3 | 303 | 1 | 2 | 13,53 | 1 |
| 678 | 34 | 3 | 3 | 303 | 1 | 2 | 0,00 | 1 |
| 679 | 34 | 3 | 3 | 303 | 1 | 2 | 6,96 | 1 |
| 680 | 34 | 3 | 3 | 303 | 1 | 2 | 0,00 | 1 |
| 681 | 35 | 3 | 3 | 303 | 2 | 1 | 17,43 | 1 |
| 682 | 35 | 3 | 3 | 303 | 2 | 1 | 19,84 | 1 |
| 683 | 35 | 3 | 3 | 303 | 2 | 1 | 17,48 | 1 |
| 684 | 35 | 3 | 3 | 303 | 2 | 1 | 17,57 | 1 |
| 685 | 35 | 3 | 3 | 303 | 2 | 1 | 16,27 | 1 |
| 686 | 35 | 3 | 3 | 303 | 2 | 1 | 18,90 | 1 |
| 687 | 35 | 3 | 3 | 303 | 2 | 1 | 18,36 | 1 |
| 688 | 35 | 3 | 3 | 303 | 2 | 1 | 22,38 | 1 |
| 689 | 35 | 3 | 3 | 303 | 2 | 1 | 9,98 | 1 |
| 690 | 35 | 3 | 3 | 303 | 2 | 1 | 5,26 | 1 |
| 691 | 35 | 3 | 3 | 303 | 2 | 1 | 13,29 | 1 |
| 692 | 35 | 3 | 3 | 303 | 2 | 1 | 0,00 | 1 |
| 693 | 35 | 3 | 3 | 303 | 2 | 1 | 0,00 | 1 |
| 694 | 35 | 3 | 3 | 303 | 2 | 1 | 0,00 | 1 |
| 695 | 35 | 3 | 3 | 303 | 2 | 1 | 0,00 | 1 |
| 696 | 35 | 3 | 3 | 303 | 2 | 1 | 0,81 | 1 |
| 697 | 35 | 3 | 3 | 303 | 2 | 1 | 0,00 | 1 |
| 698 | 35 | 3 | 3 | 303 | 2 | 1 | 6,51 | 1 |
| 699 | 35 | 3 | 3 | 303 | 2 | 1 | 0,00 | 1 |
| 700 | 35 | 3 | 3 | 303 | 2 | 1 | 8,90 | 1 |
| 701 | 36 | 3 | 3 | 303 | 2 | 2 | 0,00 | 1 |
| 702 | 36 | 3 | 3 | 303 | 2 | 2 | 0,73 | 1 |
| 703 | 36 | 3 | 3 | 303 | 2 | 2 | 0,00 | 1 |
| 704 | 36 | 3 | 3 | 303 | 2 | 2 | 0,83 | 1 |
| 705 | 36 | 3 | 3 | 303 | 2 | 2 | 0,72 | 1 |
| 706 | 36 | 3 | 3 | 303 | 2 | 2 | 5,01 | 1 |
| 707 | 36 | 3 | 3 | 303 | 2 | 2 | 9,60 | 1 |
| 708 | 36 | 3 | 3 | 303 | 2 | 2 | 10,20 | 1 |
| 709 | 36 | 3 | 3 | 303 | 2 | 2 | 6,59 | 1 |
| 710 | 36 | 3 | 3 | 303 | 2 | 2 | 7,08 | 1 |
| 711 | 36 | 3 | 3 | 303 | 2 | 2 | 0,00 | 1 |
| 712 | 36 | 3 | 3 | 303 | 2 | 2 | 0,77 | 1 |
| 713 | 36 | 3 | 3 | 303 | 2 | 2 | 0,00 | 1 |
| 714 | 36 | 3 | 3 | 303 | 2 | 2 | 0,70 | 1 |
| 715 | 36 | 3 | 3 | 303 | 2 | 2 | 2,83 | 1 |
| 716 | 36 | 3 | 3 | 303 | 2 | 2 | 7,71 | 1 |
| 717 | 36 | 3 | 3 | 303 | 2 | 2 | 0,67 | 1 |
| 718 | 36 | 3 | 3 | 303 | 2 | 2 | 0,00 | 1 |
| 719 | 36 | 3 | 3 | 303 | 2 | 2 | 2,09 | 1 |

| | | | | | | | | |
|-----|----|---|---|-----|---|---|-------|---|
| 720 | 36 | 3 | 3 | 303 | 2 | 2 | 8,34 | 1 |
| 721 | 37 | 3 | 3 | 303 | 3 | 1 | 8,36 | 1 |
| 722 | 37 | 3 | 3 | 303 | 3 | 1 | 16,86 | 1 |
| 723 | 37 | 3 | 3 | 303 | 3 | 1 | 0,81 | 1 |
| 724 | 37 | 3 | 3 | 303 | 3 | 1 | 6,65 | 1 |
| 725 | 37 | 3 | 3 | 303 | 3 | 1 | 10,19 | 1 |
| 726 | 37 | 3 | 3 | 303 | 3 | 1 | 4,87 | 1 |
| 727 | 37 | 3 | 3 | 303 | 3 | 1 | 8,17 | 1 |
| 728 | 37 | 3 | 3 | 303 | 3 | 1 | 0,00 | 1 |
| 729 | 37 | 3 | 3 | 303 | 3 | 1 | 11,84 | 1 |
| 730 | 37 | 3 | 3 | 303 | 3 | 1 | 7,30 | 1 |
| 731 | 37 | 3 | 3 | 303 | 3 | 1 | 4,00 | 1 |
| 732 | 37 | 3 | 3 | 303 | 3 | 1 | 12,33 | 1 |
| 733 | 37 | 3 | 3 | 303 | 3 | 1 | 4,98 | 1 |
| 734 | 37 | 3 | 3 | 303 | 3 | 1 | 6,63 | 1 |
| 735 | 37 | 3 | 3 | 303 | 3 | 1 | 0,00 | 1 |
| 736 | 37 | 3 | 3 | 303 | 3 | 1 | 0,00 | 1 |
| 737 | 37 | 3 | 3 | 303 | 3 | 1 | 11,45 | 1 |
| 738 | 37 | 3 | 3 | 303 | 3 | 1 | 17,76 | 1 |
| 739 | 37 | 3 | 3 | 303 | 3 | 1 | 11,03 | 1 |
| 740 | 37 | 3 | 3 | 303 | 3 | 1 | 9,92 | 1 |
| 741 | 38 | 3 | 3 | 303 | 3 | 2 | 0,00 | 1 |
| 742 | 38 | 3 | 3 | 303 | 3 | 2 | 4,26 | 1 |
| 743 | 38 | 3 | 3 | 303 | 3 | 2 | 0,81 | 1 |
| 744 | 38 | 3 | 3 | 303 | 3 | 2 | 5,52 | 1 |
| 745 | 38 | 3 | 3 | 303 | 3 | 2 | 7,83 | 1 |
| 746 | 38 | 3 | 3 | 303 | 3 | 2 | 7,70 | 1 |
| 747 | 38 | 3 | 3 | 303 | 3 | 2 | 8,50 | 1 |
| 748 | 38 | 3 | 3 | 303 | 3 | 2 | 6,75 | 1 |
| 749 | 38 | 3 | 3 | 303 | 3 | 2 | 0,71 | 1 |
| 750 | 38 | 3 | 3 | 303 | 3 | 2 | 11,49 | 1 |
| 751 | 38 | 3 | 3 | 303 | 3 | 2 | 6,09 | 1 |
| 752 | 38 | 3 | 3 | 303 | 3 | 2 | 0,72 | 1 |
| 753 | 38 | 3 | 3 | 303 | 3 | 2 | 0,00 | 1 |
| 754 | 38 | 3 | 3 | 303 | 3 | 2 | 0,00 | 1 |
| 755 | 38 | 3 | 3 | 303 | 3 | 2 | 10,25 | 1 |
| 756 | 38 | 3 | 3 | 303 | 3 | 2 | 12,56 | 1 |
| 757 | 38 | 3 | 3 | 303 | 3 | 2 | 8,47 | 1 |
| 758 | 38 | 3 | 3 | 303 | 3 | 2 | 8,17 | 1 |
| 759 | 38 | 3 | 3 | 303 | 3 | 2 | 0,71 | 1 |
| 760 | 38 | 3 | 3 | 303 | 3 | 2 | 0,69 | 1 |
| 761 | 39 | 3 | 3 | 303 | 4 | 1 | 0,80 | 1 |
| 762 | 39 | 3 | 3 | 303 | 4 | 1 | 8,21 | 1 |
| 763 | 39 | 3 | 3 | 303 | 4 | 1 | 9,37 | 1 |
| 764 | 39 | 3 | 3 | 303 | 4 | 1 | 11,24 | 1 |

| | | | | | | | | |
|-----|----|---|---|-----|---|---|-------|---|
| 765 | 39 | 3 | 3 | 303 | 4 | 1 | 9,07 | 1 |
| 766 | 39 | 3 | 3 | 303 | 4 | 1 | 0,84 | 1 |
| 767 | 39 | 3 | 3 | 303 | 4 | 1 | 0,83 | 1 |
| 768 | 39 | 3 | 3 | 303 | 4 | 1 | 0,82 | 1 |
| 769 | 39 | 3 | 3 | 303 | 4 | 1 | 11,01 | 1 |
| 770 | 39 | 3 | 3 | 303 | 4 | 1 | 4,29 | 1 |
| 771 | 39 | 3 | 3 | 303 | 4 | 1 | 0,79 | 1 |
| 772 | 39 | 3 | 3 | 303 | 4 | 1 | 0,80 | 1 |
| 773 | 39 | 3 | 3 | 303 | 4 | 1 | 0,00 | 1 |
| 774 | 39 | 3 | 3 | 303 | 4 | 1 | 0,00 | 1 |
| 775 | 39 | 3 | 3 | 303 | 4 | 1 | 9,40 | 1 |
| 776 | 39 | 3 | 3 | 303 | 4 | 1 | 0,00 | 1 |
| 777 | 39 | 3 | 3 | 303 | 4 | 1 | 4,28 | 1 |
| 778 | 39 | 3 | 3 | 303 | 4 | 1 | 7,78 | 1 |
| 779 | 39 | 3 | 3 | 303 | 4 | 1 | 13,86 | 1 |
| 780 | 39 | 3 | 3 | 303 | 4 | 1 | 0,79 | 1 |
| 781 | 40 | 3 | 3 | 303 | 4 | 2 | 0,00 | 1 |
| 782 | 40 | 3 | 3 | 303 | 4 | 2 | 0,00 | 1 |
| 783 | 40 | 3 | 3 | 303 | 4 | 2 | 0,00 | 1 |
| 784 | 40 | 3 | 3 | 303 | 4 | 2 | 0,81 | 1 |
| 785 | 40 | 3 | 3 | 303 | 4 | 2 | 0,00 | 1 |
| 786 | 40 | 3 | 3 | 303 | 4 | 2 | 0,00 | 1 |
| 787 | 40 | 3 | 3 | 303 | 4 | 2 | 0,00 | 1 |
| 788 | 40 | 3 | 3 | 303 | 4 | 2 | 0,00 | 1 |
| 789 | 40 | 3 | 3 | 303 | 4 | 2 | 0,00 | 1 |
| 790 | 40 | 3 | 3 | 303 | 4 | 2 | 0,72 | 1 |
| 791 | 40 | 3 | 3 | 303 | 4 | 2 | 0,72 | 1 |
| 792 | 40 | 3 | 3 | 303 | 4 | 2 | 4,48 | 1 |
| 793 | 40 | 3 | 3 | 303 | 4 | 2 | 6,75 | 1 |
| 794 | 40 | 3 | 3 | 303 | 4 | 2 | 0,00 | 1 |
| 795 | 40 | 3 | 3 | 303 | 4 | 2 | 0,00 | 1 |
| 796 | 40 | 3 | 3 | 303 | 4 | 2 | 0,69 | 1 |
| 797 | 40 | 3 | 3 | 303 | 4 | 2 | 0,68 | 1 |
| 798 | 40 | 3 | 3 | 303 | 4 | 2 | 0,00 | 1 |
| 799 | 40 | 3 | 3 | 303 | 4 | 2 | 0,00 | 1 |
| 800 | 40 | 3 | 3 | 303 | 4 | 2 | 0,00 | 1 |

Auflistung der Messwerte für SFE [mN/m] und R_a [μm]:

Schlüssel:

| | |
|-------|-------------------------|
| 110_2 | 110 μm 2 bar |
| 110_4 | 110 μm 4 bar |
| 50_2 | 50 μm 2 bar |
| 50_4 | 50 μm 4 bar |
| kein | nicht korundgestrahlt |

| 110_2 | | 110_4 | | 50_2 | | 50_4 | | kein | |
|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|
| SFE | R_a | SFE | R_a | SFE | R_a | SFE | R_a | SFE | R_a |
| 51,3 | 2,201 | 52,4 | 3,196 | 53,4 | 0,892 | 53,1 | 1,405 | 46,6 | 0,183 |
| 52,9 | 2,229 | 51,6 | 3,168 | 51,3 | 0,833 | 51,8 | 1,317 | 46,8 | 0,166 |
| 51,5 | 2,679 | 55,6 | 3,026 | 54,5 | 0,823 | 51,9 | 1,328 | 47,3 | 0,177 |
| 52,0 | 2,636 | 53,1 | 3,093 | 54,4 | 0,830 | 52,7 | 1,284 | 44,3 | 0,171 |
| 54,1 | 2,450 | 52,6 | 3,108 | 51,1 | 0,768 | 51,4 | 1,294 | 46,3 | 0,166 |
| 56,6 | 2,112 | 52,5 | 2,899 | 57,2 | 0,927 | 52,1 | 1,532 | 48,6 | 0,198 |
| 51,2 | 2,187 | 50,6 | 3,262 | 54,0 | 0,837 | 52,8 | 1,512 | 49,2 | 0,163 |
| 51,4 | 2,487 | 53,2 | 3,096 | 56,8 | 0,861 | 52,5 | 1,600 | 48,2 | 0,159 |
| 52,2 | 2,283 | 54,0 | 2,875 | 51,6 | 0,943 | 51,7 | 1,437 | 49,9 | 0,172 |
| 54,0 | 2,128 | 52,7 | 3,029 | 56,0 | 0,899 | 51,8 | 1,762 | 50,0 | 0,165 |

11 Eidesstattliche Versicherung

Fiebig, Maximilian Johannes

Name, Vorname

Ich erkläre hiermit an Eides statt,
dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Thema

**Teilprothesen aus dem Hochleistungskunststoff PEEK:
Verbundfestigkeitsuntersuchungen zwischen PEEK und Prothesenkunststoff nach
unterschiedlichen Vorbehandlungen**

selbständig verfasst, mich außer der angegebenen keiner weiteren Hilfsmittel bedient und alle Erkenntnisse, die aus dem Schrifttum ganz oder annähernd übernommen sind, als solche kenntlich gemacht und nach ihrer Herkunft unter Bezeichnung der Fundstelle einzeln nachgewiesen habe.

Ich erkläre des Weiteren, dass die hier vorgelegte Dissertation nicht in gleicher oder in ähnlicher Form bei einer anderen Stelle zur Erlangung eines akademischen Grades eingereicht wurde.

München, 12.12. 2017

Ort, Datum

Unterschrift Doktorandin/Doktorand

12 Danksagung

Ich möchte mich bei Herrn Prof. Dr. D. Edelhoff bedanken, welcher die Infrastruktur für die Studie an der Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik der Universität München bereitstellte.

Ich danke Frau PD Dr. rer. biol. hum. Dipl. Ing (FH) Bogna Stawarczyk, MSc herzlich, welche mich von Beginn an über den gesamten Zeitraum intensiv betreute. Außerdem sei Frau Marlis Eichberger, Herrn Dr. Kurt Erdelt und Frau Gisela Dachs für die Unterstützung in technischen Fragestellungen herzlich gedankt. Ebenso danke ich allen Mitarbeitern und Doktoranden der Werkstoffkunde der Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik der LMU München für die kollegiale Zusammenarbeit.

Ein großer Dank geht an Herrn Dr. Crispin vom IBE der LMU München für die effektive Unterstützung bei der statistischen Auswertung.

Der Firma Mani Schütz Dental danke ich für die Bereitstellung von Materialien, außerdem den Firmen 3M, Bredent und nt-trading.

Herrn Tobias Nunnenmacher sei für die Hilfe mit der Prüfkörperhalterung gedankt.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern, welche mich während der gesamten Ausbildungszeit unterstützt haben.

13 Lebenslauf

-keine Veröffentlichung des Lebenslaufs-