

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

VERBLENDEN VON POLYETHERETHERKETON
EINFLUSS DER VORBEHANDLUNG UND KONDITIONIE-
RUNG AUF DIE ZUGVERBUNDFESTIGKEIT

Dissertation

zum Erwerb des Doktorgrades der Zahnmedizin

an der Medizinischen Fakultät der

Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Christoph Peter Philipp Jordan

aus München

2018

Mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät
der Universität München

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

Mitberichterstatterin: PD Dr. Miriam Draenert

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

Tag der mündlichen Prüfung: 15.05.2018

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
1 Einleitung.....	I
2 Theoretische Grundlagen.....	5
2.1 PEEK.....	5
Historische Entwicklung, chemische Klassifizierung und Einzug in die Medizin	5
Synthetisierungsverfahren für die Gewinnung von PEEK Polymeren.....	6
Morphologie und Kristalline Architektur.....	7
Mechanisch thermische Eigenschaften.....	10
Strahlungsresistenz	12
Chemische Beständigkeit	12
Beständigkeit von PEEK in wässrigen Milieus.....	13
Immunologische Reaktionen und Plaque Akkumulation an PEEK	13
Verwendungsmöglichkeiten als Zahnersatz	15
2.2 Komposit	17
2.3 Adhäsivsysteme	19
2.4 Limitation für die Verwendung von PEEK in der Zahnmedizin und mögliche Lösungswege.....	20
Oberflächenmodifikationen zu der Verbesserung der Verbundfestigkeit zu PEEK.....	21
Konditionierung der PEEK Oberfläche zur Steigerung der Verbundfestigkeit	28
Interpretationsmöglichkeiten der Rauheit und freien Oberflächenenergie zur Prognose der Verbundfestigkeit.....	30

2.5 <i>Versuche und Messverfahren</i>	31
Zugversuch und Scherversuch	31
Wasserlagerung als künstliches Alterungsverfahren	32
Kontaktwinkelmessung von Festkörpern	33
Berechnung der freien Oberflächenenergie	35
2.6 <i>Ziel der Studie</i>	37
3 <i>Material und Methode</i>	38
3.1 <i>Material</i>	38
Versuchsaufbau	38
Herstellung der Prüfkörper	39
Oberflächenmodifikation	40
Konditionierungssysteme	42
Verblendkunststoff	43
Künstliche Alterung	44
3.2 <i>Versuche</i>	45
Zugverbundfestigkeitsversuch	45
Rauheitsmessung	46
Kontaktwinkelmessung	47
3.3 <i>Methode</i>	49
Berechnung der freien Oberflächenenergie	49
Berechnung der Mittenrauwerte verschiedener Vorbehandlungen	49
Bruchbildanalyse	49

Poweranalyse zur Ermittlung der Stichprobengröße	50
Statistische Auswertung der Daten	51
4 Ergebnisse	52
4.1 Oberflächenenergie und Oberflächenrauheit	52
4.2 Zugverbundfestigkeit	53
Einfluss der Vorbehandlungsmethode	56
Einfluss der Adhäsivsystem	57
Einfluss der Verblendmaterial	59
Einfluss der Lagerungszeit	60
Einfluss auf das Bruchbild	61
5 Diskussion	64
6 Zusammenfassung	73
Anhang	75
Abbildungsverzeichnis	75
Tabellenverzeichnis	77
Abkürzungsverzeichnis	78
Eidesstattliche Versicherung	79
Literaturverzeichnis	80

1 Einleitung

Zahnärztliche Behandlungen stellen eine der häufigsten medizinischen Behandlungen dar. Hierbei reicht das Behandlungsspektrum von dem Entfernen von kariösen Läsionen und dem Füllen der Gleichen, zur Herstellung individuell gefertigter Prothesen zum Auffüllen von teil- oder vollständig zahnlosen Mundbereichen, bis hin zu Implantationen von künstlichen Strukturen in den Knochen als Ersatz von extrahierten Zähnen.

In allen voran genannten Fällen kommt in der modernen Zahnmedizin eine Vielzahl von verschiedenen Materialien zum Einsatz, welche in der Regel in die folgenden drei Gruppen eingeteilt werden: Keramiken, Metalllegierungen und Kunststoffe. Aus diesen sind diverse Kombinationen möglich [1].

Kunststoffe erhielten ihren Einzug in die Zahnmedizin Ende der 30er Jahre des 20. Jahrhunderts. Durch die Synthetisierung von Methylmethacrylat (MMA) durch Otto Röhm gelang ein entscheidender Schritt in der Kunststoffherstellung. Durch Polymerisation von MMA-Monomeren konnte das bis heute in der Zahnmedizin gebräuchliche Polymethylmethacrylat (PMMA) hergestellt werden [2].

Kunststoffe haben jedoch noch immer entscheidende Nachteile gegenüber Legierungen aus Metall und Keramiken. Dentale Kunststoffe besitzen zumeist eine geringe Abrasions-, Druck- und Biegefestigkeit [3]. Sie sind aus diesem Grund in lasttragenden Bereichen, in denen Kaukräfte von bis zu 400 N [4] auftreten können, als dauerhafter Ersatz eher ungeeignet.

PEEK ist ein semikristalliner, thermoplastischer Hochleistungskunststoff mit überdurchschnittlich guten thermischen und mechanischen Eigenschaften [5]. Ursprünglich wurde PEEK in der Auto- und Elektroindustrie sowie beim Flugzeugbau verwendet. Wegen seiner hohen Bioverträglichkeit gegenüber dem menschlichen Körper und einem ähnlichem E-Modul wie das von Knochen [6], zog PEEK als Alternativmaterial zu Titan für die Herstellung von Prothesen in den medizinischen Bereich ein [7]. Jedoch besitzt es im Gegensatz zu Titan ein sehr geringes oseointegratives Potenzial [8]. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von PEEK ermöglichen den Einsatz als den-

talen Werkstoff [9]. Erste klinische Verwendungsmöglichkeiten sind dokumentiert und beschreiben differierende Einsatzmöglichkeiten. PEEK kann somit als ein metallfreier Ersatz für Gerüste von herausnehmbaren Prothesen und feststehendem Zahnersatz fungieren. Durch Beimengung von unterschiedlichen Farb- und Füllstoffen (z.B. Titanoxid) lassen sich bei PEEK weitreichende Änderungen der physikalischen als auch optischen Eigenschaften erreichen. Es bleibt jedoch weiterhin ein opakes und wenig transluzentes Erscheinungsbild erhalten.

Die entscheidende Komponente für den erfolgreichen Einsatz als dentalen Werkstoff ist aus diesem Grund ein sicherer adhäsiver Verbund zwischen PEEK und einem handelsüblichen Komposit um die unnatürliche bräunliche oder perlweise Optik von PEEK durch ein Verblendmaterial zu kaschieren und zur Befestigung einer Krone oder Brücke an einen Zahn. Die Notwendigkeit der Steigerung des Haftverbundes zu Befestigungsmaterialien und Kompositen wird deutlich, wenn das Defizit der Abzugskraft einer adhäsiv befestigten Krone aus PEEK an einen natürlichen Zahn betrachtet wird. In vitro konnte eine CAD/CAM hergestellte Korund gestrahlte Krone aus PEEK mit Hilfe eines Adhäsivsystems eine maximale Abzugskraft von 2.97 ± 0.92 MPa erreichen [10]. Diese liegt deutlich unterhalb der von Glaskeramik mit 7,3 MPa [11] und Zirkonoxidkronen mit 7,3-14,1 MPa [11]. Andere Studien zeigten, dass kein oder nur ein unzureichender Verbund entstehen kann, wenn PEEK keine Oberflächenmodifikation erfährt [9,12].

Wagner [13] stellte in seiner Dissertation fest, dass verbesserte Werte für PEEK mit einer Verblendungsschicht im Biegeversuch erreicht werden können, wenn „die Spannungen an der Grenzfläche beider Materialien geringer und der Haftverbund höher“ sei. Ziel ist es folglich die Verbundfestigkeit von PEEK zu Verblendkunststoffen zu steigern um so eine höhere Bruchresistenz zu erreichen. Die Oberflächenrauheit und Oberflächenenergie haben einen großen Einfluss auf den adhäsiven Verbund [14,15]. Aus diesem Grund werden unterschiedliche chemische oder physikalische Methoden angewandt mit dem Ziel die Rauheit und Oberflächenenergie von PEEK zu erhöhen. Die chemische Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure stellt ein Verfahren dar, dass die Oberflächenrauheit vergrößert [16-18]. Es konnte gezeigt werden, dass der Verbund zu PEEK mit 98% Schwefelsäure verbessert wird [9,10,17,19,20]. Obwohl die Verbundfestigkeit sowohl zu Komposit als auch zu Adhäsivsystemen in allen Experiment

deutlich zunahm, ist eine Anwendung im zahnärztlichen Labor oder in der Praxis ausgeschlossen, da ein zu hohes Verletzungsrisiko besteht [19]. PmSs (Peroxomonoschwefelsäure) wurde als Alternative getestet und zeigte ebenfalls eine Verbesserung der Verbundfestigkeit zwischen PEEK und Komposit, jedoch nur in dem Falle, wenn zuvor ein Adhäsivsystem zur Anwendung kam. Begründet wurde dies anhand ringöffnender Oxidationsprozesse, welche womöglich zu mehr funktionellen Gruppen führen und dann chemisch gebunden werden können. Sowie dem tieferen Eindringen von dünn fließenden Bestandteilen des Adhäsivsystems in die entstandenen Mikrospalten [12,21]. Adhäsivsysteme konnten in mehreren anderen Studien eine deutliche Zunahme des Haftverbundes generieren [18,21-24]. Voraussetzung für einen Zuwachs an adhäsiven Bindungen war es, dass MMA-Monomere enthalten waren. Ohne diese konnten keine oder nur geringe Haftwerte erreicht werden [21,22]. Ein Vergleich zwischen Schwefelsäure und PmSs mit der Anwendung eines Adhäsivsystems oder ohne dieses blieben bisher aus.

Die hier vorliegende Dissertation untersucht die Einflüsse von chemischen Vorbehandlungen (98% Schwefelsäure und PmSs) von PEEK in Bezug auf die Rauheit und Oberflächenenergie. Die Einflussnahme von Oberflächenmodifikationen und Konditionierungsmaßnahmen auf die Zugverbundfestigkeit zu PEEK ist dabei Teil der Untersuchung. Für die Konditionierung sind zwei auf MMA-Monomer basierenden Adhäsivsysteme visio.link (Bredent, Senden, Deutschland) und Exp. Signum PEEK Bond (Kulzer, Hanau, Deutschland) verwendet worden. Zusätzlich wird der Einflussfaktor der Viskosität mit Hilfe von zwei Verblendkunststoffen Sinfony (3M, St. Paul Minnesota, USA) und VITA VM LC (VITA Zahnfabrik H. Rauter, Bad Säckingen, Deutschland) untersucht.

Um eine verlässliche Aussage bezüglich des Verhaltens des entstandenen Haftverbundes im Mund und eine Interpretation für den späteren klinischen Einsatz treffen zu können, müssen Bedingungen, die oral vorliegen, nachempfunden werden. Thermolastwechsel und Wasserlagerung sind bekannte in vitro Verfahrensweisen, um die Einflüsse von Wasser und Temperatur auf Materialien zu testen [25]. Kern und Lehmann [26] forderten die Untersuchung der Resistenz eines Verbundes gegenüber hydrolytischen Einflüssen. Auch dieser Aufgabenstellung wird in der vorliegenden Dissertation nachgegangen.

Die Hypothesen sind, dass weder die Oberflächenmodifikationen, noch die Konditionierung oder das verwendete Verblendmaterial einen Einfluss auf die Zugverbundfestigkeit zu PEEK haben. Eine weitere Hypothese lautet, dass künstliche Alterung keinen Effekt auf den Haftverbund hat.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die für die im nachfolgenden beschriebene Untersuchung notwendigen theoretischen Grundlagen dargestellt und der derzeitige Stand der Literatur zum den Themen PEEK, Komposit, Adhäsivsysteme aufbereitet und abgebildet.

2.1 PEEK

Historische Entwicklung, chemische Klassifizierung und Einzug in die Medizin

PEEK ist ein thermoplastischer Hochtemperatur-Kunststoff aus der Gruppe der Polyaryletherketone (PAEK). Der 1978 erstmals durch das Unternehmen Imperial Chemical Industries (ICI) im nukleophilen Erzeugungsweg produziert und sodann auch am 19. November im selben Jahre patentiert wurde. Durch Beimischung verschiedener Zusätze können die chemischen und physikalischen Eigenschaften stark variiert werden. PEEK kommt heute in den unterschiedlichsten Branchen, wie z.B. Flugzeugbau, Automobilindustrie, Elektrotechnik und in der orthopädischen Medizin zum Einsatz [27].

Entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften eines Kunststoffs hat der Ordnungszustand. Der Ordnungszustand setzt sich aus den Primärbindungen (Hauptvalenzen) und Sekundärbindungen (Nebervalenzen) zusammen. Thermoplasten wie PEEK zeichnen sich durch ein lineares langes Kettenmolekül aus, welches durch Polymerisation (Primärbindung) verbunden ist. Diese Ketten sind jedoch nicht miteinander verbunden. Durch die freie Beweglichkeit der Ketten zueinander ist es möglich, dass sich schwache Wechselwirkungen der Ketten untereinander ohne direkte Verbindung einstellen (Sekundärbindung). Das Zusammenspiel beider Wirkungen ist für die Stoffklasse der Thermoplasten typisch und bedingt ebenfalls deren Charaktere, z.B. bei Wärmezufuhr eine Erweichung bis hin zu einem Schmelzen.

Der Kristallisationsprozess, die Morphologie der Kristalle, das thermische Verhalten und die Ordnungszahl von PEEK sind denen von Polyethylenterephthalat (PET) sehr ähnlich [28].

Die Stabilität gegenüber chemischen Angriffen, ionisierender Strahlung, die Biokompatibilität, die Röntgenopazität und die mechanischen Eigenschaften machen PEEK zu

einem geeigneten Material in der Medizin [9]. Anwendungsbereiche in last-, druck- und biegebeanspruchten Bereichen wie der Wirbelsäule ermöglichen neue Behandlungsweisen [7] und möglicherweise bessere Langzeiterfolge mit geringerer Morbidität.

Synthetisierungsverfahren für die Gewinnung von PEEK Polymeren

PEEK-Polymere können durch zwei verschiedene Verfahren hergestellt werden, durch elektrophile [7] oder nukleophile [6] Substitution. Beide Verfahren haben sowohl spezifische Vor- als auch Nachteile. So wird zum Beispiel für die elektrophile Synthese kein teures Fluor benötigt; außerdem muss keine hohe Reaktionstemperatur für den Umwandlungsprozess gegeben sein. Beide Faktoren führen zu ansteigenden Kosten, aber auch zu einem steigenden Molekulargewicht des Produkts. Das Molekulargewicht hat einen entscheidenden Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des PEEK [29]. Bei der elektrophilen Substitutionsreaktion entsteht ein Produkt, welches eine reaktive Gruppe am Ende des Moleküls besitzt. Diese Gruppen müssen für die Herstellung eines stabilen Produktes neutralisiert werden. Die Neutralisierung führt zu einer sofortigen Vernetzung und einer Gel-Form des PEEK, welche nicht in eine definierte Form gebracht werden kann. Zudem muss beachtet werden, dass die Beimengung des Neutralisators im Überschuss geschehen muss und somit ein Rest des Neutralisators ungenutzt im Endprodukt verbleiben kann. Die Wahl des Neutralisators hat damit einen signifikanten Einfluss auf die Biokompatibilität des Endprodukts [30]. Der elektrophilen Gewinnung von PEEK gelang daher kein kommerzieller Durchbruch für die Medizin.

Medizinisch verwendetes PEEK wird ausschließlich durch den nukleophilen Weg synthetisiert, typischerweise durch die schrittweise Alkylierung von Bisphenol-Salzen. Die nukleophile Substitutionsreaktion von 4,4'-Difluorobenzophenon (einem Dihalogeniden) mit Hydrochinon-Dinatriumsalz, das durch Deprotonierung mit Natriumcarbonat erzeugt wird, ist ein typisches Verfahren um PEEK herzustellen [29,30]. Die Reaktion wird bei ungefähr 300° C in aprotischen Lösungsmitteln (zum Beispiel Diphenylsulfon) herbeigeführt und durch einen leichten Überschuss an Difluorobenzophenon kontrolliert. In Abbildung 1 ist die chemische Synthese abgebildet.

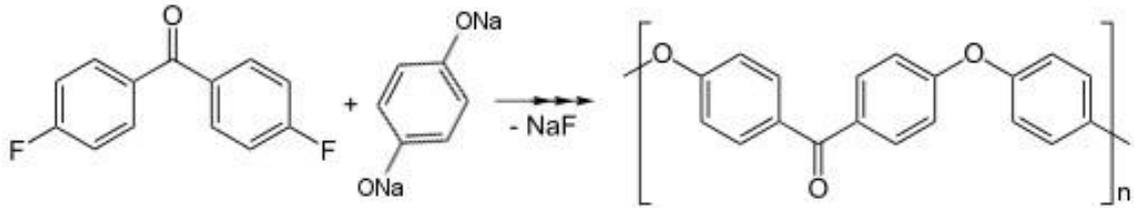


Abbildung 1: PEEK-Synthese

Der Einsatz von verschiedenen Varianten im Austausch für das Bisphenol führte zu den eingangs erwähnten unterschiedlichsten Eigenschaften und Produkten, sodass die Familie der PAEK heute z.B. PEK's, PEKK, PEKEKK enthält [31].

Morphologie und Kristalline Architektur

PEEK ist ein teilkristallines Polymer und besteht chemisch betrachtet aus zwei Phasen. Dies bedeutet es besitzt eine amorphe und eine kristalline Phase. Aufgrund der teilkristallinen Struktur besitzt PEEK zwei unterschiedliche amorphe Bereiche [32]. Zwischen den Kristalliten befinden sich die beweglichen amorphen Bereiche. Angrenzend an die kristallinen Gebiete liegt der starre amorphe Bereich. Aufgrund von Sekundärvalenzen ist die Beweglichkeit in den starren, amorphen Bereichen bereits eingeschränkt und die Dichte höher als im beweglichen amorphen Bereich [32]. Zur Ausbildung von Sekundärbindungen ist die Schmelztemperatur während der Substitution, die Geschwindigkeit der Abkühlung im Zusammenhang zur Größe des hergestellten Formteils und jegliches Erwärmen nach der Produktion entscheidend [33]. Ein schnelles Abkühlen führt zu ungeordneten Molekülketten und führt zu einem amorphen (nicht geordneten) Zustand mit sinkender Dichte. Bereiche mit hoher Ordnungszahl entstehen durch Orientierung der Ketten und anschließender Kristallbildung. Je höher die Temperatur dabei ist, desto größer können die Kristalle wachsen und desto größer ist die notwendige Energie, welche zum Schmelzen des Kristalls benötigt wird. Zudem ist die Kristallisation nicht einheitlich. Es gibt eine äußere Schicht, welche durch schnellere Abkühlung weniger Kristalle enthält als das Innere des Formteils [34].

Der Prozentsatz von kristallinen Strukturen schwankt je nach Herstellungsvorgang zwischen wenigen Prozent bis zu 40 % [35]. Zum Beispiel kann eine weitgehend rein amorphe PEEK-Herstellung gelingen, indem ein kleiner PEEK-Körper (<1mm) direkt nach der Schmelze in Wasser abgeschreckt wird [28]. Typischerweise liegt der Prozent-

satz in einem kompletten Formteil zwischen 30-40% [36]. Wegen der Beziehung zwischen den mechanischen Eigenschaften und der Kristalldichte ist es unabdingbar den Kristallwert eines PEEK-Werkstückes zu kennen [34].

Die sich linear wiederholenden Einheiten der aromatischen Hauptketten und die Nebenketten führen zu einer mehrfach gewinkelten planen Molekülkette. Diese ist im kristallinen Zustand mit einer Drehung von $\sim 40^\circ$ gewunden. Der Intramolekular-Winkel der Ether- und Keton-Verbindungen beträgt in etwa 126° und liegt damit oberhalb des zu erwartenden Winkels von 120° [37]. In Abbildung 2 ist die sich wiederholende Grundeinheit dargestellt.

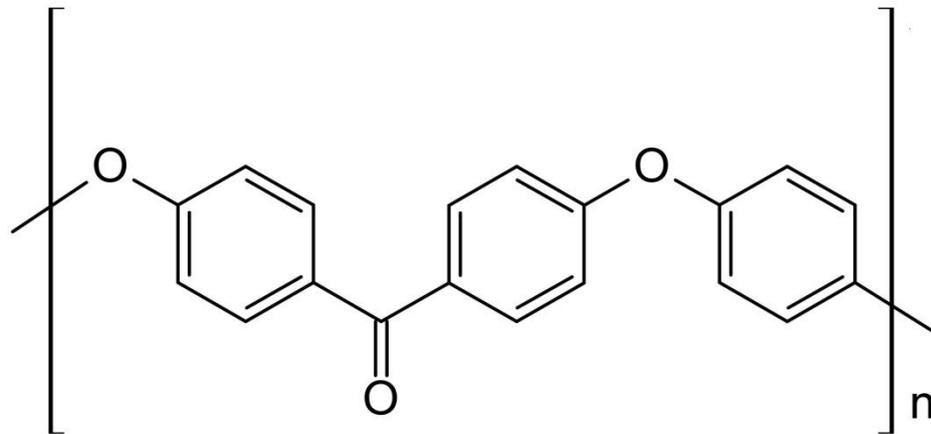


Abbildung 2: PEEK Strukturformel

Die langen Polymerisationsketten bilden dreidimensionale orthorombische Elementarzellen aus, welche die kleinste Einheit in einem Kristallgitter darstellt. Die drei Vektoren A, B und C, welche in Abbildung 3 schematisch dargestellt sind, weisen unterschiedliche Längen auf. Diese sind abhängig von der Temperatur während der Kristallisation. Die Winkel zwischen den Vektoren betragen 90° zueinander.

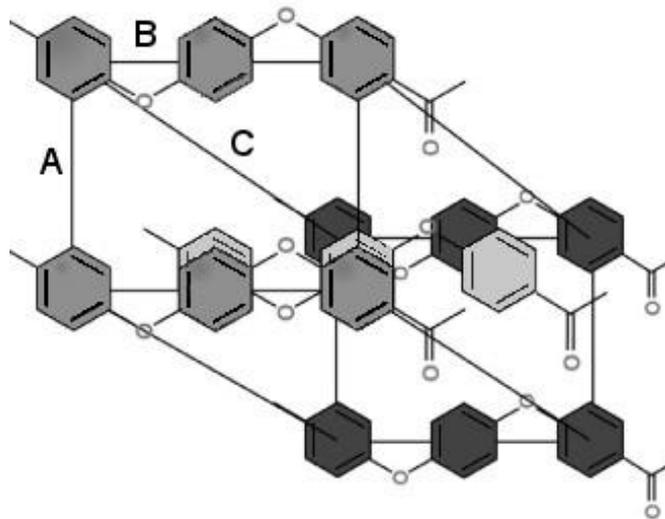


Abbildung 3: PEEK Elementarzelle

Die Elementareinheiten falten und organisieren sich mit ihrer 40° Drehung und bilden eine Lamellen-Struktur aus. Ausgehend von einem Kristallisationskeim richten sich die Lamellen senkrecht zu diesem aus und bilden somit ein dreidimensionales rundes Sphärolith, welches in Abbildung 4 veranschaulicht ist.

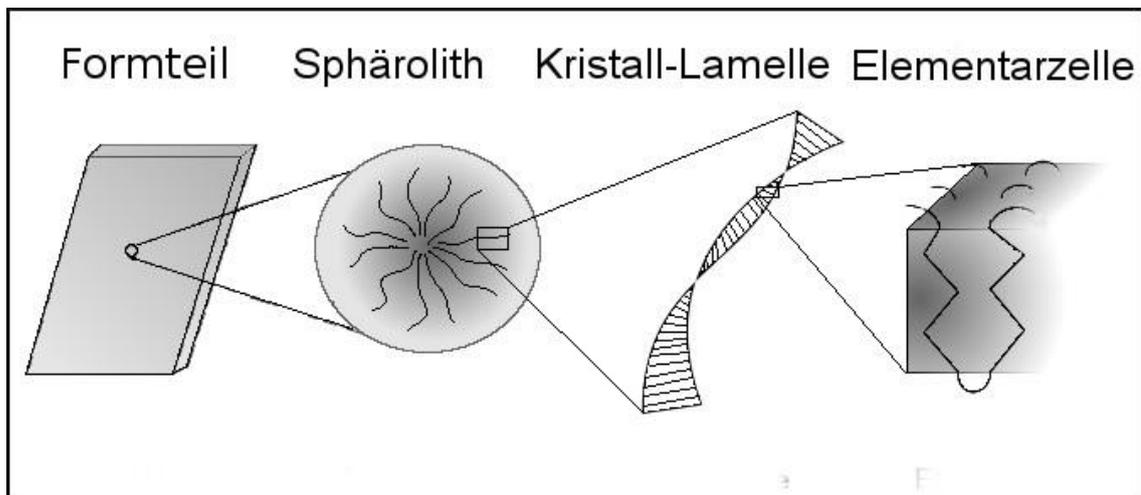


Abbildung 4: PEEK Sphärolith

Für die Widerstandsfähigkeit des Kristalls gegenüber einer Erwärmung sind die Nebenvalenzen entscheidend. Dispersions- (London-) oder Van-der-Waals-Kräfte sind

ungerichtete, spontan auftretende Anziehungskräfte. Die polaren Keton- und Etherverbindungen bewirken eine Dipol-Kraft. Alle Kräfte existieren bei jeder Temperatur, werden jedoch von der Eigenbewegung der Makromoleküle im Erweichungsbereich überlagert.

Fehler der Kristallisation entstehen durch eine zu geringe Kristallisationstemperatur, Polymerisationsenden, intramolekulare Winkelabweichungen und Faltfehler. Bei langsamer Abkühlung bilden sich weniger Sphärolithe, diese haben aber entsprechend mehr Zeit sich zu entwickeln. Bei rascher Abkühlung setzt die Kristallisation an vielen Stellen gleichzeitig ein, das Wachstum ist jedoch geringer. Ein Werkstück ohne amorphe Bereiche herzustellen, ist aus diesen Gründen üblicherweise nicht erreichbar.

Mechanisch thermische Eigenschaften

Thermoplasten besitzen die Fähigkeit aus einem scheinbar festen Zustand (Glasphase) in den flüssigen Aggregatzustand (Schmelzphase) zu wechseln. Die Stärke der Sekundärverbindungen entscheidet dabei über die hartelastischen Eigenschaften des Werkstoffs und die Temperatur des Übergangs von einem in den anderen Aggregatzustand. Unterhalb von T_g (entspricht einer Temperatur der Glasphase) haben die Polymerketten eine zu geringe thermische Energie um aneinander entlang zu gleiten. PEEK hat eine Glas temperatur von ca. $T_g = \sim 143^\circ \text{C}$ [38] und eine Schmelztemperatur von ca. $T_m = \sim 334^\circ \text{C}$ [39]. Zwischen diesen beiden Temperaturen kann die Kristallisation stattfinden. In Abbildung 5 ist ein möglicher Differenzial-Scanning-Kalorimeter (DSK) Verlauf von reinem PEEK abgebildet. Wenn die Temperatur T_g überschreitet, steigt die Beweglichkeit des amorphen Bereichs an. Weiterhin beeinflussen die intermolekularen Kräfte die Polymerketten und bilden eine zähelastische Masse. Ab einer Temperatur von $\sim 150^\circ \text{C}$ ist ein negativer Ausschlag zu erkennen. Bei dieser Temperaturhöhe findet durch zu hohe mechanische Beanspruchung ein Kristallbruch statt. Die Kristalle haben sodann Faltfehler oder andere Schwächen in ihrer Struktur. Anschließend können die Moleküle zur Formung neuer Kristalle dienen. Die Kristallisation ist ein exothermes Geschehen, folglich muss für die Erwärmung des getesteten Werkstoffs weniger Energie aufgewendet werden, um einen weiteren Temperaturanstieg zu erreichen. Den gegenteiligen Effekt kann man in Abbildung 5 bei T_m beobachten. Durch den Zerfall der Kristalle, bedingt durch die zu hohe Eigenbewegung im Vergleich zu den Sekundärva-

lenzen, wird deutlich mehr Energie benötigt um den Werkstoff weiter zu erwärmen und die endotherme Kristall-Auflösung zu kompensieren.

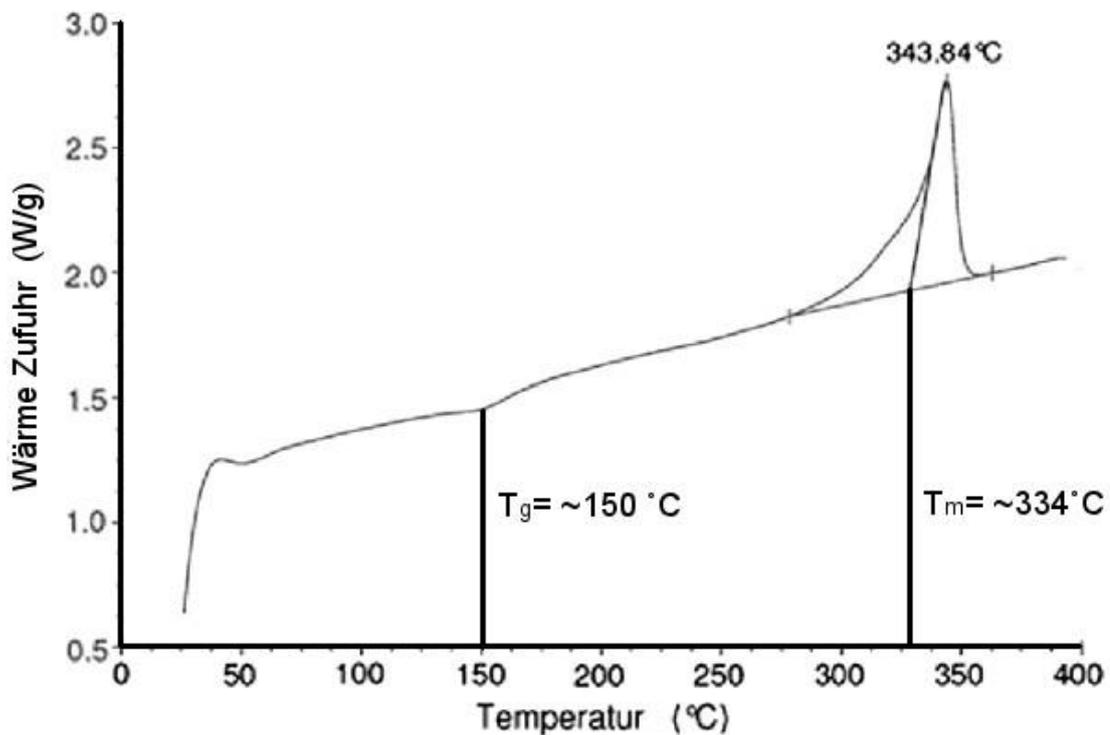


Abbildung 5: Beispiel eines DSK Verlaufes von reinem PEEK

Die Dichte des amorphen PEEK beträgt 1,265 g/cm³, die des kristallinen 1,32 g/cm³ [39].

Die Kenntnis über die Verlässlichkeit von Materialien unter Belastung ist einer der wichtigsten Kernpunkte für die erfolgreiche Anwendung dieser. Thermoplastische Kunststoffe können bei bereits geringer Temperatur und statischer Beanspruchung molekulare Umwandlungen erfahren. PEEK weist bei geringen Kräften und Raumtemperatur ein lineares Spannungs-Dehnungs-Verhalten auf, dem Hookschen Gesetz folgend, bei Zug- und Druckbelastung [7]. PEEK ist ausgesprochen dehnbar für ein Polymer in der Glasphase [40]. Der Verformungspunkt bei Druckbelastung liegt bei ungefülltem PEEK bei ca. 140 MPa und damit 30-40% höher als bei Zugbelastung [41]. Oberhalb des Verformungspunkts zeigt PEEK verschiedene Verformungsverhalten, welche von Druck und der Temperatur abhängig sind. Die Angabe von Einzelpunktwerten für Zug- und Reißfestigkeiten sowie E-Modul ist daher möglicherweise bei Belastungen nicht eindeutig und muss daher stets mit Ungewissheiten angegeben werden [41]. Vergleicht

man PEEK mit anderen dentalen Werkstoffen auf PMMA Basis, ist die Biegefestigkeit von ca. 165 MPa und einem E-Modul von ca. 3.5 GPa annähernd gleich. Durch die Zugabe von Füllstoffen, wie Gläsern oder Silikaten, ist es möglich dentale Komposite, den Herausforderungen im Mundraum wie z.B. die Abrasionsbeständigkeit anzupassen. Dies ist mit PEEK ebenfalls möglich [42]. Die mechanischen Eigenschaften können durch das Beimengen von Füllstoffen verändert werden [13,43]. Als Zusatzstoffe können Glas-, Kohlefasern oder mineralische Füllstoffe zur Anwendung kommen [44]. In der Zahnmedizin finden nur Titanoxide als Füllstoffe Eingang.

Strahlungsresistenz

PEEK gibt bei Bestrahlung mit Gamma und elektronischer Strahlung deutlich weniger Radikale ab als andere Polymere. Durch eine Neuordnung der Elektronen entlang der Molekülkette können entstandene Radikale neutralisiert werden [45]. In der selben Studie konnte nach Bestrahlung von PEEK keine Radikalbildung nachgewiesen werden. Eine Einschränkung dieser Studie besteht jedoch darin, dass zwischen Bestrahlung und Auswertung ein Zeitfenster von 20 Minuten lag. Radikale mit einer Halbwertszeit von weniger als 20 Minuten konnten somit nicht diagnostiziert bzw. ausgeschlossen werden [45].

Die Dosis für eine Strahlensterilisation in der Medizin beträgt 25 kGy. Wiederholende Sterilisationen mit 25-40 kGy Gamma Strahlung haben zu keiner signifikanten Veränderung von PEEK und dem mit Kohlefaser verstärktem PEEK geführt [40,46]. PEEK ist damit gegenüber Strahlung als hochbeständig zu klassifizieren [39].

Chemische Beständigkeit

PEEK ist nach der Polymerisation chemisch inaktiv. Salpetersäure und einige Halogen-Kohlenwasserstoffe bauen PEEK geringfügig ab [39]. Eine Ausnahme bildet konzentrierte 98% Schwefelsäure, welche starke unkontrollierbare Abbauprozesse an PEEK bewirken kann [7,16].

Obwohl die Beständigkeit von PEEK gegenüber Spannungsrissen als hoch einzuordnen ist, können sich durch Aceton Haarrisse bilden [39].

Beständigkeit von PEEK in wässrigen Milieus

Korrosion wird der zerstörende Prozess einer Umgebung bezeichnet, welcher eine messbare Veränderung eines Material bewirkt [47]. Die orale Flora ist ideal geeignet um Korrosion hervorzurufen [48]. Für den Einsatz im Mund muss ein Werkstoff beständig gegenüber Korrosion sein. Zu geringe Korrosionsbeständigkeit kann zu Verfärbungen, Porosität, Schwächung der mechanischen Stabilität und folglich zum frühzeitigen Verlust des Zahnersatzes führen [48]. PEEK ist dank seiner aromatischen Struktur ein außergewöhnlich stabiles Polymer und besitzt eine hohe Hydrolyse- [39] bzw. Korrosionsbeständigkeit. PEEK selbst ist nicht für hydrolytische Prozesse anfällig, jedoch konnten in vivo Studien zeigen, dass die Gefahr besteht, dass die Bereiche zwischen den Polymeren und den Verstärkungen anfällig für solche Prozesse sind [49]. Die Wasseraufnahme von PEEK folgt dem Frick'schem Gesetz [50]. Die maximale Wasseraufnahme überschreitet nicht den Wert von 2 mg nach 180 Tagen [42].

In Speichel- sowie Wasserlösungen konnte eine Löslichkeit von PEEK nachgewiesen werden [42]. Humaner Speichel mit Mucin, Amylasen, Peroxidasen und einer Vielzahl anderer Proteine konnte die maximale Löslichkeit von $-0,33 \pm 0,11$ mg nach 180 Tagen erreichen. Künstlich hergestellter Speichel, Kochsalzlösung und destilliertes Wasser führten ebenfalls zu einem Lösungsverhalten von PEEK. Die in dieser Studie verwendeten PMMA basierenden Kunststoffe, welche bereits Anwendung in der Zahnmedizin finden, wiesen eine deutlich höhere Löslichkeit in Speichel auf [42]. Unabhängig der Elektrolytkonzentration des Wassers findet unter Wasserlagerung eine Verringerung des Kristallprozentsatzes statt. Ein geringer Prozentsatz mindert das Biegemodul und eine Herabsetzung des Glasübergangspunkts resultiert [50]. Jedoch konnten keine Einflüsse auf die mechanischen Eigenschaften von PEEK nach einer Lagerung in 120° C warmen Wasser für 76 Wochen festgestellt werden. Erst ab einer Temperatur von 250° C, wurden Veränderung in dem Kristallprozentsatz und Kristallform festgestellt [51].

Immunologische Reaktionen und Plaque Akkumulation an PEEK

Die Biokompatibilität eines Werkstoffs ist die bestimmende Signifikante für den Einsatz in der Medizin. Sie beschreibt die Beziehung zwischen einem Stoff und dem lebenden Organismus. Hierbei sind die Minimalanforderungen, dass weder toxische, noch mutagene, kanzerogene und immunologische Effekte hervorgerufen werden [1]. PEEK

zeigt keine der oben genannten Reaktionen [52,53]. Lediglich gegenüber immunologischen Effekten konnte in einer Studie bewiesen werden, dass ein Injizieren von PEEK-Partikel mit 40 µm Durchschnittsgröße in den Spinalkanal bei Hasen eine Entzündungsreaktion auslöst. Diese Entzündungsreaktion verringerte sich im Laufe von zwölf Wochen wieder. Hervorzuheben ist hierbei, dass die Partikel größer sind als das Volumen, das von Phagozyten maximal aufgenommen werden kann. Es war also nicht möglich, diese Partikel durch Phagozytose aufzulösen. Eine vergleichbare Reaktion bei 50 µm Durchschnittsgröße blieb aus und die Effekte waren vergleichbar mit denen eines einzigen großen PEEK-Körpers, welcher appliziert worden war. PEEK hat somit ein geringes aktivierendes immunologisches Potenzial [54].

PEEK ist biologisch inert und führt somit zu keinen bioaktiven Reaktionen [40,55]. Eine Osseointegration, welche für das erfolgreiche Setzen von Implantaten von Nöten ist, konnte in vivo nachgewiesen werden, jedoch mit schlechteren Ergebnissen für PEEK im Vergleich zu Implantaten aus Titan oder Zirkonoxid [56].

Das Vorliegen verschiedener Bakterienstämme im Mundraum und die mit ihnen einhergehenden Erkrankungen wie Sekundärkaries oder Parodontitis bzw. Periimplantitis führen dazu, dass ein im Mundraum eingesetzter Werkstoff auf die Prävention dieser Erkrankungen ein gleich gutes oder sogar besseres Ergebnis erzielen muss wie bisherige Werkstoffe. In einer in vitro Studie zeigte PEEK keine größere Plaqueakkumulation als Zirkonoxid oder Titan [57]. Auch zu handelsüblichen Verblendkunststoffen wie Sinfony war das Anlagerungsverhalten der Bakterien ähnlich. Es bestand jedoch eine höhere Affinität gegenüber *Candida albicans* [58]. Volpe, et al. [59] konnten in ihrer Studie, in der zwei Implantate nebeneinander gesetzt und mit unterschiedlichen Einheilkappen versorgt wurden, keine erhöhte bakterielle Besiedelung von PEEK gegenüber Titan feststellen. Die Analyse des periimplantären Spalts auf das Vorkommen von *A. actinomycetemcomitans*, *P. gingivalis*, *P. intermedia*, *T. forsythensis* und *T. denticola* stellte fest, dass keine der Proben eine bakterielle Besiedelung von mehr als 10^6 Zellen aufwies. Eine Besiedelung unter 10^6 Zellen konnte in dieser Studie zu keinen klinisch entzündlichen Auffälligkeiten führen und wurde daher als gesund bezeichnet. Die Untersuchung des periimplantären Weichgewebes neben verschiedenen Abutmentsystemen zeigte nach einer drei monatigen Einheilphase im Menschen, keine

signifikanten Unterschiede auf. Die Entzündungsparameter und die Gewebezusammensetzung entsprach neben PEEK denen von Zirkonoxid und Titan [60].

In einer Studie an Hunden wurde der crestale Knochen eines Titanimplantats vier Monate nach Eröffnung untersucht. Nach einer geschlossenen Einheilphase von vier Monaten und der anschließenden Eröffnung und dem Einbringen verschiedener Gingivaformer wurde das Weichgewebe sowie das Hartgewebe miteinander verglichen. Es wurden rein PEEK-Gingivaformer, PEEK-Gingivaformer verklebt auf einer Titanbasis und rein Titan-Gingivaformer gegenübergestellt. Für PEEK, welches auf einer Titanbasis verklebt wurde, konnte eine Reduktion der crestalen Knochenwand verifiziert werden. Reines PEEK und reines Titan führten zu keinen signifikanten Unterschieden in dem Knochenbild. Das Weichgewebsangebot war für alle Abutments gleich [61].

Ähnliche Ergebnisse konnten auch in einer anderen Studie beobachtet werden. In dieser Studie wurde das Implantat ohne geschlossene Einheilphase direkt mit einem Gingivaformer aus reinem PEEK oder reinem Titan versorgt. Auch mit diesem chirurgischen Vorgehen konnte keine Abweichung bezüglich Hart- und Weichgewebe zwischen den unterschiedlichen Materialien beobachtet werden [62].

Verwendungsmöglichkeiten als Zahnersatz

Für den Einsatz als Zahnersatz in der Mundhöhle als Krone, individuelles Abutment oder herausnehmbaren Zahnersatz sind noch weitere Parameter entscheidend. Der Kaudruck zwischen dem Zahn und seinem Antagonisten kann bis zu 400 N betragen [4]. Für den Einsatz als Krone oder Brückengerüst muss der Werkstoff diese Kräfte aushalten ohne eine Fraktur oder plastische Verformung zu erleiden.

Es konnte für ein Brückengerüst mit einem Brückenglied ausschließlich aus PEEK gefertigt, eine Bruchlast von 1383 N gemessen werden. PEEK kann als Gerüstmaterial für Brückenkonstruktionen verwendet werden [9]. Es wurden Untersuchungen durchgeführt, wie ein geeignetes Herstellungsverfahren von Gerüsten aus PEEK definiert werden kann. Dafür verglichen die Forscher die Herstellung eines Gerüstes gepresst aus PEEK-Granulat versus der Herstellung eines industriell hergestellten PEEK-Blocks aus Granulat mit anschließender Pressung des Gerüstes versus einen industriell hergestellten PEEK-Block und anschließende CAD/CAM Fräsung zur Herstellung des Gerüstes. Die

CAD/CAM hergestellten Brücken waren mit einer 2527 N Bruchlast den anderen Herstellungsverfahren überlegen. Die Autoren begründeten die Überlegenheit des PEEK-Blocks aus dem industriellen Herstellungsverfahren, durch eine genauere Vakuumpresung, Wärmeeinwirkung und Abkühlung. Zusätzlich konnte bei Blöcken, welche industriell hergestellt wurden, eine Abnahme der elastischen Verformung beobachtet werden [63].

In einer anderen Studie unterzog man eine dreigliedrige verblendete Brücke aus PEEK einem Thermolastwechsel. Während des Thermolastwechsels ließen sich Sprünge in der Verblendung beobachten. Die minimale Belastung wurde mit 277 N gemessen, die maximale bei 737 N erreicht. Einfluss auf die Bruchlast hatten sowohl die verwendete Konditionierung, das Adhäsivsystem sowie das Verblendmaterial. Eine klare Aussage bezüglich der Wertigkeit zueinander konnte nicht getroffen werden. Niedrigvisköses Verblendmaterial war hochviskösem überlegen. Die Autoren kamen zu dem Schluss, dass eine konventionelle Verblendtechnik, wie sie bisher angewandt wird, für PEEK-Gerüste nicht als ausreichend anzusehen ist [64]. Weitere Studien unterstützen die Annahme, dass konventionelle Verblendtechniken den CAD/CAM Techniken unterlegen sind. Höhere Bruchlasten von 2021 N nach thermischer Alterung sind möglich, wenn die Verblendschale mittels CAD/CAM Technik hergestellt und anschließend auf das PEEK-Gerüst verklebt werden [65]. Die Forscher konnten im Gegensatz zu früheren Studien jedoch keine Sprünge für die konventionelle Verblendtechnik nach der thermischen Alterung verifizieren. Auch die Reduzierung der Verblendung auf den vestibulären Bereich erbrachte mit Werten von 1149 N nicht die Werte, welche mit Hilfe der CAD/CAM Methode möglich sind. Die Forscher begründeten dies anhand der großen Fehleranfälligkeit der einzelnen Unterschritte bei der konventionellen Verblendtechnik im Gegensatz zur CAD/CAM Technik und einer erhöhten Umsatzrate der Monomere zu Polymeren im Verblendkunststoff, wenn dieser industriell hergestellt wurde. In beiden Studien ging der Frakturspalt, ungeachtet dessen ob dieser während des Alterungsprozesses oder bei dem Bruchlastversuch entstand, vom Verbinder des Brückenankers zum Brückenbindeglied aus, da hier das PEEK-Gerüst am geringsten dimensioniert ist.

Als Krone nach einer endodontischen Behandlung konnte PEEK erfolgreich eingesetzt werden [66]. Die Annahme besteht, dass durch das reduzierte E-Modul von PEEK im Vergleich zu Siliziumdisilikat Keramik eine geringere Kaulast in den Zahn übertragen

wird und der Zahn so eine geringere Anfälligkeit gegenüber Frakturen aufweist. Eine klinische Langzeituntersuchung erfolgte jedoch noch nicht.

Um eine Krone dauerhaft im Mund zu befestigen, ist ein verlässlicher Verbund zum Zahn die Grundvoraussetzung. Eine *in vitro* Studie konnte zeigen, dass eine CAD/CAM hergestellte Krone aus PEEK mittels Oberflächenmodifikation (Korund-Strahlen oder 98% Schwefelsäure) und Konditionierung mit einem Adhäsivsystem (visio.link oder Exp. Signum PEEK Bond) ein dauerhafter auch thermischen Belastungen widerstehender Verbund gewährleistet ist. Die Abzugskräfte der Krone lagen zwischen $1,88 \pm 0,95 - 2,97 \pm 0,92$ MPa. Im Vergleich zu anderen Werkstoffen, wie bspw. Zirkonoxid (7,3 - 14,1 MPa), ist der Verbund aber deutlich niedriger.

Festsitzender Zahnersatz und Gerüste für Prothesen werden häufig um Materialkosten zu senken aus NEM Legierungen hergestellt. Typische Bestandteile dieser Legierungen sind Chrom, Cobalt, Nickel und Molybdän. Korrosion dieser Metalle und im Speziellen von Nickel stellt eine häufige Problematik in der Zahnmedizin dar [48] und kann Allergien auslösen [67]. PEEK stellt eine Option dar Gerüste auf Grundlage einer metallfreier Basis für festsitzenden sowie herausnehmbaren Zahnersatz herzustellen [68,69]. Die Kombination aus einer deutlichen Reduktion des Gewichtes der Prothese sowie einer im Vergleich zu einer reinen Metallkonstruktion verbesserte Optik der Prothesenklammerarme wurde von den Patienten als äußerst positiv bewertet. Ein möglicher Nachteil besteht in der Vergrößerung der Prothesenbasis bedingt durch die physikalischen Eigenschaften von PEEK. Dies könnte negative Auswirkungen auf die Selbstreinigungsfähigkeiten des Mundes haben und damit das Risiko parodontaler Erkrankungen erhöhen.

2.2 Komposit

Komposit ist ein aus Füllkörpersystem, organischen Monomersystem, Silan, Initiatoren, Stabilisatoren und Pigmenten zusammengesetzter hydrophober Verbundwerkstoff. Dieses multiphasige Material kann nach der durchschnittlichen Größe des Füllkörpersystems, der Füllkörpermenge bzw. der Verarbeitungviskosität und Matrixtypen eingeteilt werden [70].

Die Füllkörpersysteme werden unterteilt in Makrofüller (10-100 μm), Midifüller (1-10 μm), Minifüller (0,1-1 μm), Mikrofüller (0,01-0,1 μm) und Nanofüller (0,005-0,01 μm) [71]. Als Füllkörper finden gemahlener Quarz, pyrolytisches Aluminiumoxid, Borsilikatglas sowie andere Silikate Verwendung [70]. In vielen Kompositen kommen Mischformen der Füller zum Einsatz, die dann als Hybridkomposite bezeichnet werden. Die Hybridkomposite (mittlere Partikelgröße $<10 \mu\text{m}$) können weiter in Feinpartikel- (mittlere Partikelgröße $<5 \mu\text{m}$), Feinstpartikel- (mittlere Partikelgröße $<3 \mu\text{m}$) und Submikrometerhybridkomposite (mittlere Partikelgröße $<1 \mu\text{m}$) unterteilt werden. Die Beimengung von Füllkörpern beeinflusst signifikant die physikalischen Merkmale des Komposit. Durch die Zugabe von verschiedenen Füllkörpern wird die Polymerisations-schrumpfung reduziert [72], die mechanischen Charakteristika wie Härte, Festigkeit und E-Modul verbessert, die für die spätere Kariesdiagnostik entscheidende Röntgensichtbarkeit gewährleistet und die optischen Eigenschaften wie Transparenz bzw. Opazität und Polierbarkeit [73] definiert. Moderne Kompositmaterialien haben eine Polymerisationsschrumpfung zwischen 1,6 und 3 Vol.-% [74]. Die Verbesserung der mechanischen Charakteristika ist bis zu einem gewissen Grad proportional zum Anteil der zugeführten Füllkörpermenge [70]. Aus diesem Grund wird eine maximale Erhöhung der Füllkörpermenge angestrebt. Begrenzender Faktor ist die steigende Viskosität bei steigender Menge an Füllkörpern bzw. bei Vergrößerung der Oberfläche durch Beimengung von kleineren Füllern. Zudem nehmen bei steigendem Füllstoffgehalt die Biegefestigkeit und die Schlagzähigkeit ab. Ziel ist es somit einen Kompromiss zwischen den einzelnen Aspekten zu finden. Die Viskosität des fertigen Komposit kann mit geringen Änderungen des Füllstoffgehaltes verändert werden. Die Industrie unterscheidet für die Verbraucher in fließfähiges, universales und stopfbares Komposit, um unterschiedliche Einsatzbereiche sowie Behandlungspräferenzen abzudecken.

Die Matrix kann aus reinen Methacrylaten, aus säuremodifizierten Methacrylaten oder aus ringöffnenden Epoxiden bestehen [71]. Da die ringöffnenden Epoxide einen eigenständigen chemischen Reaktionsweg haben und keine Reaktionen mit den beiden erst genannten Matrixsystem eingehen können, wird hier nicht weiter auf sie eingegangen. Auch die säuremodifizierten Methacrylate sind für das hier vorliegende Studienmodell aus ihrer Entstehungsgeschichte heraus nicht weiter von Belang. Die bis heute am häufigsten verwendeten Monomere für die Matrix sind Bis-GMA, TEGDMA, UDMA,

HEMA [3]. Die Monomere haben unterschiedliche chemische Strukturen und bewirken so verschiedene Resultate für das spätere Komposit [75]. Es wird zwischen starren, aromatischen Ringmonomeren und beweglichen, aliphatischen Monomeren unterschieden. Die Größe des Monomers und die Anzahl an möglichen funktionellen Gruppen pro Monomer sind von Bedeutung. Grundsätzlich gilt, die Volumenschrumpfung ist umso größer, je kleiner die polymerisierten Monomere sind. Aliphatische Systeme haben durch ihre Flexibilität eine höhere Polymerisationsumsetzungsrate und sind so für hydrolytische Prozesse weniger anfällig. Starre, aromatische Systeme haben ein höheres E-Modul und sind insgesamt weniger verschleißanfällig. Die Netzwerkdicke korreliert positiv mit der Umsatzrate - je geringer die Umsatzrate ist, desto geringer ist auch die Netzwerkdicke. Je höher die Netzwerkdicke eines Kunststoffes ist, desto weniger anfällig ist das Material gegenüber Verfärbungen und Verschleiß [3]. Es ist möglich bestimmte Charakteristika des Komposit zu fördern, indem die Monomere in den jeweiligen Mischungen gezielt verändert werden [70].

2.3 Adhäsivsysteme

Der Einsatz von Adhäsivsystemen dient generell der verbesserten Interaktion zweier Werkstoffe zueinander und führt folglich zu einer Steigerung der Verbundfestigkeit. In dieser Doktorarbeit liegt das Interesse auf dem Verbund zwischen PEEK und einem Verblendkunststoff. Die Zusammensetzung von Adhäsiven besteht aus verschiedenen dünnfließenden Acrylsäuren, welche auch Matrix genannt werden. Die Matrix gewährleistet die Funktionalität des Adhäsivsystems und übernimmt damit die Hauptrolle für die Verbesserung eines Verbundes. Die Matrix kann in einem Lösungsmittel wie Aceton, Alkohol oder Wasser gelöst sein. Zusätzlich sind Photoinitiatoren und Inhibitoren und in seltenen Fällen Füllstoffe beigemischt [76]. Die Entfaltung der Wirkung von einem Adhäsivsystem ist auf zwei Wegen möglich. Erstens können niedrig viskose Bestandteile zumeist monofunktionelle Moleküle des Adhäsivsystems eine erleichterte Benetzung bzw. gesteigerte Penetration in den Werkstoff (z.B. PEEK) ermöglichen. Dies führt zu einer mikromechanischen Retention in dem Werkstoff [77]. Zweitens können bi- oder multifunktionelle Moleküle eine chemische Bindung eingehen. Diese Monomere können als chemisches Bindeglied zwischen PEEK und Verblendkunststoff fungieren. Die Moleküle der Matrix können in zwei Kategorien eingeteilt werden. Es wird unterschieden zwischen vernetzenden und funktionellen Monomeren [75]. Funkti-

onelle Monomere sind vorwiegend hydrophile Moleküle, im Gegensatz zu vernetzenden Monomeren, welche eher hydrophobe Eigenschaften haben [78]. Vernetzende Monomere haben mindestens zwei oder mehrere funktionelle Gruppen, welche polymerisiert werden können [79]. Monomeren mit zwei reaktiven Enden ist es möglich Kettenmoleküle auszubilden, während Moleküle mit mehr als zwei funktionellen Gruppen netzartige Geflechte bilden können. Dieses Geflecht ist gegenüber mechanischen Einwirkungen widerstandsfähiger und bildet somit das strukturelle Rückgrat von Adhäsivsystemen [75]. Eines der weit verbreitetsten Monomere ist Methacrylat [76]. Dieses besitzt im Gegensatz zu reinem Acrylat eine zusätzliche Methylgruppe, welches das Molekül deutlich reaktiver [75] und unempfindlicher gegenüber Sauerstoff werden lässt [80]. Amidgruppen haben ein im Vergleich zu Estergruppen deutlich geringeres Potenzial durch Wasser deaktiviert zu werden. Dies führte zu der Entwicklung von Methacrylatamiden. Allen Monomeren gleich ist eine individuelle in der Regel aus Acrylsäure gebildete Grundkonstruktion, welche keine direkte Funktion übernimmt, jedoch starken Einfluss auf die Eigenschaften des Monomers ausübt. Die Länge der Acrylkette und etwaige Nebenbindungen beeinflussen die Polarität und damit das Lösungsverhalten, die Viskosität und so auch das Benetzungsverhalten, die Flexibilität des Moleküls, welche z.B. die Konversionsrate beeinflussen kann [75]. Die funktionellen Gruppen von funktionellem Monomer werden zumeist aus Phosphat-, Carboxylat- und Alkohol-Gruppen gebildet. Alle Gruppen besitzen neben der Möglichkeit einen verbesserten Verbund zu generieren zusätzlich die Fähigkeit durch die Freisetzung von Protonen eine Oberfläche zu demineralisieren [75]. Die Forschungsarbeit mit Bezug zu den Eigenschaften und dem Nutzen von verschiedenen Monomeren in Adhäsivsystemen ist bis heute weitgehend unbefriedigend. Da Informationen bezüglich der Inhaltsstoffe seitens der Hersteller nur spärlich offen gelegt werden bzw. lediglich über die Sicherheitsdatenblätter Inhaltsstoffe in Erfahrung gebracht werden können, ist davon auszugehen, dass viele Monomere in verschiedenen Adhäsivsystemen weitgehend unbekannt sind.

2.4 Limitation für die Verwendung von PEEK in der Zahnmedizin und mögliche Lösungswege

PEEK ist als Ausgangsprodukt ein bräunliches Material und somit für den Einsatz im ästhetischen Bereich der Mundhöhle aus farblichen Gründen nicht geeignet. Durch

Beimischung von verschiedenen Farb- und Zusatzstoffen ist es jedoch möglich PEEK in ein opakes weiß zu färben [64]. Eine unnatürliche Optik bleibt jedoch auch derart bestehen.

Um ein ästhetisches Erscheinungsbild zu konstruieren ist es somit erforderlich PEEK für die Anwendung als Krone oder Prothesengerüst zu verblenden. Die Verbundfestigkeit zwischen PEEK und dem Verblendkunststoff stellt bis heute die Schwachstelle im System dar. Bei einer Biegebeanspruchung eines Prüfkörpers, zusammengesetzt aus PEEK mit Verblendkunststoff, erfährt PEEK zuerst eine elastische Verformung, welche ein Abplatzen des Verblendkunststoffs herbeiführt und somit die Limitation des Biegeversuchs darstellt [13]. Eine höhere Biegefestigkeit kann erreicht werden, wenn der Verbundfestigkeit zwischen PEEK und dem Verblendkunststoff verstärkt oder die Spannung an der Grenzfläche verringert wird. Der Verbund zwischen einem Komposit und PEEK ist nicht nur bei der Verblendung eines Gerüsts von entscheidender Bedeutung, sondern auch für das in der modernen Zahnmedizin populäre Einsetzen mittels adhäsiven selbststützenden Befestigungsmaterialien, wie z.B. RelyX Unicem (3M, St. Paul Minnesota, USA). Ein verlässlicher Verbund ist eine entscheidende Komponente, da nur so das Auftreten einer Sekundärkaries verhindert werden kann. Unbehandeltes PEEK zeigte keine oder eine nicht ausreichende Verbundfestigkeit zu unterschiedlichen Kompositen bzw. adhäsiven Befestigungsmaterialien [12,19]. Dies macht eine Vorbehandlung von PEEK erforderlich. In einer anderen Studie konnte bereits gezeigt werden, dass eine Vorbehandlung sowie eine Konditionierung eines Hochleistungskomposit die Verbundfestigkeit zu diesen deutlich steigern kann [81]. In der Zahnmedizin gibt es mehrere bekannte Verfahren aus der Metall- und Keramik-Prothetik, die den Haftverbund zwischen verschiedenen Stoffgruppen erhöhen. Allen Verfahren liegt entweder eine Vergrößerung der Oberfläche, sei es mikroskopisch oder makroskopisch, oder das Eingehen einer chemischen Verbindung zu Grunde.

Oberflächenmodifikationen zu der Verbesserung der Verbundfestigkeit zu PEEK

Oberflächenmodifikationen stellen einen bekannten Weg dar den Verbund zwischen zwei Werkstoffen zu verbessern [82]. Eine der meist verbreitetsten Prozesse zur Oberflächenbehandlung ist das Abstrahlen des Werkstücks mit Korund-Strahlgut verschiedener Korngröße [11]. Die behandelte Fläche wird gereinigt, die Rauheit erhöht und die

Oberfläche vergrößert [11,83]. Zudem können bei der Verwendung von beschichtetem Strahlgut Rückstände im Werkstück verbleiben und für eine chemische Verbindung verwendet werden [84]. Diese Oberflächenbehandlungen werden als tribochemische Modifikationen bezeichnet, da durch mechanische Energie eine kalt Silikatisierung durchgeführt wird [85].

Durch eine Korund-Behandlung kann die Verbundfestigkeit zu PEEK verbessert werden [10,17,19,21,86,87]. Eine Korund-Bestrahlung erhöht die Rauheit der PEEK-Oberfläche [9,18,21,88]. Jedoch zeigt die Studienlage, dass eine Behandlung mit Korund alleine noch nicht zu einem suffizienten Verbund zu PEEK führen muss [21,26]. Vielmehr ist das Zusammenspiel der modifizierten PEEK-Oberfläche mit dem verwendeten Konditionierungssystem bzw. Verblendkunststoff und ihren Inhaltsstoffen von entscheidender Bedeutung [18]. Wurde auf Phosphat-Monomer basierendes Befestigungsmaterial singulär angewendet, konnte kein ausreichender Verbund beobachtet werden bzw. waren diese denen auf MA-Basis unterlegen [26,86]. Eine mögliche Begründung der Autoren dafür sind die stattfindenden Umwandlungen in der Benetzungsphase, welche eine Veränderung von hydrophilen zu hydrophoben Eigenschaften auslösen könnte. Die Unterschiede der Verbundfestigkeiten von Befestigungsmaterialien und Verblendkunststoffen zu PEEK machen eine individuelle Betrachtung getrennt voneinander notwendig [18]. Verblendkunststoffe auf MA-Basis zeigten zum Teil Haftwerte zu PEEK auch ohne die Anwendung einer Konditionierung wenn die Oberfläche mit Korund behandelt worden war [9]. Die Hypothese, je gröber die Oberfläche desto größer die Kontaktfläche und damit die mögliche reaktive Fläche bzw. mechanische Verankerung zwischen PEEK und dem Verblendkunststoff konnte grundsätzlich bestätigt werden. Eine Zunahme der Rauheit bei einem Korund-Strahlen mit 110 µm Strahlgut im Vergleich zu 50 µm Strahlgut bewirkte einen besseren Haftverbund [9]. Wurde ein Adhäsivsystem als Konditionierung verwendet, zeigten MMA basierende Adhäsivsysteme deutlich höhere Verbundfestigkeiten als solche ohne MMA Monomer [19,21,26]. Die Anwendung einer Konditionierung nach Korund-Strahlen führte in unterschiedlichen Studien zu heterogenen Ergebnissen. Manche Studien konnten ohne die Anwendung eines Adhäsivsystem keinen messbaren Verbund beobachten trotz einer Verwendung von MA-Monomer-haltigen Verblendkunststoffen [21,26]. Dies steht wiederum im Kontrast zu der oben genannten Studie von Stawarczyk, et al. [9]. Eine weitere Stu-

die konnte keinen signifikanten Unterschied zwischen der Anwendung und dem Verzicht auf eine Konditionierung verifizieren [17]. Eine Begründung könnte in der Viskosität und dem Benetzungsverhalten des Verblendkunstoffs liegen. Manche Studien verwendeten fließfähiges Komposit [17] andere hochvisköses Komposit [21]. Negativen Einfluss auf die Verbundfestigkeit zwischen PEEK und Kompositen bzw. Befestigungsmaterialien hatte besitzt MMA-basierendes Adhäsivsystem in keiner Studie [10,17,18,21].

Tribochemisches Korund-Strahlen bewirkt ähnliche Haftwerte zu PEEK wie die Vorbehandlung mit 110 μm Strahlgut, auch wenn vorab keine Konditionierung zur Anwendung kommt [9]. Mit einem Adhäsivsystem auf MMA-Basis gleichen die Verbundwerte sowohl denen von 110 μm als auch 50 μm Korund-Strahlen [19]. Die Möglichkeiten der chemischen Bindung von Silanmolekülen an die aufgetragene Siliziumdioxid-Schicht sind begrenzt. Konditionierungsmaßnahmen mit Adhäsivsystemen auf Silan-Basis erreichten nur geringe Haftwerte und waren im Vergleich den Adhäsivsystemen auf MMA-Basis deutlich unterlegen [26]. Hallmann, et al. [12] berichteten von einer losen Auflagerung der Siliziumpartikel nach dem Abstrahlen, welche keine mechanische Retention mit dem PEEK eingingen und so eine Schmierschicht für das Adhäsiv bilden. Die Rauheit der tribochemisch behandelten Prüfkörper ist vergleichbar mit denen, welche mit 110 μm Strahlgut behandelt wurden [9,18]. Die Notwendigkeit einer Anwendung eines tribochemischen Strahlgutes kann im Vergleich zur Verwendung von Korund-Strahlgut als trivial angesehen werden [89].

Zur Verbesserung des adhäsiven Verbundes von Lithium-Disilikat Keramiken sind die Vorbehandlung der Oberfläche mit Säuren und der Einsatz einer Konditionierung ein im klinischen Alltag gebräuchlicher Arbeitsschritt. Verschiedene Konzentrationen an Flusssäure und Einwirkzeiten wurden in der Vergangenheit geprüft um einen verlässlichen Verbund zu generieren [90]. PEEK ist weitestgehend chemisch inaktiv und kann lediglich geringfügig abgebaut werden [39]. Eine Verbesserung der Verbundfestigkeit mit Flusssäure ist folglich nicht möglich [86]. Eine Ausnahme bildet konzentrierte 98% Schwefelsäure, welche starke unkontrollierbare Abbauprozesse bei PEEK bewirkt [7,16] und ein netzartiges Geflecht zurück lassen kann [91]. Für 98% Schwefelsäure konnte in verschiedenen Studien gezeigt werden, dass sie die Verbundfestigkeit zu Verblendkunststoffen als auch zu Befestigungsmaterialien ohne Konditionierung verbessern

kann [9,17,19,20,86]. Die Resultate der Verbundfestigkeit, der mit Schwefelsäure behandelten Prüfkörper (ohne vorheriger Konditionierung) waren denen welche Korund gestrahlt wurden überlegen oder zumindest ebenwürdig [9,19]. Rosentritt, et al. [18] verweisen darauf, dass eine alleinige Vorbehandlung mit Schwefelsäure ohne Konditionierung einen nicht ausreichenden Verbund erreicht; dies selbst wenn ein Verblendkunststoff auf MA-Monomer Basis eingesetzt wird. Eine aktuelle Studie von Silthampitag, et al. [17] stützt diese Aussage. Im Widerspruch dazu steht eine Studie, in welcher ohne Adhäsivsystem mit dem gleichen Verblendkunststoff Namens Sinfony Werte von $18,6 \pm 2,7$ MPa im Scherversuch erreicht wurden [9]. Für selbststützende Befestigungsmaterialien konnten auch ohne Adhäsivsystem suffiziente Haftwerte gemessen werden [10,19,20,86]. Eine abschließende Begründung über die unterschiedlichen Ergebnisse bleiben die Autoren jedoch schuldig. Eine Hypothese für die Verbesserung der Verbundfestigkeiten lautet, dass Schwefelsäure die Carbonyl- und Ether-Gruppen von PEEK angreifen kann [12,92]. Dies könnte eine bessere Vernetzung zwischen Verblendkunststoff und PEEK bewirken, ähnlich dem aus anderen Fachbereichen bekannten Verfahren der Sulfonation von PEEK [93]. Infrarot-Spektroskopie-Analysen konnten diese Hypothese jedoch nicht stützen, da sie in dem Bereich um 3500cm^{-1} , in welchem neue Alkohol-Gruppen detektiert werden, keine Veränderung feststellen konnten nach einer einminütigen Behandlung von PEEK mit 98% Schwefelsäure [17]. Andere Studien zeigen, dass entscheidende Faktoren die Zufuhr an Wärmeenergie und längere Einwirkzeiten der Schwefelsäure sind, um eine Sulfonation von PEEK zu ermöglichen [91,93]. Versuche mit verlängerten und verkürzten Einwirkzeiten zu einer verbesserten Verbundfestigkeit zu gelangen, führten jedoch zu dem Ergebnis, dass die Maximierung der Einwirkzeit nicht zwingend mit der Zunahme der Verbundfestigkeit korreliert. Vielmehr hatte jedes verwendete Befestigungsmaterial eine optimale Einwirkzeit der Säure. Variolink II (Ivoclar Vivadent) als Vertreter eines Befestigungsmaterials auf MA-Basis zeigte die höchsten Scherzugkräfte in der gesamten Studie mit $15,2 \pm 7,2$ MPa bei 90 Sekunden. RelyX Unicem bei einer Einwirkzeit zwischen 15-120 Sekunden und Clearfil SA (Kuraray, Tokyo, Japan) als selbstadhäsives Befestigungsmaterial auf Basis von MDP Molekülen zwischen 60-120 Sekunden. Clearfil SA zeigte nicht nur den niedrigsten Haftverbund in der Studie, sondern auch die häufigsten kompletten Haftverluste vor Durchführung der Messung [20]. Die Messungen der Rauheit weisen in der Studienlage kein einheitliches Bild auf. So konnte im Vergleich zu un-

behandeltem PEEK stets eine Erhöhung der Rauheit gemessen werden [9,17,18] im Vergleich zu Korund-Strahlung waren die Ergebnisse aber divergierend. Sowohl höhere [18], gleiche [17] als auch niedrigere [9,64] Rauheitswerte von mit Schwefelsäure behandelten Prüfkörper im Vergleich zu Korund gestrahlten Prüfkörper sind veröffentlicht. In fast allen Studien konnten die höchsten Verbundfestigkeitswerte erreicht werden wenn die Oberflächenmodifikation mit 98% Schwefelsäure erfolgte [9,19,86] oder wenn zusätzlich noch eine Konditionierung stattfand [17]. Eine Ausnahme ist die Studie von Uhrenbacher, et al. [10]. In dieser waren für eine einzige Kombination aus Vorbehandlung und Adhäsivsystem bessere Verbundwerte möglich, wenn nicht Schwefelsäure als Vorbehandlungsprodukt zur Anwendung kam. Die Studie von Rosentritt, et al. [18] kann für den hier dargestellten Vergleich nicht verwendet werden, da die Vorbehandlungen Korund und Schwefelsäure in den Parametern (verwendetes Adhäsivsystem, Verwendung eines Opaquers als Zwischenschritt und dem verwendeten Verblendkunststoff) zu weit divergieren. Obwohl die Vorbehandlung von PEEK mit 98% Schwefelsäure überdurchschnittlich gute Ergebnisse für die Verbundfestigkeit ermöglicht, muss darauf hingewiesen werden, dass der klinische Einsatz als fragwürdig bis unmöglich zu bewerten ist. Die äußerst hohe Verletzungsgefahr bei Haut- bzw. Körperkontakt [9] bedingen weitreichende Maßnahmen für den Arbeitsschutz [94], welchen in Laboren und Zahnarztpraxen in der Regel nicht nachgekommen werden kann.

Es war das Ziel von Hallmann, et al. [12] eine Alternative für den Einsatz von Schwefelsäure zu finden, welche einfacher und kosteneffizienter im klinischen Alltag Anwendung finden kann. Sie verwendeten für ihre Versuche PmSs, welche eine Kombination aus Schwefelsäure (H_2SO_4) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2) im Verhältnis von 1:1 ist. PmSs ist ein starkes Oxidationsmittel [95], welches in der Lage ist organisches Material zu entfernen und eine erhöhte Hydrophilie der Oberfläche zu bewirken [96]. Zusätzlich wurden verschiedene Vorbehandlungen in Kombination mit anschließender Ätzung mittel PmSs getestet. Die Ergebnisse zeigten, dass ein alleiniges Ätzen der Oberfläche mittels PmSs den geringsten Haftverbund aufwies und zu einem rein adhäsiven Bruchbild führte, obwohl eine Konditionierung angewendet wurde [12]. Dies steht im Widerspruch zu anderen Studien, welche ausreichende Verbundfestigkeiten für den Fall das PmSs in Kombination mit einer Konditionierung angewendet wurde, erzielen konnten [17,21]. Die Autoren begründeten dies nicht nur durch die mögliche Erhöhung der Rau-

heit sondern durch den Zugewinn an funktionellen Gruppen. Bei der Reaktion von Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure entsteht reaktiver Sauerstoff, welcher zu einer Oxidation des PEEK im Benzol-Ring führt und dessen Öffnung hervorruft [12]. Diese funktionellen Gruppen können mit dem Adhäsiv eine Verbindung eingehen und den Verbund verbessern. Zusätzlich konnte, wenn eine tribochemische Vorbehandlung Verwendung fand und zusätzlich eine Ätzung mit PmSs durchgeführt wurde, eine Verringerung der Häufigkeit von Silizium-Atomen auf der Oberfläche gemessen werden [12]. Die Schlussfolgerung war, dass tribochemische Verfahren keinen weiteren positiven Effekt als die Oberflächenbehandlung mit Korund haben [12]. Auch für eine Vorbehandlung mit PmSs konnten in Infrarot Spektroskopien Messungen keine chemischen Veränderungen des PEEK festgestellt werden und folglich die oben genannte Hypothese einer Ringöffnung nicht stützen [17]. PmSs bewirkt im Vergleich zu Schwefelsäure und Korund-Strahlen keine Erhöhung der Rauheit von PEEK [17,18,21]. Ohne die Anwendung einer Konditionierung konnte für PEEK Kronen, welche mit einem selbstständigen Befestigungsmaterial eingesetzt wurden, keine ausreichende Retention nachgewiesen werden [10]. Ebenso gelang auch kein suffizienter Verbund zu einem Verblendkunststoff [17,18,21]. Die Anwendung eines MMA-Monomer haltigen Adhäsivsystems führte in allen Studien zu einer deutlichen Steigerung des Haftverbundes [10,17,21]. In einem einzigen Fall bewirkte, entgegen der Erwartung der Autoren, ein Adhäsivsystem mit MMA Molekülen keine Verbesserung der Verbundfestigkeit. Es wurde geschlossen, dass die Inhaltsstoffe als auch das Lösungsmittel des Adhäsivsystems einen entscheidenden Faktor darstellen um einen zuverlässigen Verbund zu PEEK zu erreichen [10].

Weitere Forschungen stellten das Verbessern des Benetzungsverhaltens der PEEK Oberfläche in den Fokus. Plasma stellt laut Definition ein ionisiertes Gas mit gleicher positiver und negativer Ladung dar [23]. Plasma wird zur Vorbehandlung von Oberflächen verwendet, um die Benetzbarkeit zu steigern, die Oberfläche zu säubern und zu aktivieren sowie einen abtragenden Effekt hervorzurufen [97]. Hierbei kann eine unpolare bzw. dispersive Oberfläche durch eine Zwischenschicht in eine polare umgewandelt werden [98]. Diese Schicht kann die Interaktion zu anderen Stoffen erleichtern. Ziel war es durch ein tieferes Eindringen der Verblendkunststoffe bzw. Adhäsivsysteme in die PEEK-Oberfläche, eine stärkere mechanische Retention zu erzielen. Versuche

PEEK mit Helium-Plasma-Gas vorzubehandeln und die Verbundfestigkeit zwischen PEEK und selbstadhäsiven Befestigungsmaterial sowie für PEEK und einem Konditionierungssystem mit MMA Monomeren zu steigern, konnten in keinem positiven Ergebnis enden [23]. Wird anstatt Helium, Argon als Gas für die Plasma-Herstellung verwendet, konnten in den Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen Risse und Sprünge in der PEEK-Oberfläche erkannt werden und eine gesteigerte Oberflächenrauheit zeigte sich [86]. Auch durch die Verwendung von Stickstoff-Plasma konnte eine Erhöhung der Rauheit sowie eine Senkung des Kontaktwinkels von Wasser erreicht werden [99]. Die Argon-Plasma-Vorbehandlung führte zu einer erhöhten Verbundfestigkeit von PEEK zu selbstätzenden Befestigungsmaterialien. Eine ausreichende Verbundfestigkeit wurde erst mit der Verwendung einer Konditionierung erreicht [86]. Plasma aus Sauerstoffatomen in Kombination mit einer Korund-Vorbehandlung zeigt klare Hinweise die Benetzbarkeit zu verbessern [97]. Ein erneuter Versuch den Verbund zu PEEK mit Helium-Kalt-Plasma zu verbessern, wurde von Schmidlin, et al. [24] unternommen. Die Studie war auf der Erkenntnis begründet, dass Aminosäuren zu einer verbesserten chemischen Verbindung zwischen einem Glasfaserstift und Komposit führen können. Als Vorbehandlung dienten singuläres Korund-Strahlen oder Korund-Strahlen mit anschließender Helium-Plasma-Anwendung für zehn Sekunden. Den Adhäsivsystemen wurden entweder mit 5 g Glycin zu je 10 ml Flüssigkeit hinzugefügt oder diese wurden als Originale verwendet. Die Ergebnisse zeigten, dass Helium-Plasma mit Hilfe eines Adhäsivsystems, welches mit Glycin angereichert wurde, zu einem Haftverbund zwischen PEEK und einem Befestigungsmaterial führen kann. Die Spanne lag zwischen 2,3 - 13,7 MPa. Wenn kein Plasma verwendet wurde, konnte nur mit visio.link ein Verbund entstehen. Ohne Plasma Einsatz war die Beimengung von Aminosäuren unbedeutend [24]. Wenn ein Thermolastwechsel durchgeführt wurde, verschlechterten sich alle auf Glycinbasis eingestellten Ergebnisse im Falle der Verwendung von visio.link oder waren nicht mehr existent für alle Prüfkörper mit anderen Konditionierungen. Wie in mehreren Studien zuvor, erreichten Adhäsivsysteme auf MMA-Basis eine signifikant bessere Verbundfestigkeit als jene ohne MMA-Monomer. Die Ergebnisse zeigten aber, dass Soft-Linger Liquid (GC Europe, Leuven, Belgien), ein rein auf MMA-Monomer aufgebautes Adhäsiv, signifikant schlechtere Werte erreichte als visio.link. Abgeleitet wurde daraus, dass nicht nur MMA allein für eine verbesserte Verbundfestigkeit notwendig ist,

sondern auch andere Stoffe wie z.B. PETIA und Dimethacrylate, welche in visio.link enthalten sind.

Auftreten von adhäsiven und kohäsiven Frakturen nach Oberflächenmodifikationen

Die Betrachtung des Bruchverhaltens unterschiedlicher Vorbehandlungen ohne Konditionierung ergibt folgendes Ergebnis: Oberflächen, welche keine Vorbehandlung erhalten haben, führen weitgehend zu rein adhäsiven Bruchbildern [12,19] und nur in Einzelfällen zu einem kohäsiven Bruchverhalten [86]. Auch die Vorbehandlung mit Korund verschiedener Korngröße führt überwiegend zu einem adhäsiven Bruch [9,21,26,86], während die Vorbehandlung mit einem tribochemischem Verfahren zu einem rein adhäsiven Ergebnis führte [26]. Eine deutliche Zunahme an Kohäsivbrüchen konnte mit Schwefelsäure erreicht werden [9,17,19]. Hierbei ist hervor zu heben, dass die Häufung von Kohäsivbrüchen nicht zwingend durch eine bessere Vernetzung zwischen den Komponenten hervorgerufen werden muss. In einer Studie konnten die Autoren zwar eine Zunahme an Kohäsivbrüchen von PEEK feststellen, wenn die Einwirkzeit der Schwefelsäure verlängert wurde, jedoch erfolgte keine Steigerung der Verbundfestigkeit. Die Autoren führten dies auf eine „Überätzung“ der Oberfläche zurück, welche eine Schwächung der PEEK-Struktur bedingt [20]. PmSs konnte keine Kohäsivbrüche hervorrufen [17,21].

Konditionierung der PEEK Oberfläche zur Steigerung der Verbundfestigkeit

Adhäsivsysteme stellen in der heutigen Zahnmedizin ein bewährtes Mittel dar, welche die Verbundfestigkeit von Kompositen an unterschiedlichen Oberflächen, wie z.B. einem Zahn oder Metallen, verbessern. Der Durchbruch der Adhäsivtechnik in der Zahnmedizin gelang erst mit der Entwicklung eines an das Kollagengeflecht eines Zahnes bindendes Adhäsivsystems und vorheriger Konditionierung des Zahnes mit Hilfe von Phosphorsäure. Dies war der wegbereitende Schritt für eine sichere und breite Anwendung [75].

Die Anwendung eines Konditionierungssystems kann auch ohne eine Oberflächenmodifikation positive Effekte auf den Haftverbund zwischen PEEK zu Befestigungs- und Verblendmaterial zur Folge haben [10,21-23]. Wenn zusätzlich zu einer Vorbehand-

lung, obgleich chemisch oder mechanisch, eine Konditionierung verwendet wurde, konnten in den überwiegenden Fällen die besten Verbundfestigkeitswerte gemessen werden [21,23,26]. Das richtungsweisende Kriterium für die Verbesserung des Verbundes ist die Zusammensetzung der Adhäsivsysteme. Konditionierungssysteme mit einem MMA-Monomer-Anteil zeigen in überdurchschnittlich vielen Studien positive Ergebnisse im Vergleich zu Konditionierungssystemen ohne MMA [22,26]. Jedoch kann die Anwesenheit von MMA-Molekülen nicht allein für die Verbesserung des Verbundes verantwortlich sein, da eine Lösung aus reinem MMA zu keinem gesteigertem Verbund führte obwohl eine Vorbehandlung mit Korund durchgeführt worden war [24]. Die Verwendung von Adhäsiven mit Phosphat-enthaltenden Monomeren führt zu keiner Haftung an PEEK [26]. Tribochemisches Korund-Strahlen konnte in Kombination mit Silan enthaltenen Adhäsiven im Gegensatz zu Metallen [14] keine ausreichende Verbundfestigkeit erreichen [18,21,26]. Eine Ausnahme bildet die Studie von Rosentritt, et al. [18], welche weit ausreichende Verbundfestigkeiten messen konnte obwohl als Adhäsivsystem einzig Silan-Moleküle aufgetragen wurden. Festzuhalten ist jedoch, dass ein dünnfließender Opaquer zusätzlich zur Anwendung kam, welcher unter Umständen die Ergebnisse positiv beeinflusste. Das Lösungsmittel der Konditionierungssysteme scheint eine weitere Schlüsselrolle einzunehmen [12], da es auf das Penetrationsverhalten des Adhäsivsystems einwirkt. Ethanol-basierte Adhäsive könnten tiefer in die Oberfläche eindringen und so eine verbesserte mechanische Retention verursachen. Dieser Effekt könnte allerdings auch negative Folgen bewirken. Durch eine tiefere Penetration könnte die Distanz zwischen Adhäsiv und Komposit zu weit werden und damit die Bildung eines Mikrospalts zwischen den Schichten hervorrufen [12]. Da es hiernach keine Verbindung zwischen beiden Komponenten gäbe, kann auch keine chemische Reaktion stattfinden und den Verbund steigern. Mit Ausnahme von Ethanol als Lösungsmittel konnten in einer weiteren Studie alle Adhäsivsysteme auf Aceton, MA-Monomer sowie Silan-Basis mit mindestens einem Derivat, Haftwerte erreichen [18]. Die außerordentlich guten Ergebnisse der Adhäsivsysteme visio.link und Exp. Signum PEEK Bond [21-23] wurden anhand der soweit bekannten Inhaltsstoffe Pentaerythrittriacylat (PETIA) als Lösungsmittel, MMA-Monomere und Dimethacrylate als funktionelle Moleküle interpretiert [5]. PETIA könnte laut der Autoren die PEEK-Oberfläche auflösen während die monofunktionalen MMA-Monomere einen quellenden Effekt bedingen. Dimethacrylate als bifunktionale Monomere ermöglichen womöglich einen chemischen

Zusammenschluss mit dem aufgebracht Kunststoff. Hierfür ist es notwendig, dass der Kunststoff ebenfalls Methacrylate enthält [5].

Auftreten von adhäsiven und kohäsiven Frakturen nach verschiedenen Konditionierungen

Generell zeigt die Auswertung der Bruchbilder, dass die Anwendung einer Konditionierung mit MA und Derivaten eine Häufung von kohäsiven Brüchen bewirkt auch ohne eine Vorbehandlung [21-23]. Die Notwendigkeit der Anwesenheit von MA-Monomeren zur Steigerung der kohäsiven Bruchrate spiegelt sich für alle Vorbehandlungen wieder [21]. Je nach Studie konnte mit einer Korund gestrahlten Oberfläche eine unterschiedliche Zunahme von kohäsiven Frakturen beobachtet werden. So erreichte visio.link in einer Studie sogar 100% kohäsive Brüche [22]. In einer anderen Studie mit gleichen Parametern jedoch nur 31% [21]. Andere Adhäsive führten nur bedingt zu kohäsiven Frakturen [18]. Der durchschnittlich höchste Prozentsatz an kohäsiven Brüchen erfolgte nach einer Vorbehandlung mit Schwefelsäure und der Anwendung eines Konditionierungssystems [17,19]. Für die Konstellation einer Oberflächenvorbehandlung mittels Korund-Strahlen und PmSs, auch mit triochemischem Siliziumdioxid haltigem Strahlgut, und zusätzlich einer Konditionierung konnten im Vergleich zu rein PmSs geätzten Versuchsreihen eine Zunahme von Kohäsivbrüchen gemessen werden [12]. Ausschließlich mit PmSs behandelte Prüfkörper ergaben ein vollständig adhäsives Bruchbild [17,18]. Eine Ausnahme bildet die Studie von Keul, et al. [21], in welcher eine Kombination, aus Adhäsivsystem und einem von zwei Kompositen, ein kohäsives Bruchverhalten von 30% erreichen konnte.

Interpretationsmöglichkeiten der Rauheit und freien Oberflächenenergie zur Prognose der Verbundfestigkeit

Ziel der Studie von Stawarczyk, et al. [9] war es den Zusammenhang zwischen Oberflächenrauheit, Benetzbarkeit der PEEK-Oberfläche und der daraus resultierenden Verbundfestigkeit mit verschiedenen Vorbehandlungen zu ermitteln. Die Hypothese war, dass die Vorbehandlung von PEEK die Oberflächenspannung herabsetzt, die Rauheit erhöht und so den Haftverbund positiv beeinflusst. Die Vorbehandlungen waren Korund-Strahlen mit 50 µm oder 110 µm Korngröße, tribochemisches Korund-Strahlen sowie 98% Schwefelsäure. Alle Vorbehandlungen zeigten einen Einfluss gegenüber

Diiodomethan mit einem deutlich herabgesetzten Kontaktwinkel. Prüfkörper welche mit 98% Schwefelsäure oder mit 50 µm Korund vorbehandelt wurden, wiesen einen weiterhin unveränderten gleich großen Kontaktwinkel gegenüber Wasser auf. Im Gegensatz dazu zeigten Prüfkörper welche mit 110 µm oder tribochemischen Strahlgut behandelt wurden auch für Wasser herabgesetzte Kontaktwinkel. Die Autoren mussten die Möglichkeit der Interpretation des Kontaktwinkels sowie der Rauheit als Indikatoren der entstehenden Verbundfestigkeit eingrenzen [100]. Sowohl der Kontaktwinkel als auch die Rauheit werden durch unterschiedliche Vorbehandlungsmethoden gesteigert bzw. reduziert [100]. Weder die Messergebnisse der Rauheit der PEEK-Oberfläche, noch die der Kontaktwinkelmessungen hatten eine ausreichende Aussagekraft um eine verlässliche Prognose über den entstehenden Verbund zu treffen [9,100]. Dennoch scheint die Rauheit ein entscheidendes Element zu sein um einen ausreichenden Verbund zu erreichen [14,18].

Die freie Oberflächenenergie von PEEK ist höher als die von Zirkonoxid [57] und geringer als die von Komposit [101]. In der Literatur werden Werte zwischen 42-48 mJ/m² für unbehandeltes PEEK angegeben [21,57,100,102]. Beeinflusst werden die Werte auch durch die Politur. Schwankungen der Werte zwischen 34-46 mJ/m² werden durch unterschiedliche Politurgrade bedingt [101]. 98% Schwefelsäure führt zu einer Steigerung der freien Oberflächenenergie [21] bis zu einer Einwirkzeit von 90 Sekunden [100]. Wird eine Einwirkzeit mit 300 Sekunden vorgenommen, sinkt die freie Oberflächenenergie auf 44 mJ/m² ab [100]. Weiterhin sind die Werte damit in einem Bereich von unbehandelten PEEK Prüfkörper aus anderen Studien. Die alleinige PmSs Behandlung zeigt keinen Einfluss auf die freie Oberflächenenergie [21]. Korund sowie Korund mit PmSs führen im Vergleich zu unbehandelten Prüfkörper zu einer signifikanten Erhöhung der freien Oberflächenenergie von PEEK [21].

2.5 Versuche und Messverfahren

Zugversuch und Scherversuch

Verbundfestigkeitsprüfungen unter Laborbedingungen bieten die Möglichkeit in konstanten Parametern erste Erkenntnisse über die Einflüsse auf den Verbund zu gewinnen [103]. Zug- und Scherversuche stellen in der Zahnmedizin die häufigsten Verfahren dar

adhäsive Verbunde zu prüfen [104]. Obwohl die klinische Aussagekraft solcher Versuche als fragwürdig zu bezeichnen ist [105], können doch auf einfache und kostengünstige Weise Materialien und Verfahren miteinander verglichen werden [106]. Ein idealer Verbundtest sollte genau, möglichst klinisch relevant und ohne große Techniksensibilität durchführbar sein [103]. Eine der größten Problemstellung für die Durchführung eines Zugversuches ist die exakte Einwirkung der Kraft, welche stetig gesteigert wird bis die Verbundfläche bricht [107,108]. Zugversuche verursachen in der Klebefuge eine der klinischen Situation ähnlicheres [105] und homogeneres [103] Spannungsfeld als Scherversuche. Die maximalen Belastungswerte liegen deutlich näher an den in der klinischen Situation zu erwartenden Werten [108]. Jedoch gestaltet es sich schwieriger, die Prüfkörper in der Prüfmaschine ohne nachteilige Spannungsverteilung auszurichten. Maßgeblich für die erfolgreiche Durchführung des Tests ist, dass die Verbundfläche die am stärksten beanspruchte Region darstellt [109]. Zugversuche können als „Makro“ oder „Mikro“ Versuche durchgeführt werden. Das Unterscheidungskriterium ist die Größe der Verbindungsstelle. Für „Makro“ Versuche werden Prüfkörper mit einer Verbundfläche zwischen 7-28 mm² verwendet [106]. Studien berichteten jedoch von heterogenen Spannungsverteilungen in der Verbundfläche. Die deutlich höheren Abweichungen führen zu irregulären Messungen und folglich zu Fehlinterpretationen der Ergebnisse [106,107]. Aus diesem Grund kam es zur Entwicklung von „Mikro“-Zugversuchen, welche eine Kontaktfläche von weniger als 2 mm² verwenden [107]. „Mikro“ Zugversuche erreichen um den Faktor 2-3 Fach höhere Verbundfestigkeiten als „Makro“-Zugversuche [106]. Die Diskrepanz der Ergebnisse zwischen den Versuchsaufbauten liegt neben der unterschiedlichen Einwirkung der Kraft auch daran, dass die Defekthäufigkeit in den kleineren Kontaktflächen niedriger ist [107]. In der vorliegenden Dissertation wurde ein „Makro“-Zugversuch durchgeführt. Der im Vergleich zu „Mikro“-Zugversuchen verringerte Verbundfestigkeitswert rechtfertigt den deutlich höheren Systemaufwand sowie den unter Umständen auftretenden Fehler bedingt durch eine gesteigerte Techniksensibilität nicht.

Wasserlagerung als künstliches Alterungsverfahren

Das Anliegen die Labortestbedingungen bestmöglich an die spätere klinische Situation anzupassen führte zur Einführung von künstlichen Alterungsverfahren [103,110]. Diese sollen den täglichen Belastungsstress in der Mundhöhle durch Essen, Trinken, Speichel-

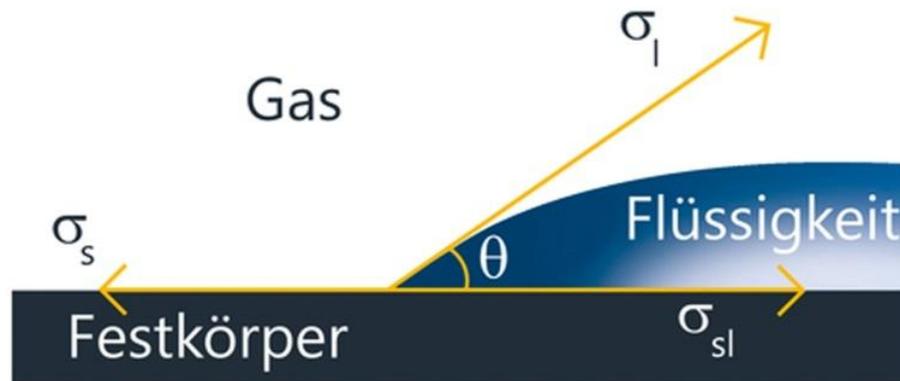
fluss, Bakterienbesiedelung und Solvolyse simulieren. Ein bekanntes Verfahren ist die Wasserlagerung in unterschiedlichen Medien [42,111]. Lagerungszeiten zwischen 24 Stunden bis zu mehreren Jahren [112,113] und Temperaturen zwischen Raumtemperatur und Mundtemperatur [114] sind publiziert. Bereits kurze Lagerungszeiten sind ausreichend um einen möglichen signifikanten Einfluss der hydrolytischen Prozesse auf die Klebefuge zu provozieren [105,115]. Die am Häufigsten verwendete Lagerungsflüssigkeit ist Wasser, durch Zugabe von Bakterien und Enzymen wie Amylase oder Esterasen kann der Versuchsaufbau der Mundflora angenähert werden. Jedoch scheint die Zugabe von Additiven keinen Einfluss auf die Haftwerte von Zugversuchen zu haben [115]. Die als „Plastifizierung“ bezeichnete Auswirkung der Wasserlagerung geschieht auf zwei Wegen. Erstens werden chemische Bindungen durch Hydrolyse abgebaut, zweitens können die mechanischen Eigenschaften der Polymer Matrix durch z.B. Quellung [116] verändert werden [117]. Kern und Lehmann [26] konnten in ihrer Studie bereits zeigen, dass ein dauerhafter wasserbeständiger Verbund zwischen PEEK und einem Verblendkunststoff möglich ist. Auch in der hier vorliegenden Dissertation war eine Lagerung in Wasser Teil des Versuchsaufbaus.

Kontaktwinkelmessung von Festkörpern

Wird eine Flüssigkeitsmenge auf eine waagerechte Prüffläche aufgetragen, können zwei maximal Zustände eintreten. Entweder die Oberfläche wird vollständig benetzt ($\theta = 0^\circ$) oder ein Tropfen bildet sich ($\theta > 90^\circ$). Das eine oder andere ist von der freien Oberflächenenergie der zwei beteiligten Stoffe zueinander abhängig. Es ist grundsätzlich möglich, dass die beteiligten Stoffe verschiedene Aggregatzustände (fest, flüssig, gasförmig) haben, da es sich in diesem Versuchsaufbau um eine Flüssigkeit handelt, welche auf einer Festkörper appliziert wird, wird im folgenden nur auf dieses Beispiel eingegangen.

Die Oberflächenspannung σ ist eine Kraft, welche durch intermolekulare Anziehungskräfte entsteht und mit der Einheit [mN/m] definiert ist. Sie kann nicht direkt gemessen werden. Die Kraft resultiert aus den polaren Dipol-Verbindungen einer Molekülgruppe, den Wasserstoffbrückenbindungen und den unpolaren Dispersionskräften (London-Kräfte) zwischen verschiedenen Molekülen. Im Inneren eines Mediums heben sich die Kräfte gegenseitig auf und sind im Mittel Null. An der Grenze zu anderen Medien kön-

nen sich die verschiedenen Kräfte nicht aufheben, sondern summieren sich zu einer nach innen ausgerichteten Kraft, welche als Grenzflächenspannung bezeichnet wird.



Anmerkung: σ_s - Festkörperoberflächenspannung σ_{sl} - Grenzflächenspannung
 σ_l - Flüssigkeitsoberflächenspannung θ - Randwinkel

Abbildung 6: Schematische Darstellung der Kräfte [118]

Abbildung 6 zeigt die unterschiedlichen Kräfte, welche zwischen Tropfen und Festkörper wirken. Die Grenzflächenspannung wird durch die folgende Gleichung in Abbildung 7 von Young [119] beschrieben und ist das Resultat aus verschiedenen Oberflächenspannungen:

$$\sigma_{sl} = \sigma_s - \sigma_l \cdot \cos \theta$$

σ_s - Festkörperoberflächenspannung σ_{sl} - Grenzflächenspannung
 σ_l - Flüssigkeitsoberflächenspannung θ - Randwinkel

Abbildung 7: Gleichung nach Young

Der Winkel θ , welcher eine Tangente zur Tropfenoberfläche bildet, wird als Kontaktwinkel bezeichnet. Die Größe des Winkels gibt einen Anhaltspunkt für das Benetzungsverhalten der beiden Stoffe zueinander. Ein Kontaktwinkel kann nur entstehen, wenn ein Unterschied der Oberflächenspannung von Flüssigkeit und Festkörper existiert. Sind sie gleich findet eine vollständige Benetzung statt und der Kontaktwinkel beträgt 0° .

Berechnung der freien Oberflächenenergie

Zur Berechnung der freien Oberflächenenergie wurde das von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble entwickelte Verfahren zu Grunde gelegt [120,121]

[121] Die Oberflächenenergie eines Festkörpers kann wie die Grenzflächenspannung nur indirekt ermittelt werden. Zur Ermittlung der Oberflächenenergie ist es notwendig den Kontaktwinkel zu bestimmen. Die Oberflächenspannung $[\sigma]$ lässt sich in einen unpolaren dispersiven $[\sigma_d]$ Anteil und einen polaren $[\sigma_p]$ Anteil aufteilen.

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p$$

Zur Bestimmung der freien Oberflächenenergie ist es notwendig die physikalischen und chemischen Eigenschaften der zwei Flüssigkeiten, darunter deren polaren und dispersiven Anteil zu kennen. Gemäß der Young [119] Gleichung (Abbildung 8) besteht ein Zusammenhang zwischen dem Kontaktwinkel $[\theta]$, der Oberflächenspannung der Flüssigkeit $[\sigma_l]$, der Grenzflächenspannung $[\sigma_{sl}]$ zwischen Flüssigkeit und Festkörper und der freien Oberflächenenergie $[\sigma_s]$ des Festkörpers. Die folgende Gleichung beschreibt diese.

$$\sigma_{sl} = \sigma_s - \sigma_l \cdot \cos \theta$$

σ_s -	Festkörperoberflächenspannung	σ_{sl} -	Grenzflächenspannung
σ_l -	Flüssigkeitsoberflächenspannung	θ -	Randwinkel

Abbildung 8: Gleichung nach Young

Fowkes [122] beschrieb die Methode den dispersiven Anteil der Festkörperoberflächenspannung $[\sigma_s^d]$ ermittelt zu können (Abbildung 9), wenn dispersiver und bei Fowkes nicht näher beschrieben nicht dispersiven Anteil der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten bekannt ist und die Grenzflächenspannung $[\sigma_{sl}]$ bestimmt worden ist.

$$\sigma_l(1 + \cos \theta) = 2(\sigma_s^d \sigma_l^d)^{\frac{1}{2}}$$

Abbildung 9: Gleichung nach Fowkes

Owens und Wendt [120] stellten die Gleichung um und bezeichneten sie als „Gleichung des geometrischen Mittel“. Sie konkretisierten den nicht dispersiven Anteil als polaren Anteil.

$$\sigma_l(1 + \cos \theta) = 2 \left(\sqrt{\sigma_s^d \sigma_l^d} + \sqrt{\sigma_s^p \sigma_l^p} \right)$$

Abbildung 10: Gleichung nach Owens und Wend

Mittels der Gleichung (Abbildung 10) kann aus dem Kontaktwinkel die gesamte Oberflächenspannung des Festkörpers als auch die polare und dispersive Anteile bestimmt werden.

2.6 Ziel der Studie

Ziel dieser Dissertation war es die Einflüsse auf die Verbundfestigkeit zu PEEK zu untersuchen.

Folgende Arbeitshypothesen wurden im Rahmen dieser Dissertation untersucht:

- H1: Die Vorbehandlung von PEEK hat keinen Einfluss auf die Verbundfestigkeit zwischen PEEK und Verblendkunststoffen.
- H2: Der Gebrauch eines Adhäsivsystems hat keinen Einfluss auf die Zugverbundwerte.
- H3: Die Wahl des Verblendkunststoffs hat keinen Einfluss auf die Zugverbundwerte.
- H4: Die Künstliche Alterung hat keinen Einfluss auf die Zugverbundfestigkeit.

Anmerkung: Die Ergebnisse dieser Studie wurden bereits unter dem Titel „PEEK surface treatment effects on tensile bond strength to veneering resins“ von den Autoren Bogna Stawarczyk, Peter Jordan, Patrick R. Schmidlin, Malgorzata Roos, Marlis Eichberger, Wolfgang Gernet und Christine Keul publiziert. Der Artikel erschien 2014 im Journal of Prosthetic Dentistry (2014; 112(5): 1278-1288).

3 Material und Methode

3.1 Material

Versuchsaufbau

Die Prüfkörpergruppen unterschieden sich im Bezug auf die Vorbehandlung, dem Adhäsivsystem, den Verblendkunststoff und die Lagerungszeit. Tabelle 1 visualisiert die Unterscheidungskriterien mit der Prüfkörperanzahl.

Tabelle 1 Versuchsaufbau

Versuchsbestandteil	Untergruppen	Prüfkörperanzahl
-		720
<i>Vorbehandlung</i>	<i>98%ige Schwefelsäure</i>	240
	<i>Peroxomonoschwefelsäure</i>	240
	-	240
<i>Adhäsivsystem</i>	<i>visio.link</i>	80
	<i>Exp. Signum PEEK Bond</i>	80
	-	80
<i>Verblendkunststoff</i>	<i>Sinfony</i>	40
	<i>VITA VM LC</i>	40
<i>Lagerungszeit</i>	<i>24 Stunden</i>	20
	<i>60 Tage</i>	20

Herstellung der Prüfkörper

Aus zwei 14 mm dicken PEEK-Disks (Dentokeep; nt-trading, Karlsruhe, Deutschland, LOT 11DK14001) wurde zunächst mit einer diamantenen Trennscheibe (918PB.104.220; Brasseler, Lemgo, Deutschland) mit einem Durchmesser von 4 cm, eine 6 mm dicke Platte abgeschnitten. Das PEEK-Werkstück wurde in kurzen Abständen in Wasser getaucht und die Umdrehungszahl der Trennscheibe auf 10.000 UpM begrenzt, um möglichen Verformungen und strukturellen Schäden des thermoplastischen PEEKs entgegenzuwirken. Daraufhin wurde die PEEK-Platte von 6 mm Dicke, der Länge nach in drei gleich große Stücke mit ungefähr 4 mm Breite getrennt und schließlich in gleich große Quader (L x B x H: ca. 6 mm x 6 mm x 4 mm) zersägt.

Die Prüffläche des PEEKs wurde mit einem Grafitstift grau gefärbt, damit das vollständige Entfernen des Acrylkunststoffs auf der PEEK Oberfläche nach der anschließenden Politur kontrolliert werden konnte.

Die PEEK-Quader wurden in einer Gummimuffel (Scandiform; Scan-Dia Hans P. Tempelmann, Hagen, Deutschland) mit der späteren Prüffläche nach unten, mittig platziert und in dem kalthärtendem, orangefarbenen Acrylkunststoff SCANDIQUICK (Scan-Dia Hans P. Tempelmann) eingebettet. Nach der sechsminütigen Aushärtungsphase wurden die Prüfkörper eingebettet und in einem Trimmer (Wassermann HSS88; Wassermann Dental, Hamburg, Deutschland) vorgeschliffen. Abbildung 11-A zeigt den fertigen Prüfkörper Rohling mit eingebettetem PEEK-Block.

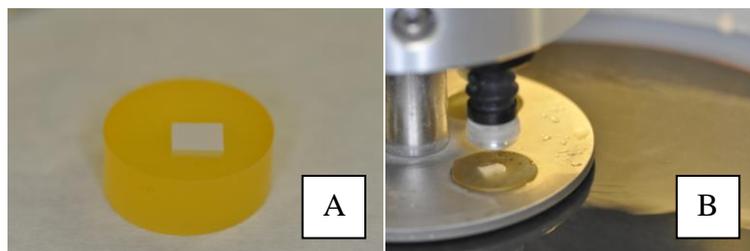


Abbildung 11: Prüfkörperrohling nach der Behandlung mit einem Trimmer und Politur

Die Oberflächenbehandlung der Prüffläche bestand aus einer standardisierten, automatischen Politur (Struers Tegramin-20; STRUERS, Willich, Deutschland) mit einer Folge von SiC-Schleifpapier (ScanDia; Hans P. Tempelmann). Die Parameter des Politurpro-

tokolls können der Tabelle 2 entnommen werden. In Abbildung 11-B ist ein eingespannter Prüfkörper in der Poliermaschine zu sehen.

Nach der ersten Politur für 40 Sekunden wurde der Prüfkörper untersucht, ob die komplette Prüffläche von Acrylkunststoff befreit worden war. Im Falle einer unzureichenden Entfernung, wurde erneut 20 Sekunden poliert.

Tabelle 2 Polierprotokoll der Prüfkörper nachdem Einbetten in Acrylkunststoff

Reihenfolge	Sic-Schleifpapier Körnung	Druck (N)	Sekunden (s)
1.	500	25	40-60
2.	1.200	25	40
3.	2.400	25	40

Oberflächenmodifikation

Vor dem Vorbehandeln mittels Säuren wurden die Prüfkörper in einem mit destilliertem Wasser gefüllten Ultraschallbad (Transistor/Ultrasonic T-14; L&R Manufacturing Company, Kearny, USA) für zehn Minuten gereinigt und anschließend mit Druckluft getrocknet.

Die Prüfkörper wurden entsprechend ihrer Einteilung der Gruppen ($n = 240$) mit 98% Schwefelsäure oder mit PmSs geätzt oder ohne Vorbehandlung belassen. Die jeweiligen Ätzzeiten sind in Tabelle 3 aufgeführt. Zur Herstellung der PmSs wurden zehn Teile 98% Schwefelsäure mit drei Teilen 30% Wasserstoffperoxid gemischt.

In den Experimentalgruppen wurden auf die Prüfflächen 100 μ l Säure (je nach Gruppe 98% Schwefelsäure oder PmSs) mit Hilfe einer Pippetierspritze (Micropipette; Eppendorf research, Hamburg, Deutschland) aufgetragen und die Einwirkzeit wurde mittels Stoppuhr abgenommen. Nach Ablauf der Zeit wurde der Prüfkörper senkrecht zum Boden gehalten und sorgfältig 30 Sekunden lang mit destilliertem Wasser gereinigt. Hierbei betrug die Wassermenge 60 ml in 30 Sekunden. Es wurde darauf geachtet, dass die Säure nur aus einer Richtung entfernt wurde um mögliche Veränderungen an der

Oberflächenstruktur des PEEKs durch fehlerhaftes Verhalten wie z.B. das Berühren der Oberfläche, zu verhindern. Nach dem Reinigen wurde der Prüfkörper mit Druckluft zehn Sekunden getrocknet. Abbildung 12-A zeigt das Auftragen von 98% Schwefelsäure auf den Prüfkörper. Abbildung 12-B zeigt das Abwaschen der Säure. Abbildung 12-C zeigt einen fertigen Prüfkörper nachdem er geätzt wurde. Zu erkennen ist das Ätzmuster der Säure, das nach links oben (Kreis) verläuft, nachdem die Säure mit Wasser von dem Prüfkörper abgewaschen worden ist.

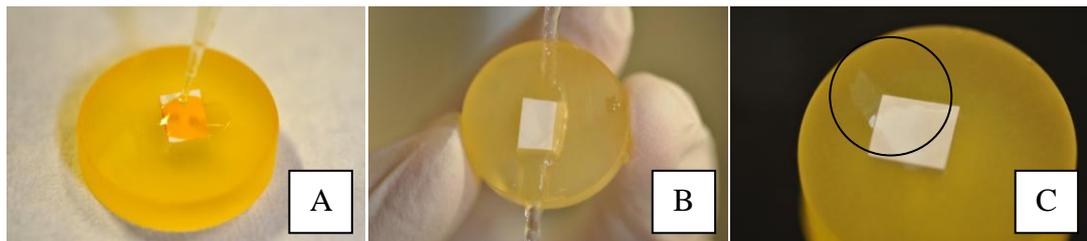


Abbildung 12: Auftragen und Abwaschen der Säure und Ätzmuster des Prüfkörper danach

Die Prüfkörper der Kontrollgruppe, ohne Säurebehandlung, wurden ausschließlich im Ultraschallbad gereinigt und getrocknet.

Tabelle 3 Chemische Eigenschaften der verwendeten Säure und ihre Einwirkzeiten

Säure	Chemische Formel	pKs-Wert	CAS-Nummer	Ätzzeit in Sekunden (s)
98% Schwefelsäure	H_2SO_4 $H-\overset{\ominus}{O}-\overset{\overset{\ominus}{O}}{\parallel}{S}-\overset{\ominus}{O}-H$	-3,0 (H_2SO_4) 1,9 (HSO_4^-)	7664-93-9	60
Peroxomonoschwefelsäure	H_2SO_5 $HO-\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}-O-OH$	9,4	7722-86-3	30

Konditionierungssysteme

Die Prüfkörper wurden entsprechend ihrer Gruppen ($n = 80$) mit einem von drei Verfahren weiterbehandelt. Gruppe 1 wurde ohne Adhäsiv behandelt. Gruppe 2 wurde mit visio.link (Bredent, Senden, Deutschland) behandelt und Gruppe 3 mit Signum PEEK Bond, einem experimentellen Adhäsiv aus dem Hause Kulzer (Kulzer, Hanau, Deutschland). Die Anwendungsschritte sowie Inhaltsstoffe laut Hersteller sind in Tabelle 4 aufgeführt. Zum Auftragen des Adhäsivsystems kamen Mikrobrushs (Orbibrush; Orbis, Münster, Deutschland) zur Anwendung. Abbildung 13 zeigt das Auftragen des Adhäsivsystems auf den Prüfkörper. Die Polymerisation erfolgte in einem Lichtofen (Bre.Lux Power Unit; Bredent) für 90 Sekunden im Falle von visio.link und für 10 Sekunden für Exp. Signum PEEK Bond I+II (HiLite Power; Kulzer).



Abbildung 13: Applikation des Konditionierungssystems mit einem Mikrobrush

Tabelle 4 Adhäsivsysteme

Gruppen-einteilung	Adhäsiv	Inhaltsstoffe	Anwendungsschritte gemäß des Herstellers	LOT
Gruppe 1	Ohne	-	-	-
Gruppe 2	visio.link	MMA, PETIA, Hydrochinonmonomethylether, Diphenyl (2,4,6,- trimethylbenzoyl)phosphinoxide; Hydrochinonmonomethylether; Initiator der Photopolymerisation [123]	1. Auftragen des Adhäsiv	114784
Gruppe 3	Signum PEEK Bond I+II (experimentelles)	Bond I: Bifunctionale Moleküle aufgebaut aus Phosphorsäureester und Thiol	1. Bond I: Auftragen 2. 10 Sekunden verdampfen lassen	010121 010110

	<i>Adhäsiv)</i>	<i>Zusammensetzungen</i> <i>Bond II:</i> <i>MMA, PMMA, Initiator der Photo-</i> <i>polymerisation</i>	<i>3. Bond II: Auftragen</i>	
<i>MMA: Methylmethacrylate; PETIA: Pentaerythritol Triacrylat,</i>				

Verblendkunststoff

Anschließend wurden Verblendkunststoffe, entweder Sinfony (3M) oder VITA VM LC (VITA Zahnfabrik H. Rauter, Bad Säckingen, Deutschland) auf die Prüfkörper appliziert. In Tabelle 5 sind die Inhaltsstoffe der beiden Komposite aufgeführt. Der Verblendkunststoff wurde in einen Acrylglaszylinder (SD Mechatronik, Feldkirchen-Westerham, Deutschland) mit einem Innendurchmesser von 2,9 mm und eine Außendurchmesser von 5,2 mm gefüllt. Der Zylinder wurde senkrecht, ohne seitliches Verschieben, auf der Prüffläche angebracht. Abbildung 14-A zeigt das manuelle Applizieren des gefüllten Acrylglaszylinders. Abbildung 14-B zeigt den fertigen Prüfkörper.

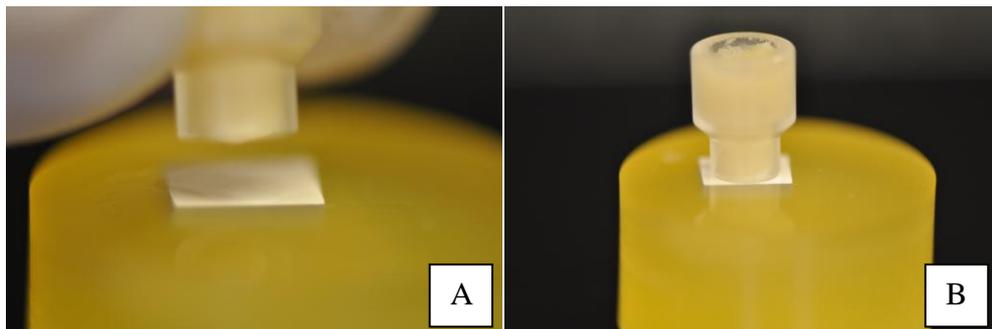


Abbildung 14: Applikation des Acrylglaszylinders und fertiger Prüfkörper

Danach erfolgte die Aushärtung durch zweimalige Lichthärtung für jeweils 360 Sekunden im Lichtofen (Bre.Lux Power Unit). Laut Hersteller beträgt die Lichtenergie bei diesem Ofen zwischen 190-220 mW/cm². Sinfony ist ein Feinstpartikelhybridkomposit, bestehend aus dem Makrofüller 40 Gew.% (Strontium-Aluminium-Borosilikatglas mit mittleren Partikeldurchmessern von 0,5-0,7 µm) sowie dem Mikrofüller 5 Gew.% (Siliziumdioxid) und GIZ 5 Gew.% [124]. VITA VM LC ist ein Mikropartikelkomposit und hat einen anorganischen Füllstoffgehalt von 41-52 Gew.% [125].

Tabelle 5 Verblendkunststoff

Verblendmaterial	Hersteller	Inhaltsstoffe	LOT
<i>Sinfony</i>	<i>3M</i>	<i>Silan behandeltes Glaspulver, Diurethan-dimethacrylat, Dicyclopentyl-dimethylen-diacrylat, Dimethacrylat, Silan behandeltes Siliziumdioxid, Glasionomer Füllstoffe, HEMA</i>	<i>476735 412492</i>
<i>VITA VM LC</i>	<i>VITA Zahnfabrik H.Rauter</i>	<i>7,7,9-Trimethyl-4; 13-Dioxo-3,14-Dioxa-5; 12-Diaza-Hexadecan-1; 16-Dioldimethacrylat (Isomerenmischung); TEGDMA; Bis-GMA; 2-Dimethylaminoethyl-methacrylat</i>	<i>33941 33621</i>
<i>Bis-GMA: Bisphenol-A-Diglycidylmethacrylat; HEMA: 2-Hydroxyethylmethacrylat; TEGDMA: Triethylenglycoldimethacrylat,</i>			

Künstliche Alterung

Die Prüfkörper einer Gruppe wurden in einem wasserdichten Gefäß, getrennt voneinander, vollständig bedeckt von destilliertem Wasser gelagert. Die Prüfkörper wurden in zwei weitere Gruppen (n = 360) unterteilt. Die Lagerungszeit betrug entweder 24 Stunden oder 60 Tage. Die Lagerung fand in einem 37° C warmen Brutschrank (Hera cell 150; Kulzer) statt. Vor dem Zugversuch wurden die Prüfkörper, in destilliertem Wasser, je 15 Minuten bei Raumtemperatur (21° C) gelagert.

3.2 Versuche

Zugverbundfestigkeitsversuch

Nach der Wasserlagerung wurden die Prüfkörper in einer Universalprüfmaschine (Zwick/Roell RetroLine; Zwick, Ulm, Deutschland) eingespannt. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 5 mm/min. Abbildung 15 stellt den Aufbau der Zugvorrichtung dar.

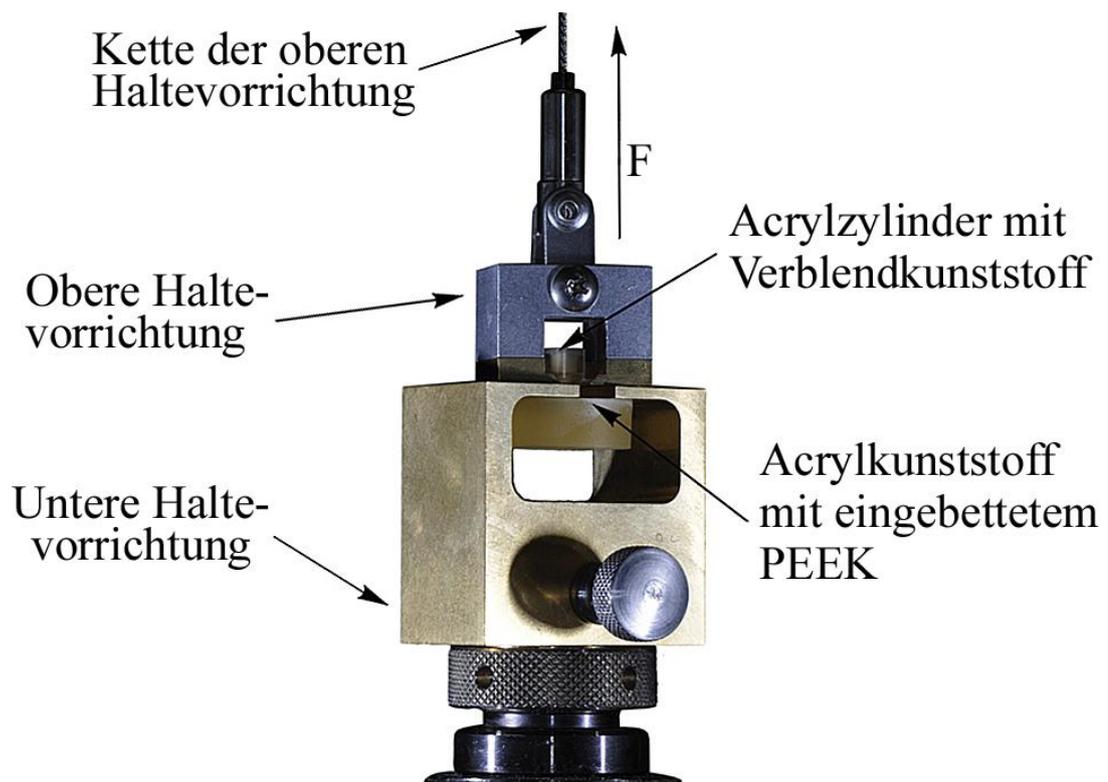


Abbildung 15: Aufbau der Zugvorrichtung

Die angesetzte Kraft F [N] wurde kontinuierlich gesteigert bis der Verbund brach. Die absolute Haftkraft wurde gemessen und die Verbundfestigkeit in Relation zur Haftfläche [mm^2] berechnet. Abbildung 16 zeigt die Gleichung für die Berechnung der mechanischen Spannung.

$$\frac{N}{\text{mm}^2} = \text{MPa}$$

Abbildung 16: Gleichung für die Berechnung von Pascal

Rauheitsmessung

Hierfür wurden weitere 30 Prüfkörper hergestellt, welche die gleiche Vorbehandlung durchliefen wie in Kapitel „2.1 Material“ beschrieben. Um eine ungenaue Messung und Überlagerungen der Messstrecken zu vermeiden, wurden deutlich größere PEEK-Böcke gewählt (ca. 15mm x 15mm x 4mm).

Die Prüfkörper wurden in drei Gruppen ($n = 10$) eingeteilt und mit den verschiedenen Vorbehandlungen bearbeitet. Es folgte die Messung der Oberflächenrauheit mittels eines Profilometers (MarSurf M400+SD26; Mahr, Göttingen, Deutschland). Drei horizontale und drei vertikale Messungen wurden pro Prüfkörper durchgeführt und der arithmetische Mittenrauwert (R_a) notiert. Abbildung 17 zeigt einen Prüfkörper in einer Messprüfung.

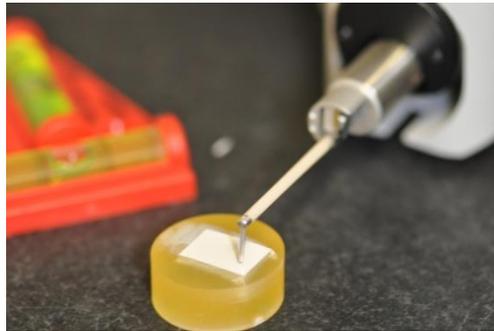


Abbildung 17: Rauheitsmessung eines Prüfkörper

Die angesetzte Kraft betrug 0,7 mN, die Diamantenspitze des Messkörpers hatte eine Größe von 2 μm und die Messstrecke betrug 6,0 mm. Abbildung 18 zeigt einen typischen Verlauf eines Messzyklus.

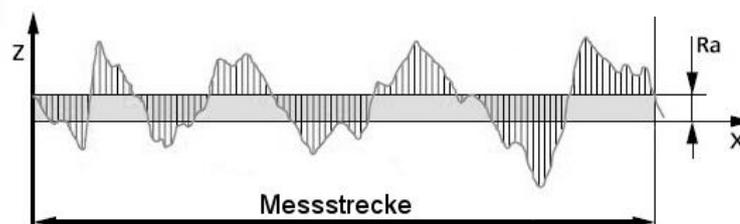


Abbildung 18: Berechnung des Mittenrauwertes

Kontaktwinkelmessung

Zur Bestimmung des Kontaktwinkels wurde ein optisches Verfahren verwendet. Mittels eines Goniometers (Easy-Drop; Krüss, Hamburg, Deutschland) wurde der für die Messung der freien Oberflächenenergie nötige Kontaktwinkel bestimmt. Abbildung 19 zeigt einen Prüfkörper in der Messapparatur.

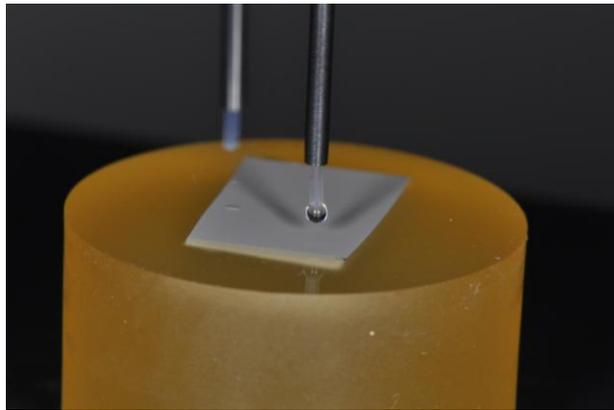


Abbildung 19: Aufbringen der Flüssigkeit

Zur Messung des Kontaktwinkels wurden jeweils drei Tropfen destilliertes Wasser und drei Tropfen Diiodo-methane (Diiodomethane; Sigma-Aldrich Chemie (Merck), St. Louis, USA) separat auf die Prüfkörper aufgebracht. Aufgrund seiner vorwiegend unpolaren Eigenschaften und dem geringeren Spreitverhalten gegenüber Festkörpern, dient Diiodomethan als Referenzflüssigkeit bei Kontaktwinkelmessungen [126].

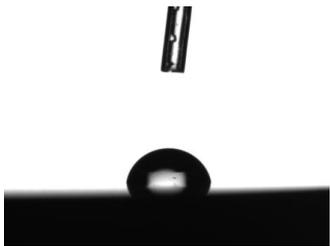
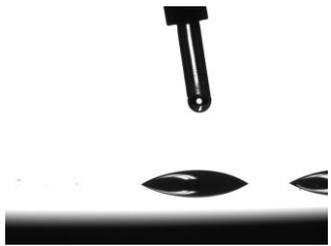
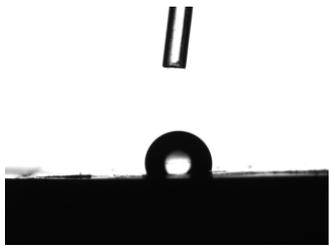
Als Verfahren wurde eine statische Kontaktwinkelmessung durchgeführt. Um den zeitabhängigen Einfluss gegenüber Sedimentation, Verdunstung und chemischer Veränderung der Flüssigkeit auszuschließen, wurde bei der Auswertung auf eine genormte Arbeitsweise geachtet. Nach Absetzen des Tropfens auf die Flüssigkeit (Diiodo-methan 5 μl und destilliertes Wasser 10 μl) wurde ein Standbild mit einer Digitalkamera (Krüss Kamera; Krüss) nach fünf Sekunden erstellt und anhand dieses Bildes der Kontaktwinkel mit der Software (Easy Drop DSA4; Krüss) auf Grundlage der Ström-Datenbank bestimmt.

Es wurden zwei verschiedene Vermessungsmethoden angewandt. Dies war nötig, da der Kontaktwinkel bei Diiodo-methan weniger als 20° betrug. Für Winkel kleiner 20° wird empfohlen die Kreismethode zur Bestimmung des Kontaktwinkels anzuwenden, da nur

so eine reproduzierbare Winkelmessung durchführbar ist. Hierbei errechnet der Computer aus der Tropfenform zuerst einen kompletten Kreis und schlägt dann eine Tangente zu diesem Kreis an der Basislinie. Für destilliertes Wasser wurde die Tangentenmethode, welche an drei Phasenpunkten anliegt, angewendet und die Berechnung einer Kreisbahn entfiel. Anschließend wurde der Mittelwert aus den drei Kontaktwinkeln pro Prüfkörper errechnet und als Ergebnis festgehalten.

Tabelle 6 zeigt die nach dem Absetzen der Flüssigkeit auf der Prüfkörperoberfläche aufgenommenen Bilder.

Tabelle 6 Tropfenbildung nach unterschiedlicher Vorbehandlung

Vorbehandlung	Aufgetragenes Material	
	Destilliertes Wasser	Diiodo-methane
<i>Ohne Vorbehandlung</i>		
<i>98% Schwefelsäure</i>		
<i>PmSs</i>		

3.3 Methode

Berechnung der freien Oberflächenenergie

Zur Berechnung der freien Oberflächenenergie wurde das von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble entwickelte Verfahren zu Grunde gelegt [120,121]

Die in Kapitel 3.2 Material „Kontaktwinkelmessung“ optisch erfassten Kontaktwinkel wurden zur Bestimmung der freien Oberflächenenergie angewandt.

In Abbildung 20 ist die Gleichung dargestellt mit welcher die Bestimmung der freien Oberflächenenergie des Festkörpers errechnet werden kann.

$$\sigma_l(1 + \cos \theta) = 2 \left(\sqrt{\sigma_s^d \sigma_l^d} + \sqrt{\sigma_s^p \sigma_l^p} \right)$$

Abbildung 20: Gleichung nach Owens und Wendt

Die Ström-Datenbank diene als Grundlage für die Bestimmung des dispersiven und polaren Anteil der Flüssigkeiten.

Berechnung der Mittenrauwerte verschiedener Vorbehandlungen

Es wurde aus den drei horizontalen [R_{ah}] und vertikalen [R_{av}] Mittenrauwerten jeweils ein Mittelwert gebildet. Zuletzt wurde aus diesen beiden Mittelwerten ein für die Vorbehandlung entsprechender dritter Mittenrauwert [R_{ag}] Mittelwert errechnet. Abbildung 21 zeigt die Berechnung der Rauheitswerte:

$$[(R_{ah} + R_{ah} + R_{ah}):3 + (R_{av} + R_{av} + R_{av}):3]:2 = R_{ag} \quad [\mu\text{m}]$$

Abbildung 21: Gleichung für die Berechnung des Mittenrauwertes

Bruchbildanalyse

Nach dem Zugversuch und der Trennung der Klebeverbindungen wurden die Bruchbilder visuell überprüft. Vier unterschiedliche Fehlertypen konnten auftreten. Adhäsivbruch: Die vollständige Ablösung des Verblendkunststoffes bzw. Konditionierungssystems von der PEEK Oberfläche dargestellt in Abbildung 22-A. Kohäsivbruch

PEEK: Fraktur innerhalb des PEEK Kunststoff und Verbleib von PEEK Material auf dem Verblendkunststoff (Abbildung 22-B). Kohäsivbruch Verblendkunststoff: Fraktur innerhalb des Verblendkunststoffes und Verbleib von Verblendkunststoff auf der PEEK Oberfläche (Abbildung 22-C). Mischungen aus beiden Kohäsivbrüchen: Mit Verbleib von beiden Material auf der Gegenseite.

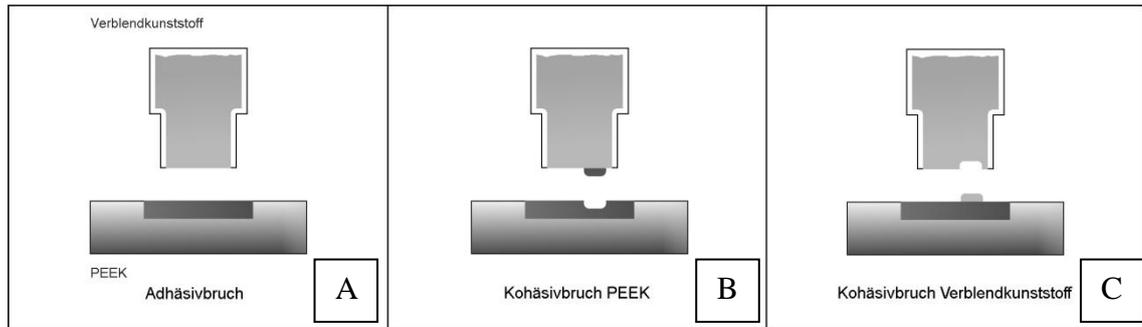


Abbildung 22: Frakturtypen der Bruchbildanalyse

Poweranalyse zur Ermittlung der Stichprobengröße

Vor Beginn der Hauptstudie wurde zunächst im Rahmen einer Poweranalyse die Trennschärfe der Versuchsreihe (nQuery Advisor v6.04.10; Statistical Solutions) analysiert. Diese Analyse diente in erster Linie der Ermittlung der optimalen Stichprobengröße für das Experiment. Bei der Trennschärfe handelt es sich um die Wahrscheinlichkeit, mit welcher ein Signifikanztest zugunsten einer spezifischen Alternativhypothese entscheidet, sofern diese auch gilt. Die Trennschärfe spiegelt somit die Sensitivität eines Experimentes wieder, einen tatsächlich vorliegenden Effekt auch kenntlich machen zu können und hängt positiv von der Effektdifferenz zwischen den Gruppen, dem Stichprobenumfang und dem Signifikanzniveau ab [127]. In diesem Fall wurde die Poweranalyse mit sieben PEEK-Prüfkörper durchgeführt. Die Prüfkörper hatten dabei folgende Eigenschaften: Vorbehandlung mit PmSs, Bonding mit Exp. Signum PEEK Bond als Adhäsiv-System und dem Verblendmaterial VITA VM LC (Mittelwert: $15 \pm 4,7$ MPa). Explizit konnte so gezeigt werden, dass bei einer Stichprobengröße von 20 je Gruppe, ein durch Alterung verursachter Mittelwertunterschied von 28% mit 98% Wahrscheinlichkeit aufgedeckt wird. Für dieses Ergebnis wurde sowohl eine durchschnittliche Standardabweichung von 2,6 MPa als auch ein zweiseitiges nach Bonferroni korrigierten Signifikanzniveau von $\alpha = 0,005$ (Zwei-Gruppen t-Test) zu Grunde gelegt. An die-

ser Stelle sei noch angemerkt, dass durch Anwendung der Bonferroni-Korrektur, welche den durch multiples Testen verursachten Fehler reduziert, eine sehr konservative Methode gewählt wurde [128]. So teilt man bei der Bonferroni-Korrektur den Gesamtfehler durch die Anzahl der durchgeführten Tests [129].

Statistische Auswertung der Daten

Die gemessenen Daten wurden einer Normalverteilungsprüfung unter Rückgriff auf den Kolmogorov-Smirnov Test sowie den Shapiro-Wilk Test unterzogen. Daraufhin erfolgte die Berechnung der deskriptiven Statistik (Mittelwerte, Standardabweichungen und 95%-Konfidenzintervalle), welche einen ersten Überblick über das gewonnene Datenmaterial ermöglichte. Für die Überprüfung von signifikanten Gruppenunterschieden wurden ein- bzw. mehrfaktorielle (hier: vier Faktoren) Varianzanalysen (ANOVAs) durchgeführt. Zur Kenntlichmachung der Unterschiede zwischen den einzelnen Faktorstufen kamen Post-Hoc-Tests nach Scheffé zur Anwendung. Des Weiteren wurden die relativen Häufigkeiten der Bruchtypen zusammen mit den dazugehörigen 95%-Konfidenzintervallen berechnet. Mittels des zur Auswertung qualitativer Merkmale geeigneten Chi-Quadrat-Tests konnten Abweichungen zwischen den verschiedenen Bruchtypen für die unterschiedlichen Gruppen aufgezeigt werden. Für jegliche Analysen wurde auf die Software SPSS (Version 20, IBM) zurückgegriffen und ein Signifikanzniveau von $\alpha = 0,05$ angesetzt.

4 Ergebnisse

4.1 Oberflächenenergie und Oberflächenrauheit

Zunächst konnte die Normalverteilungsannahme sowohl für die erhobenen Daten der Oberflächenenergie als auch für die der Oberflächenrauheit bestätigt werden. Die mit 98% Schwefelsäure behandelten Prüfstücke wiesen sowohl bei der Oberflächenenergie ($p = 0,012$) als auch bei der Oberflächenrauheit ($p = 0,022$) signifikant höhere Werte auf als jene, welche vorab einer PmSs-Behandlung unterzogen worden waren. Auch gegenüber den Prüfkörpern ohne Vorbehandlung (Kontrollgruppe) manifestierten sich bei der Gruppe der mit 98% Schwefelsäure behandelten PEEK-Prüfkörper höhere Werte. Signifikant waren diese jedoch nur für die Oberflächenrauheit ($p = 0,001$). Im Falle der Oberflächenenergie war die Kontrollgruppe weder signifikant verschieden zu den hochkonzentrierten 98 % Schwefelsäureprüfkörpern ($p = 0,362$), noch zu denen, die vorab mit PmSs ($p = 0,225$) geätzt worden waren. Eine Übersicht der Mittelwerte, Standardabweichungen sowie der 95%-Konfidenzintervalle lässt sich Tabelle 7 entnehmen.

Tabelle 7 Freie Oberflächenenergie und Rauheit der PEEK Oberfläche nach unterschiedlichen Vorbehandlungen

Vorbehandlung	Freie Oberflächenenergie [mN/m ²]		Oberflächenrauheit [μm]	
	MW (SA)	95% KI	MW (SA)	95% KI
98% Schwefelsäure	50,1 (3,8) ^b	(47,2; 52,9)	0,036 (0,004) ^b	(0,032; 0,039)
PmSs	46,4 (1,2) ^a	(45,3; 47,3)	0,032 (0,003) ^a	(0,029; 0,035)
-	48,4 (1,9) ^{ab}	(46,9; 49,8)	0,031 (0,003) ^a	(0,027; 0,033)

Anmerkung: Die hochgestellten Buchstaben, zeigen die unterschiedlichen Signifikanzen alphabetisch nach aussteigenden Werten zu einander. Freie Oberflächenenergie und Oberflächenrauheit sind getrennt voneinander bewertet. MW = Mittelwert, SA = Standardabweichung, KI = Konfidenzintervall

Abbildung 23 stellt die elektromikroskopischen Bilder der PEEK-Prüfkörper, aufgliedert nach den drei unterschiedlichen Vorbehandlungsmethoden, dar. Das unbehandelte PEEK (Abbildung 23-A) weist eine glatte und homogene Oberflächenstruktur auf. Durch Ätzung mit 98% Schwefelsäure bilden sich runde Hohlräume aus (Abbil-

derung 23-B). Eine PmSs-Behandlung des PEEKs bewirkt hingegen ungleichmäßige Veränderung der Oberflächenstruktur (Abbildung 23-C).

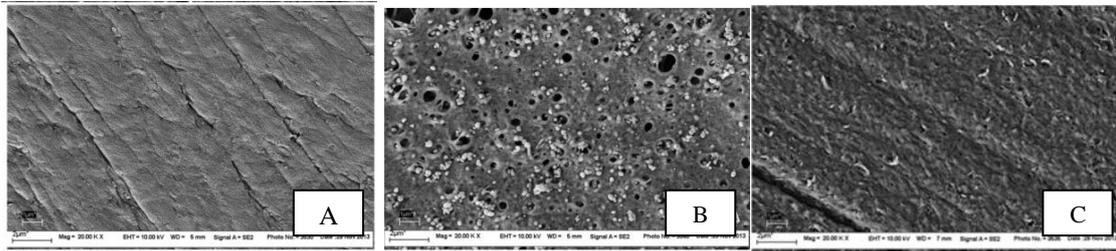


Abbildung 23: Veränderungen der PEEK-Oberflächenstruktur durch verschiedene Vorbehandlungsmethoden (Balken entspricht $2\mu\text{m}$)

4.2 Zugverbundfestigkeit

Hinsichtlich der Zugverbundfestigkeitsanalyse soll zunächst angemerkt werden, dass zehn der 36 Untersuchungsgruppen keiner Normalverteilung genügten (zur genauen Identifikation siehe Tabelle 8). Da sich die ANOVA jedoch robust gegenüber der Verletzung der Normalverteilungsannahme erweist, insbesondere wenn die einzelnen Prüfkörperanzahl der verschiedenen Gruppen annähernd gleich groß und größer 12 sind [130], kann die Abweichung von der Normalverteilung in diesem Fall ($n = 20$ pro Gruppe) vernachlässigt werden. Der Interaktionseffekt der 4-faktoriellen ANOVA (Vorbehandlung \times Adhäsivsystem \times Verblendkunststoff \times Alterung) erwies sich als nicht statistisch signifikant ($p = 0,046$) auf dem nach Bonferroni korrigierten Signifikanzlevel von $\alpha = 0,003$. Die meisten der 3- und auch 2-faktoriellen Interaktionen waren hingegen signifikant ($p < 0,001$). Entsprechend sollen nachfolgend die Interaktionen der verschiedenen unabhängigen Variablen gesplittet und dann einzeln betrachtet werden.

Tabelle 8 Mittelwerte und Standardabweichungen der Verbundfestigkeit

Vorbehandlung	Adhäsivsystem	Verblendkunststoff	24 Std. bei 37°C in destilliertem Wasser		60 Tage bei 37°C in destilliertem Wasser	
			MW (SA)	95% KI	MW (SA)	95% KI
98% Schwefelsäure	visio.link	Sinfony	23,2 ^b (4,3)	(21,1; 25,3)	21,3 ^b (5,0)	(18,9; 23,7)
	Exp. Signum PEEK Bond	Sinfony	21,3 ^b (7,0)	(17,9; 24,6)	25,3 ^c (3,8)	(23,4; 27,2)
	-	Sinfony	7,4 ^a (7,6)	(3,7; 11,0) ^{Nn}	9,9 ^a (5,7)	(7,0; 12,6)
Peroxomono-schwefelsäure	visio.link	Sinfony	19,0 ^b (6,9)	(15,6; 22,3)	21,6 ^b (5,6)	(18,8; 24,3)
	Exp. Signum PEEK Bond	Sinfony	24,5 ^b (7,7)	(20,5; 27,9)	25,3 ^c (3,8)	(21,5; 30,6)
	-	Sinfony	3,2 ^a (7,3)	(0; 6,6) ^{Nn}	14,1 ^a (9,9)	(9,3; 18,8)
-	visio.link	Sinfony	23,4 ^b (4,5)	(21,1; 25,5)	23,2 ^b (7,2)	(19,7; 26,7)
	Exp. Signum PEEK Bond	Sinfony	21,1 ^b (6,1)	(18,1; 24,0) ^{Nn}	31,0 ^c (6,4)	(27,8; 34,0)
	-	Sinfony	3,7 ^a (4,7)	(1,4; 5,9) ^{Nn}	1,3 ^a (3,8)	(0; 3,1) ^{Nn}
98% Schwefelsäure	visio.link	VITA VM LC	19,5 ^b (5,1)	(17,0; 22,0)	15,1 ^b (4,0)	(13,1; 17,0)
	Exp. Signum PEEK Bond	VITA VM LC	18,0 ^b (6,6)	(14,7; 21,1)	25,6 ^c (4,1)	(23,5; 27,6)
	-	VITA VM LC	0,1 ^a (0,2)	(0; 0,2) ^{Nn}	0,2 ^a (0,6)	(0; 0,5) ^{Nn}
Peroxomono-schwefelsäure	visio.link	VITA VM LC	13,6 ^b (4,6)	(11,3; 15,8)	17,5 ^b (4,0)	(14,9; 20,5)
	Exp. Signum PEEK Bond	VITA VM LC	16,7 ^b (7,1)	(13,2; 20,0)	12,6 ^b (9,6)	(8,0; 17,2)
	-	VITA VM LC	0,1 ^a (0,5)	(0; 0,4) ^{Nn}	0 ^a (0)	(0; 0)
-	visio.link	VITA VM LC	13,2 ^b (4,9)	(10,8; 15,6)	16,2 ^b (6,2)	(13,2; 19,1)
	Exp. Signum PEEK Bond	VITA VM LC	13,1 ^b (5,3)	(10,5; 15,7)	23,7 ^b (4,6)	(21,4; 25,9)
	-	VITA VM LC	0,7 ^a (1,6)	(0; 1,5) ^{Nn}	0 ^a (0,1)	(0; 0,1) ^{Nn}

Anmerkung: ^{Nn} = Nicht normal verteilt. Die hochgestellten Buchstaben, zeigen die unterschiedlichen Signifikanzen alphabetisch nach aufsteigenden Werten zu einander. Es wurde jeweils eine Vorbehandlung, eine Lagerungszeit und ein Verblendkunststoff zu einander verglichen. MW = Mittelwert, SA = Standardabweichung, KI = Konfidenzintervall

Ein Ergebnisüberblick der Mittelwerte sowie der Standardabweichungen lässt sich den Balkendiagrammen in Abbildung 24 entnehmen.

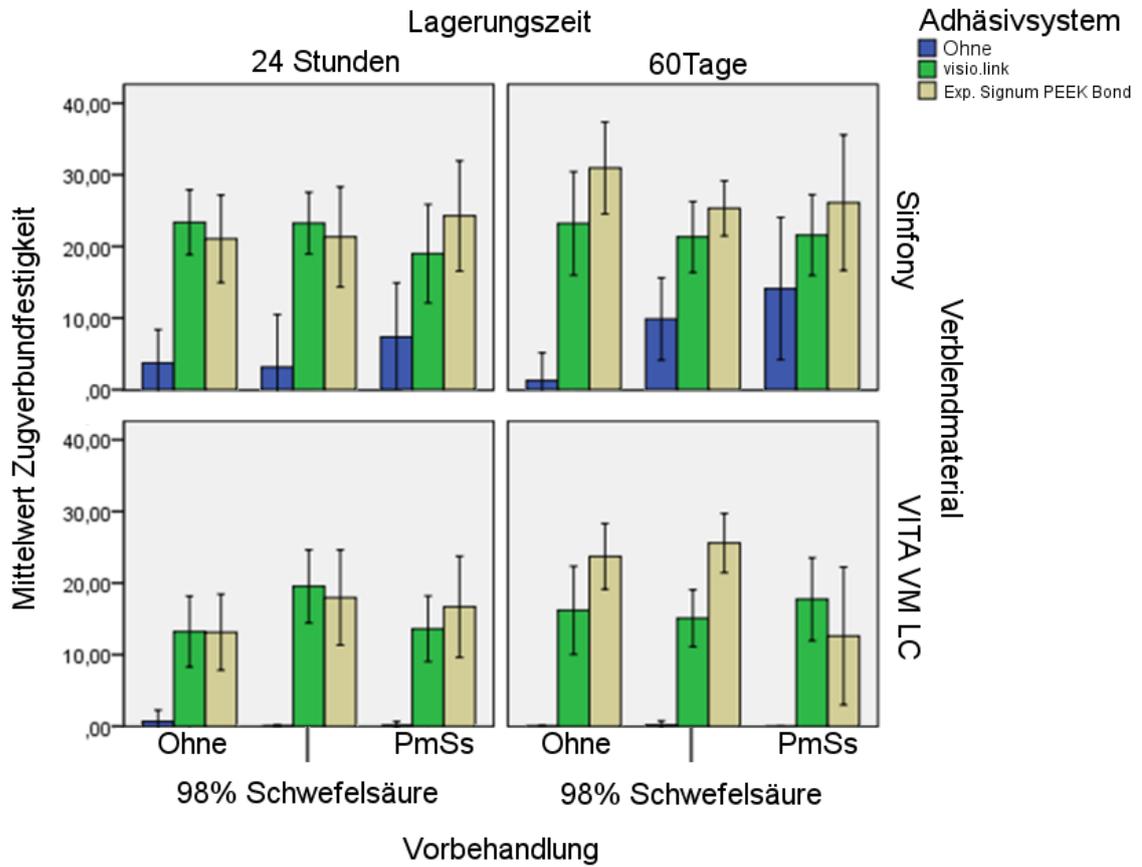


Abbildung 24: Balkendiagramm der Ergebnisse mit Mittelwerten und Standardabweichung

Einfluss der Vorbehandlungsmethode

Hinsichtlich der drei verschiedenen Vorbehandlungsmethoden (mit 98% Schwefelsäure, mit PmSs oder ohne) konnten die folgenden signifikanten Unterschiede in der Zugverbundfestigkeit festgestellt werden. Ohne Adhäsivsystem führte die Vorbehandlung sowohl mit 98% Schwefelsäure, als auch mit PmSs, jedoch lediglich bei der Verwendung des Verblendmaterials Sinfony und einer Einwirkzeit von 60 Tagen zu einer höheren Zugverbundfestigkeit als ohne Vorbehandlung. Bei dem Adhäsivsystem visio.link gab es nur bei kurzer Einwirkzeit (24 Stunden) beider Verblendmaterialien signifikante Unterschiede. Mit Sinfony zeigte sich die Zugverbundfestigkeit nach Ätzung mit PmSs signifikant kleiner als ohne Vorbehandlung. Kam VITA VM LC zum Einsatz, zeigte sich eine Überlegenheit der 98% Schwefelsäure sowohl gegenüber keiner Vorbehandlung als auch einer mit PmSs. Für das Adhäsiv Exp. Signum PEEK Bond gab es hingegen nur signifikante Ergebnisse im Falle einer Einwirkzeit von 60 Tagen. Explizit waren bei Verblendung mit Sinfony die Prüfstücke, welche zuvor mit 98% Schwefelsäure behandelt worden, denen, die keiner Vorbehandlung unterzogen worden waren, unterlegen. War VITA VM LC das eingesetzte Verblendmaterial, so zeigten sich sowohl die mit 98% Schwefelsäure vorbehandelten als auch die unbehandelten Prüfkörper signifikant zuglastfester als jene, die vorab mit PmSs geätzt worden waren. Bei den anderen Kombinationen konnten keine statistisch signifikanten Abweichungen auf einem α -Level von 5% festgestellt werden. Tabelle 9 fasst die signifikanten Abweichungen bzw. Übereinstimmungen der Zugverbundfestigkeit hinsichtlich der verschiedenen Vorbehandlungsmethoden unter allen getesteten Bedingungen zusammen.

Tabelle 9 Ergebnisse der Vorbehandlungsmethoden

Verblendmaterial	Sinfony		VITA VM LC	
Lagerung Adhäsivsystem	24 Stunden	60 Tage	24 Stunden	60 Tage
-	n.s.	S = P, n.s.	n.s.	n.s.
		S > O, p = 0,001		
		P > O, p = 0,000		
visio.link	n.s.	n.s.	S > P, p = 0,001	n.s.
			S > O, p = 0,001	
			P = O, n.s.	
Exp. Signum PEEK Bond	n.s.	S = P, n.s.	n.s.	S > P, p = 0,000
		S < O, p = 0,046		S = O, n.s.
		P = O, n.s.		P < O, p = 0,000

Anmerkung: S = 98% Schwefelsäure, P = Peroxomonoschwefelsäure, O = ohne Vorbehandlung
 n.s. = nicht signifikant auf dem 5% α -Level

Einfluss der Adhäsivsystem

Wurde kein Adhäsivsystem verwendet, zeigte sich über alle Kombinationen hinweg (unabhängig von der Vorbehandlungsmethode, dem Verblendmaterial sowie der Einwirkzeit) eine deutlich geringere Verbundfestigkeit der Prüfstücke als unter Verwendung mit einem der beiden Adhäsivsysteme (visio.link oder Exp. Signum PEEK Bond). Darüber hinaus konnten innerhalb der unbehandelten sowie den mit 98% Schwefelsäure vorbehandelten Gruppen - bei kürzerer Alterungszeit und unabhängig vom Verblendmaterial - keine signifikanten Unterschiede in der Verbundfestigkeit zwischen den beiden Adhäsivsystemen festgestellt werden. Erst nach 60 Tagen waren die Prüfkörper mit Exp. Signum PEEK Bond widerstandfähiger als jene mit visio.link, erneut für beide Verblendmaterialien. Im Falle einer Vorbehandlung mit PmSs gab es keine signifikanten Unterschiede auf einem α -Level von 5% zwischen den Adhäsivsystemen visio.link und Exp. Signum PEEK Bond. Es soll aber angemerkt werden, dass die Prüfstücke mit visio.link im Falle einer Lagerung von 60 Tagen sowie mit dem Verblendmaterial VITA

VM LC verbundfester waren, jedoch lag der p-Wert für diesen Unterschied bei 0,051. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10 Ergebnisse der Adhäsivsysteme

Verblendmaterial	Sinfony		VITA VM LC	
Lagerung Vorbe- handlung	24 Stunden	60 Tage	24 Stunden	60 Tage
-	$V = B,$ <i>n.s.</i>	$V < B,$ $p = 0,001$	$V = B,$ <i>n.s.</i>	$V < B,$ $p = 0,000$
	$V > K,$ $p = 0,000$			
	$B > K,$ $p = 0,000$			
98% Schwefelsäure	$V = B,$ <i>n.s.</i>	$V < B,$ $p = 0,043$	$V = B,$ <i>n.s.</i>	$V < B,$ $p = 0,000$
	$V > K,$ $p = 0,000$			
	$B > K,$ $p = 0,000$			
PmSs	$V = B,$ <i>n.s.</i>	$V = B,$ <i>n.s.</i>	$V = B,$ <i>n.s.</i>	$V = B,$ <i>n.s. (p = 0,051)</i>
	$V > K,$ $p = 0,000$	$V > K,$ $p = 0,028$	$V > K,$ $p = 0,000$	$V > K,$ $p = 0,000$
	$B > K,$ $p = 0,000$			

Anmerkung: V = visio.link, B = Exp. Signum PEEK Bond, K = kein Adhäsivsystem
n.s. = nicht signifikant auf dem 5% α -Level

Einfluss der Verblendmaterial

Bei den beiden in dieser Studie verwendeten Verblendmaterialien war Sinfony dem VITA VM LC hinsichtlich der Verbundfestigkeit überlegen. Die einzige Ausnahme hierzu bildete die Versuchsbedingung mit einer Vorbehandlung durch 98% Schwefelsäure, dem Adhäsivsystem Exp. Signum PEEK Bond sowie einer Einwirkzeit von 60 Tagen. In diesem Fall lag der Mittelwert der Verbundfestigkeit mit Vita VM LC bei 25,58 geringfügig über dem Mittelwert von 25,32 mit Sinfony. Da diese Differenz aber minimal und somit auch nicht statistisch signifikant ist, kann festgehalten werden, dass die Zugverbundfestigkeit mit Sinfony statistisch in diesem Experiment nicht geringer ist als mit VITA VM LC. Die genauen Mittelwerte sowie weitere nicht signifikante Effekte sind in Tabelle 11 abgebildet.

Tabelle 11 Ergebnisse der Verblendmaterialien

Adhäsivsystem	-		visio.link		Exp. Signum PEEK Bond	
Lagerung Vorbehandlung	24 Stunden	60 Tage	24 Stunden	60 Tage	24 Stunden	60 Tage
-	SF = 3,71 VV = 0,69 p = 0,009	SF = 1,29 VV = 0,02 n.s.	SF = 23,37 VV = 13,22 p = 0,000	SF = 23,21 VV = 16,20 p = 0,002	SF = 21,06 VV = 13,13 p = 0,000	SF = 30,95 VV = 23,73 p = 0,000
98% Schwefelsäure	SF = 3,16 VV = 0,06 n.s.	SF = 9,88 VV = 0,16 p = 0,000	SF = 23,24 VV = 19,52 p = 0,017	SF = 21,32 VV = 15,01 p = 0,000	SF = 21,32 VV = 17,97 n.s.	SF = 25,32 VV = 25,58 n.s.
PmSs	SF = 7,36 VV = 0,13 p = 0,000	SF = 14,11 VV = 0,00 p = 0,000	SF = 18,99 VV = 13,62 p = 0,006	SF = 21,58 VV = 17,74 p = 0,040	SF = 24,25 VV = 16,68 p = 0,003	SF = 26,10 VV = 12,60 p = 0,000

Anmerkung: SF = Sinfony, VV = VITA VM LC
n.s. = nicht signifikant auf dem 5% α-Level

Einfluss der Lagerungszeit

Hinsichtlich des Verhaltens der Zugverbundfestigkeit konnten für die Lagerung von 60 Tagen bei Verwendung von Exp. Signum PEEK Bond als Adhäsivsystem, eine Steigerung erzielt werden, wenn keine Vorbehandlung oder Schwefelsäure verwendet wurde. Der eingesetzte Verblendkunststoff hatte keinen Einfluss. Lediglich für die beiden Kombination von PmSs, Exp. Signum PEEK Bond und Schwefelsäure, visio.link mit VITA VM LC als Verblendkunststoff konnte eine Minderung der Zugverbundfestigkeit nach 60 Tagen hervorgerufen werden. Die meisten anderen Kombinationen an Vorbehandlung, Adhäsivsystemen und Verblendkunststoffen hatten keinen signifikanten Unterschied der Zugverbundfestigkeit im Bezug auf die Lagerungsdauer zu folge.

Tabelle 12 Ergebnisse der Lagerungszeiten

Adhäsivsystem	-		visio.link		Exp. Signum PEEK Bond	
Verblendmaterial Vorbehandlung	Sinfony	Vita VM LC	Sinfony	Vita VM LC	Sinfony	Vita VM LC
-	24 = 3,71 60 = 1,29 n.s.	24 = 0,69 60 = 0,02 n.s.	24 = 23,37 60 = 23,21 n.s.	24 = 13,22 60 = 16,20 n.s.	24 = 21,06 60 = 30,95 p = 0,000	24 = 13,13 60 = 23,73 p = 0,000
98% Schwefelsäure	24 = 3,16 60 = 9,88 n.s.	24 = 0,06 60 = 0,16 n.s.	24 = 23,24 60 = 21,32 n.s.	24 = 19,52 60 = 15,09 p = 0,004	24 = 21,32 60 = 25,32 p = 0,033	24 = 17,97 60 = 25,58 p = 0,000
PmSs	24 = 7,36 60 = 14,11 p = 0,000	24 = 0,13 60 = 0,00 n.s.	24 = 18,99 60 = 21,58 n.s.	24 = 13,62 60 = 17,74 p = 0,017	24 = 24,25 60 = 26,10 n.s.	24 = 16,68 60 = 12,60 n.s.

Anmerkung: 24 = 24 Stunden Einwirkzeit, 60 = 60 Tage Einwirkzeit
n.s. = nicht signifikant auf dem 5% α-Level

Einfluss auf das Bruchbild

Das Bruchbild konnte ohne chemische Vorbehandlung weder durch die Verwendung eines Adhäsivsystems, noch durch unterschiedliche Verblendkunststoffe oder Lagerungszeiten beeinflusst werden. Auch die Anwendung einer Vorbehandlung konnte ohne Adhäsivsysteme keinen Effekt hervorrufen. Ohne Bedeutung waren die Anwendung eines Adhäsivsystems und die Lagerungszeit wenn als Vorbehandlung PmSs angewendet wurde und der Verblendkunststoff Sinfony war. Wenn VITA VM LC und zusätzlich Exp. Signum PEEK Bond angewendet wurde konnte eine Abnahme an Adhäsiv-Brüchen gemessen werden. Dieser Effekt war jedoch von der Lagerungszeit abhängig und konnte nur für eine 24 stündige Lagerungszeit gemessen werden. Eine weitere Zunahme an Kohäsiv-Brüchen konnte bei gleicher Kombination bei der Vorbehandlung mit 98% Schwefelsäure erreicht werden. Diese Kombination war gegenüber dem Einfluss der Wasserlagerung resistent. Für 98% Schwefelsäure war der verwendete Verblendkunststoff ohne Bedeutung wenn Exp. Signum PEEK Bond und 98% Schwefelsäure zur Anwendung kamen und die alleinige Abnahme von Adhäsiv-Brüche betrachtet wird. Jedoch konnte Sinfony im Vergleich zu VITA VM LC eine Zunahme von Kohäsiv-Brüchen des Verblendmaterials bewirken. VITA VM LC zeigt bei kurzzeitiger Wasserlagerung eine Steigerung der Kohäsiv-Brüche im PEEK. Das Adhäsivsystem visio.link in Verbindung mit 98% Schwefelsäure wird entscheidend beeinflusst von der Auswahl des Verblendkunststoffes. Sowohl für die 24 Stunden als auch 60 Tage Wasserlagerung konnte eine Zunahme an Kohäsiv bzw. Mischformen des Bruchbildes gemessen werden. Diese Zunahme war aber nur mit Sinfony möglich. Die Verwendung von VITA VM LC resultiere in keiner Abnahme an Adhäsiv-Brüchen.

Tabelle 13 Bruchbildauswertung für das Verblendmaterial Sinfony in %

Vorbehandlung	Adhäsivsystem	Verblendmaterial	Lagerung in Wasser 24 Stunden				Lagerung in Wasser 60 Tage			
			Adhäsiv	Kohäsiv PEEK	Kohäsiv Verblendung	Mixed	Adhäsiv	Kohäsiv PEEK	Kohäsiv Verblendung	Mixed
98% Schwefelsäure	visio.link	Sinfony	0 (0;17)	0 (0;17)	55 (31;77)	45 (23;69)	0 (0; 17)	0 (0;17)	95 (75;100)	5 (0;25)
	Exp. Signum PEEK Bond		0 (0;17)	5 (0;25)	80 (62;97)	5 (0;25)	0 (0; 17)	20 (5;44)	80 (56;95)	0 (0;17)
	-		90 (68;99)	0 (0;17)	0 (0;17)	10 (1;32)	100 (83;100)	0 (0;17)	0 (0;17)	0 (0;17)
PmSs	visio.link	PmSs	100 (83;100)	0 (0;17)	0 (0;17)	0 (0;17)	100 (83;100)	0 (0;17)	0 (0;17)	0 (0;17)
	Exp. Signum PEEK Bond		95 (75;100)	0 (0;17)	0 (0;17)	5 (0;25)	95 (75; 100)	0 (0;17)	0 (0;17)	5 (0;25)
	-		100 (83;100)	0 (0;17)	0 (0;17)	0 (0;17)	100 (83;100)	0 (0; 17)	0 (0;17)	0 (0;17)
-	visio.link	-	100 (83;100)	0 (0;17)	0 (0;17)	0 (0;17)	100 (83;100)	0 (0;17)	0 (0;17)	0 (0;17)
	Exp. Signum PEEK Bond		95 (75;100)	0 (0;17)	0 (0;17)	5 (0;25)	100 (83;100)	0 (0; 17)	0 (0;17)	0 (0;17)
	-		100 (83;100)	0 (0;17)	0 (0;17)	0 (0;17)	95 (75;100)	0 (0; 17)	0 (0;17)	5 (0;25)

Tabelle 14 Bruchbildauswertung für das Verblendmaterial VITA VM LC in %

Vorbehandlung	Adhäsivsystem	Verblendmaterial	Lagerung in Wasser 24 Stunden				Lagerung in Wasser 60 Tage			
			Adhäsiv	Kohäsiv PEEK	Kohäsiv Verblendung	Mixed	Adhäsiv	Kohäsiv PEEK	Kohäsiv Verblendung	Mixed
98% Schwefelsäure	visio.link	VITA VM LC	95 (75;100)	0 (0;17)	0 (0;17)	5 (0;25)	100 (83;100)	0 (0;17)	0 (0;17)	0 (0;17)
	Exp. Signum PEEK Bond		0 (0;17)	45 (23;69)	40 (19;64)	15 (3;38)	0 (0;17)	15 (3;38)	60 (36;81)	25 (8;50)
	-		100 (83;100)	0 (0;17)	0 (0;17)	0 (0;17)	100 (83;100)	0 (0;17)	0 (0;17)	0 (0;17)
Peroxonoschwefelsäure	visio.link		85 (62;97)	0 (0;17)	15 (3;38)	0 (0;17)	95 (75;100)	0 (0;17)	0 (0;17)	5 (0;25)
	Exp. Signum PEEK Bond		65 (40;85)	0 (0;17)	0 (0;17)	35 (15;60)	95 (75;100)	0 (0;17)	0 (0;17)	5 (0;25)
	-		100 (83;100)	0 (0;17)	0 (0;17)	0 (0;17)	100 (83;100)	0 (0;17)	0 (0;17)	0 (0;17)
-	visio.link		100 (83;100)	0 (0;17)	0 (0;17)	0 (0;17)	90 (68;99)	0 (0;17)	0 (0;17)	10 (1;32)
	Exp. Signum PEEK Bond		90 (68;99)	0 (0;17)	0 (0;17)	10 (1;32)	90 (68;99)	0 (0;17)	0 (0;17)	10 (1;32)
	-		100 (83;100)	0 (0;17)	0 (0;17)	0 (0;17)	100 (83;100)	0 (0;17)	0 (0;17)	0 (0;17)

5 Diskussion

PEEK hat eine hohe Bioverträglichkeit gegenüber dem menschlichen Körper. [7]. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von PEEK ermöglichen den Einsatz als dentalen Werkstoff [9]. Erste klinische Verwendungen sind dokumentiert und beschrieben.

Korund-Strahlen und Säurebehandlung sind zwei bekannte Verfahren in der Zahnmedizin Oberflächen für einen verbesserten Verbund vorzubehandeln. Sie stellen in ihrer Reaktion zwei grundlegend unterschiedliche Verfahren dar [12]. Während durch das Korund-Strahlen primär eine Veränderung der Oberflächenrauheit bedingt wird und die Haftkraft positiv durch eine Erhöhung der Mikrorauheit bzw. mechanische Verankerung beeinflusst wird, führt die Vorbehandlung mittels Säuren zu einer möglichen Erhöhung der funktionellen Gruppen und stellt eine chemische Veränderung dar. Beide Verfahren können zusätzlich Nebeneffekte auslösen. So kann konzentrierte Schwefelsäure einen destruktiven Umbau der Oberfläche von PEEK zur Folge haben und Korund-Strahlen mit speziellem Strahlgut eine Eindringen von Partikel in die Oberfläche bedingen, welche dann chemisch gebunden werden können.

Diese Dissertation war darauf ausgelegt das Potential von verschiedenen chemischen Oberflächenbehandlungen in Kombination mit zwei Adhäsivsystemen auf die Verbundfestigkeit von Verblendkunststoffen zu PEEK zu untersuchen. Die Ergebnisse zeigen, dass durch Ätzen von PEEK mit 98% Schwefelsäure die freie Oberflächenenergie erhöht wird und die Rauheit steigt. Schwefelsäure greift die Ether- und Carbonylgruppen zwischen den Benzol-Ringen an. Konzentrierte Schwefelsäure ist in der Lage PEEK aufzulösen, es bilden sich Hohlräume und Porositäten, wie die Mikroskopaufnahmen in Abbildung 23-B zeigen. Infrarotspektroskopie Untersuchungen konnten nicht beweisen, dass die in anderen Studien erhoffte Bildung von neuen funktionellen Gruppen stattfindet [17]. Eine mögliche Progression der Haftkraft zu PEEK könnte durch die gesteigerte mechanische Retention bedingt sein. Die Behandlung mit PmSs führte zu keiner Zunahme der Rauheit und zu einer Verringerung der freien Oberflächenenergie. PmSs ist ein starkes Oxidationsmittel. Hallmann, et al. [12] propagierte die Möglichkeit, dass aromatische Ringe durch die Oxidation geöffnet werden, die Oberfläche polarer wird,

mehr funktionelle Gruppen zur Verfügung stehen und so eine tiefere Diffusion des Adhäsiv in die PEEK Oberfläche und folglich ein stärker Verbund möglich sein könnte. Auch für PmSs konnte mit der Infrarotspektroskopie keine Veränderung nachgewiesen werden, welche auf eine Ringöffnung schließen lassen würde [17]. Beide Vorbehandlungen führten in dieser Dissertation zu einer signifikanten Änderung der freien Oberflächenenergie zu einander, jedoch nicht zu einer signifikanten Abweichung gegenüber einem unbehandelten Prüfkörper. Die Zugverbundfestigkeit zu Komposit wurde für beide Vorbehandlungen nicht beeinflusst, wenn kein Adhäsiv verwendet wurde. So kann die erste Hypothese akzeptiert werden, welche lautet, dass die Vorbehandlung keinen Effekt auf die Verbundfestigkeit zwischen PEEK und Verblendkunststoffen hat. Dies steht im Widerspruch zu anderen Studien, welche eine Verbesserung der Verbundfestigkeit feststellten, wenn PEEK durch Schwefelsäure oder PmSs vorbehandelt wurde. [9,12,20]. Eine Begründung für diesen Unterschied könnte in der Differenz der Oberflächenrauheit nach der Politur liegen. Verschiedene Politurprotokolle können zu unterschiedlichen Rauheiten und zu verschiedenen freien Oberflächenenergien führen [102]. In der Studie von Stawarczyk, et al. [9] besitzt der unbehandelte Prüfkörper eine um die Faktor 10 geringere Rauheit als eine mit Schwefelsäure behandelte Prüfkörper. Diese Differenz könnte für den signifikanten Unterschied der Zugverbundfestigkeit verantwortlich sein. In der vorliegenden Studie war die Rauheit zwar signifikant unterschiedlich zwischen säurebehandelten Prüfkörpern und unbehandelten, jedoch lag die Differenz deutlich unterhalb der aus der Vergleichsstudie. Ausgehend von der Vermutung, dass eine Säurebehandlung keinen gesteigerten chemischen Verbund ermöglicht, sondern einzig die mechanische Verankerung verbessert folgt, dass eine größere Differenz der Rauheit in einem größeren Werte der Haftkraft resultieren müsste. Diese Vermutung wird durch die Studien von Silthampitag, et al. [17] und Keul, et al. [21] untermauert.

1985 wurde die theoretische Möglichkeit beschrieben PEEK mit Hilfe von Schwefelsäure zu sulfonieren. Die Konzentration der Schwefelsäure, Temperatur und Einwirkzeit wurden als entscheidende Faktoren bezeichnet, jedoch als unkontrollierbarer zerstörender Prozess beschrieben [16]. Shu, et al. [131] präziserte die Ergebnisse und konnte einen erkennbaren Abbau ab einer Konzentration der Schwefelsäure von mehr als 80% feststellen und dies auch bei deutlich verkürzter Einwirkzeit. Jin, et al. [16] forschte mit

Einwirkzeiten von mehreren Stunden bis Tagen. Die entstandenen Sulfonylgruppen könnten mit Molekülen reagieren und so die verbesserten Haftkräfte von Schwefelsäure vorbehandelten Prüfkörper gegenüber Prüfkörpern welche keine, oder mit PmSs vorbehandelt wurden, erklären. Shu, et al. [131] stellten fest, dass auch bei geringeren Konzentrationen der Schwefelsäure unterhalb von 80% Sulfonylgruppen auf der PEEK Oberfläche reproduzierbar nachweisbar waren. Die auch bei geringer Konzentration auftretenden Sulfonylgruppen könnten auch bei der Behandlung mit PmSs auftreten, da sich bei der Reaktion von Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure eine Gleichgewichtsreaktion einstellt, könnte nicht nur eine Oxidation der Benzolringe geschehen, sondern zusätzliche eine Sulfonylgruppenbindung auftreten, welche zu einer Verbesserung der Haftkräfte führen könnte. Eine Zunahme der Verbundfestigkeit konnte in dieser Studie nicht beobachtet werden. Versuche konnten zeigen, dass verlängerte Einwirkzeiten von Schwefelsäure Einfluss nehmen auf die Verbundfestigkeit zu Kompositen. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass verschiedene Komposite unterschiedliche ideale Einwirkzeiten besitzen. Ein Adhäsiv wurde hierbei nicht benutzt [20]. Andere Studien zeigten, dass eine Einwirkzeit von Schwefelsäure, mit mehr als 10 Sekunden, eine mechanische Verletzung der freigelegten PEEK Kristalle verursachen könnte [93]. Aus diesem Grund sollten Kombinationen an Mischverhältnissen für die PmSs und längere Einwirkzeiten in Kombination mit einem Adhäsivsystem getestet werden um mögliche Effekte zu verifizieren.

Unserem Wissen nach war dies die erste Studie, welche die freie Oberflächenenergie von PEEK und die Zugverbundfestigkeit von Verblendkunststoffen zu PEEK nach einer Vorbehandlung mittels Schwefelsäure und PmSs untersuchte.

Die Vorbehandlungen mit Schwefelsäure und PmSs löst eine signifikante Veränderung der freien Oberflächenenergie zu einander aus. Eine Interpretation dieser Divergenz auf einen positiven bzw. negativen Einfluss auf die Zugverbundfestigkeit zu den Verblendkunststoffen bzw. zu den Adhäsivsystemen ist mit den vorliegenden Daten nicht möglich. Andere Autoren folgerten aus ihren Ergebnissen, dass die Beziehung zwischen der berechneten freien Oberflächenenergie und der zu erwartenden Haftkraft als wenig verlässlich zu bewerten ist. Die anfängliche Deutung des Ergebnisses und die tatsächlich eintretenden Ergebnisse stimmten in weniger als 30% der Fälle überein. [132] Eine mögliche Begründung hierfür könnte die zu simple Berechnung der freien Oberflächen-

energie sein. Es fließen nur physikalische Kräfte in die Berechnung ein, welche die mögliche Benetzung einer Oberfläche beschreiben. Der Verbund zwischen Kunststoffmolekülen und PEEK wird durch mehr Faktoren beeinflusst als das reine Penetrationsverhalten, repräsentativ sein hier die Polymerisationsschrumpfung, Dicke der Sauerstoffinhibitionsschicht, Molekülgröße des Monomers und chemische Bindungen genannt. Sproesser, et al. [100] kamen zu dem Entschluss, dass keine direkte Beziehung zwischen freier Oberflächenenergie und den Ergebnissen der Verbundwerte besteht. Es sollte weiterhin nicht darauf verzichtet werden, konventionelle Verbundfestigkeitstests durchzuführen.

Die Studienlage zeigt, dass ein verbesserter Verbund zu unbehandeltem oder vorbehandeltem PEEK mit Verblendkunststoffen zu erreichen ist, wenn ein Adhäsivsystem verwendet wird [17,22,26]. Die Ergebnisse unserer Studie spiegeln sich in den bisherigen Forschungen wieder. Sowohl Exp. Signum PEEK Bond als auch visio.link konnten gegenüber einem Verzicht auf ein Adhäsivsystem für alle untersuchten Kombinationen an Vorbehandlungen, Verblendkunststoffen und Alterungszeiten einen signifikanten Anstieg der Verbundfestigkeit erzielen.

Aus diesem Grund, wurde die zweite Hypothese zurückgewiesen, welche lautete, dass der Gebrauch eines Adhäsivsystems keinen Einfluss auf die Verbundwerte hat. Die chemische Zusammensetzung des Adhäsivsystems spielt die entscheidende Rolle um einen möglichen gesteigerten Verbund zwischen den unterschiedlichen Komponenten herzustellen. Leider ist die Informationspolitik der Hersteller aus Betriebsgeheimnis Gründen bezüglich der Inhaltsstoffe ihrer Adhäsivsysteme sehr begrenzt. Lediglich über die Sicherheitsdatenblätter können Inhaltsstoffe beweisbar belegt werden. Kern und Lehmann [26] untersuchten den Haftverbund von korundgestrahltem PEEK zu handelsüblichen Verblendkunststoffen mit Anwendung eines Adhäsivsystems. Die höchsten Werte ($14,5 \pm 2,6$ MPa) erzielten sie mit MMA basiertem Adhäsivsystemen. Andere Studien bestätigten, dass MMA haltige Adhäsivsysteme in den höchsten Haftkräften resultierten [18,21,22]. Alle Studien verwendeten Korund-Strahlen als Vorbehandlung um die initiale Rauheit der Prüfkörper zu erhöhen. Eine Versuchsreihe welche polierte Prüfkörper und korundgestrahlte Prüfkörper gegenüberstellte konnte zeigen, dass die Anwendung eines dünnfließenden Adhäsivsystems die Haftkraft deutlich steigern kann. Die Resultate von $1,14 \pm 0,72$ MPa für einen unbehandelten Prüfkörper mit Adhäsivsystem-

tem lagen jedoch weiterhin unterhalb der geforderten 5 MPa. Erst wenn die Prüfkörper korundgestrahlt und mit der Konditionierung eines Adhäsivsystems behandelt wurde, konnten die Haftkräfte im Scherversuch Werte über 5 MPa erreichen [17]. Dies erweckt den Eindruck, dass primär die Vorbehandlung von entscheidender Bedeutung ist. Dies widerspricht unseren Ergebnissen, da auch ohne eine Vorbehandlung mit beiden Adhäsivsystemen ein gleich starker adäquater Verbund hergestellt werden konnte, wie wenn eine Vorbehandlung durchgeführt wurde. Die höchste Verbundfestigkeit mit $31 \pm 6,4$ MPa wurde sogar gemessen bei Exp. Signum PEEK Bond ohne eine Vorbehandlung. Keul, et al. [21] erzielten mit dem Einsatz von Exp. Signum PEEK Bond und visio.link vergleichbare Resultate wie in unserer Studie. Ähnliche Annahmen können aus einer in vitro Studie, einer dreigliedrigen voll Kunststoff verblendeten PEEK-Brücken, abgeleitet werden. Die an die später klinische Situation angelehnte Studie zeigte die höchsten Bruchlasten für Brücken, welche keine Vorbehandlung erhalten hatten [64].

Eine klare Aussage bezüglich des Einflusses des Haftverbundes für die Kombination aus Vorbehandlung und Adhäsivsystem kann nicht getroffen werden. Die vielseitig auftretenden Interaktionseffekte und die bisherige Datenlage lassen keinen klaren Schluss zu. In der hier vorliegenden Studie war die Verwendung eines Adhäsivsystems von entscheidender Bedeutung, die Vorbehandlung spielte eine untergeordnete Rolle. Diese Ergebnisse spiegeln sich in den Studien von Schmidlin, et al. [19], Stawarczyk, et al. [23] wieder. Rosentritt, et al. [18] und Keul, et al. [21] Ergebnisse zeigen, dass sowohl die Vorbehandlung als auch die Verwendung eines Adhäsivsystem eine Rollen spielen. In diesem Zusammenhang sollte erwähnt werden, dass eine neue Studie einen mehrstufigen Aufbau beschreibt, mit welchem eine kovalente Bindung an PEEK möglich erscheint. PEEK wurde zuerst für weniger als 10 Sekunden mit Schwefelsäure behandelt, um die Oberfläche zu vergrößern. Die Mikroskopaufnahmen zeigen das typische spinnennetzartige PEEK Geflecht, welches auch in anderen Studien beobachtet werden konnte [17]. Anschließend wurde mit Hilfe einer Lösung aus Dimethyl sulfoxide und Natriumborhydrid die Oberfläche erneut behandelt um eine $10\mu\text{m}$ dicke kompakte von Schwefelsäure befreite Oberfläche zu erhalten. Der nächste Schritt diente der Reduktion (Veränderung der Oxidationszahl) von PEEK. Die Ergebnisse zeigten, dass es möglich ist PEEK Carbonylgruppen in Hydroxylgruppen zu reduzieren. Anschließend konnten

an die Hydroxylgruppen von PEEK Methacrylate gebunden werden [93]. Es muss hervorgehoben werden, dass zur Reduktion mehrere Stunden benötigt wurden und ein großer Energieaufwand nötig war um die Reduktion durchzuführen. Eine Reduktion von PEEK ist der gegenteilige Ansatz zu der Oxidation mit PmSs. Es sollte untersucht werden, ob reines Wasser als Neutralisation der Schwefelsäure ausreicht oder durch den Einsatz einer Lauge die Haftkraft zusätzlich verbessert werden kann. Des Weiteren sollten Reduktionmaßnahmen, welche bei Raumtemperatur stattfinden können in Experimenten getestet werden. Es bleibt die Problematik, dass konzentrierte Schwefelsäure ein herausragend hohes Verletzungspotential besitzt und in dentalen Laboren nicht zur Anwendung kommen sollte. Zudem muss das Verfahren ökonomisch und zeitlich durchführbar sein. Nichts desto trotz konnte somit bewiesen werden, dass MMA an PEEK gebunden werden können. Spontane, zufällige Reduktionen von PEEK könnten verantwortlich sein für die partiell verbesserten Verbundwerte, wenn PEEK eine längere Lagerung ausgesetzt war. In vielen Studien konnte bisher mit MMA haltigen Adhäsivsystemen ein deutlicher Gewinn des Verbundes bewirkt werden. Eine Hypothese lautet, dass MMA eine Schwellung bewirkt und Dimethacrylate durch ihre zwei Bindungsstellen einen Verbund zu dem Komposit herstellen [21]. MMA für sich genommen ist aber nicht für den verbesserten Verbund verantwortlich. Es konnte gezeigt werden, dass ein Adhäsivsystem, welches ebenfalls auf MMA Molekülen aufgebaut ist, zu keinem Verbund führt, wenn keine Vorbehandlung durchgeführt wurde [24]. Einen weiteren Einfluss könnte auch das Lösungsmittel der Adhäsivsysteme haben. Aceton, einem häufig verwendeten Lösungsmittel, kann Spannungsrissen in PEEK induzieren [39].

Die Auswahl an Verblendkunststoffen wurde in erster Linie anhand der unterschiedlichen Viskosität getroffen. Allgemein gilt, dass die Oberfläche eines Körpers schlechter benetzt wird je visköser ein Material ist. Die Viskosität lässt keinen direkten Schluss auf die Füllermenge eines Komposits zu, da bereits durch minimale Änderungen im geringen Prozentbereich die Viskosität entscheidend beeinflusst werden kann [70]. Ein stopfbares Komposit kann mit einem stärkeren Druck appliziert werden und so eine tiefere Penetration ermöglichen. Eine frühere Studie untersuchte den Verbund zwischen PEEK und den selben Kombinationen an Verblendkunststoffen und Adhäsivsystemen welche in dieser Dissertation angewendet wurden und stellte fest, dass gleich welcher Verblendkunststoff benutzt wurde kein Verbund ohne Adhäsivsystem möglich war,

obwohl die Prüfkörper zuvor mit Strahlgut aufgeraut worden waren. [22] Diese Resultate stehen im Konflikt mit unserer Studie. Die Ergebnisse zeigen, dass auch ohne Adhäsivsystem ein Verbund zwischen PEEK und Verblendkunststoffen auch ohne Adhäsivsystem möglich ist. Verbundkräfte zwischen 3,2-14,1 MPa konnten mit Sinfony auf einer mit PmSs behandelten Oberfläche erzielt werden. Unter den gleichen Bedingungen konnte nur geringe oder keine Haftkräfte nachgewiesen werden wenn VITA VM LC verwendet wurde ($0-0,1 \pm 0,5$ MPa). Aus diesem Grund konnte die dritte Hypothese welche lautete, dass die Auswahl der Verblendkunststoffe keinen Einfluss auf die Verbundfestigkeit hat nicht bestätigt werden. Sinfony zeigte in allen Bereichen höhere Verbundfestigkeiten als VITA VM LC. Die Begründung hierfür könnte in dem plastischen Unterschied der Viskosität beider Werkstoffe liegen. Die niedrigere Viskosität könnte eine bessere Penetration des Komposit in die durch die Säurebehandlung entstanden Mikrospalten bewirken und so eine stärkere mechanische Verankerung verursachen. Dies erklärt auf den ersten Blick aber nicht, wieso Sinfony einen besseren Verbund generieren konnte als VITA VM LC wenn bereits ein Adhäsivsystem die Mikrospalten des PEEK versiegelt hatte. Hallmann, et al. [12] wies aber darauf hin, dass Adhäsivsysteme in der Lage sind komplett in den Mikrospalten zu penetrieren. Dies könnte zu einem Spalt zwischen Adhäsivsystem und Verblendkunststoff führen. Diesen Spalt kann möglicherweise leichter von Sinfony überwunden werden. Eine Limitation unserer Studie war es, dass das Applezieren der Zylinder ohne einheitlichen Druck durchgeführt wurde. Der Druck kann bei stopfbaren Kompositen zu unterschiedlichen Resultaten führen. Zusätzlich muss angerührt werden, dass der Acrylzylinder, welcher zum Applezieren des Kunststoffes verwendet wurde einen äußeren Rand besaß. Komposit konnte aus der Öffnung austreten und auf den Rand gelangen und somit die Verbundfläche zum PEEK vergrößern.

Wenn Schwefelsäure als Vorbehandlung angewendet wurde konnten häufiger Kohäsivbrüche verzeichnet werden als für alle anderen Vorbehandlungen. Vor allem dann, wenn zusätzlich ein Adhäsivsystem Anwendung fand. Eine Begründung hierfür könnte sein, dass die Struktur wie von Silthampitag, et al. [17] beschrieben mit 30 Sekunden zu lange geätzt und so geschwächt. Sproesser, et al. [20] konnte für unterschiedlich lange Einwirkzeiten von Schwefelsäure zu PEEK keine Tendenz finden, welche Einwirkzeit zu welchem Bruchbild führt.

Um zu prüfen ob der Haftverbund dauerhaft in oralen Verhältnissen beständig ist, ist die Simulation solcher Zustände in einem standardisierten Verfahren erforderlich. Langzeitlagerungen im Wasser und Temperaturwechselbäder sind häufig verwendete Methoden um ein künstliche Alterung hervorzurufen [25]. In verschiedenen Studien wurden Alterungsprozesse beschrieben, welche zu einem allgemein gültigen Vorgehen führten [26]. In dieser Studie konnte sowohl zunehmende als auch abnehmende Werte für die Verbundfestigkeit für eine Lagerzeit von 60 Tagen und einer Temperatur von 37° C untersucht werden. Diese Ergebnisse führen dazu, dass die vierte Hypothese, welche lautet, Alterungsprozesse haben keinen Effekt auf die Verbundfestigkeit, zurückgewiesen werden muss. Auch in anderen Studien konnten verbesserte Haftwerte nach einer künstlichen Alterung festgestellt werden [22]. Diese wurde auf einen Polymerisationsprozess zurückgeführt, welche nach der initialen Aushärtung stattfindet [133]. Das Adhäsivsystem kann länger mit dem Verblendkunststoff interagieren. Diese Reaktion kann zu einer Steigerung der Bindungen führen und so den Haftverbund verbessern. Es konnten aber auch Prüfkörper nach künstlicher Alterung untersucht werden, welche eine Verschlechterung der Verbundfestigkeit zeigten. Dies könnte an der Aufnahme von Wasser in das Verbindungsgefüge liegen. Diese Hydrolyse könnte für eine Abnahme an Verbindungen zwischen PEEK und dem Adhäsiv bzw. Verblendkunststoff verantwortlich sein und so den Haftverbund mindern. Andere Studien verwendeten Thermolastwechselbäder zwischen 5° C und 55° C. Die Prüfkörper sind einem deutlich stärkeren Stress ausgesetzt, als einzig den hydrolytischen Effekten in unserer Studie. Die unterschiedlichen Ausdehnungen der Materialien können das Risswachstum beschleunigen oder initiieren. Im Hinblick auf die in vivo Situation hat dieser Versuchsaufbau eine deutlich realistischere Aussagekraft. Stawarczyk, et al. [22] konnten zeigen, dass thermischer Stress keine Veränderung der Verbundfestigkeit auslösen kann, wenn die Adhäsivsysteme visio.link oder Exp. Signum PEEK Bond verwendet wurden. Andere Adhäsivsysteme wurden beeinflusst. Speichel ist ein exokrines Sekret und besitzt im Gegensatz zu Wasser Proteine, Enzyme und Bakterien, welche zusätzliche Effekte auf die Verbindung ausüben können. Es sollten weitere Tests durchgeführt werden in denen PEEK in Speichellösung gelagert wird.

Das Fehlen eines standardisierten Versuchsaufbaues bedingt, dass die Vergleichbarkeit verschiedener Studien zueinander schwierig oder unmöglich ist. Ein Überblick der vor-

handenen Studien zeigt es gibt Unterschiede im Aufbau der Prüfkörper sowie deren Herstellungsprozedere, die Rauheit der Prüfkörper ist nicht bekannt, der Druck mit welchem das Komposit appliziert wird ist nicht definiert, Alterungsprozesse mit nicht einheitlichen Zyklen oder Dauer werden verwendet, die Kontaktfläche zwischen Adhäsivsystem und Komposit ist abweichend oder nicht definiert, Komposite und Adhäsivsysteme sind differierend und ihre Inhaltsstoffe sind nicht bekannt, die Zusammensetzung von PEEK ist nicht bekannt. Eine Literaturrecherche von Scherrer, et al. [106] bezüglich der Verbundfestigkeit zwischen Adhäsivsystemen und Dentin zeigt auf, dass abweichende Parameter wie oben beschrieben einen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse haben können. Aus diesem Grund ist es schwierig verschiedene Studienprofile mit einander zu vergleichen. Mehr Daten sollten erhoben werden, wobei darauf zu achten ist, dass gleiche Studienprofile entstehen, welche sich jeweils nur in einem Parameter unterscheiden.

6 Zusammenfassung

PEEK könnte ein alternativer Werkstoff in der Zahnmedizin werden. Mechanische Eigenschaften und Biokompatibilität sind dokumentiert und zeugen von einem hohen Potenzial als Alternative zu Metallen und Keramiken in der Zahntechnik. Die unnatürliche Optik von PEEK verlangt eine Verblendung um ein ästhetisch ansprechendes Erscheinungsbild zu erreichen. Ein zuverlässiger Verbund mit handelsüblichen Befestigungsmaterialien muss für die Prävention von Sekundärkaries und damit dem erfolgreichen Einsatz gewährleistet sein. Die unzureichenden Haftwerte von PEEK zu Kunststoffen ist bis heute die Schwachstelle die den breiten erfolgreichen Einsatz verhindert.

Anliegen dieser Studie war es die Einflüsse auf die Zugverbundfestigkeit zu PEEK durch Vorbehandlungen und Konditionierungen zu untersuchen. Die Grundlage der Studie bildeten die vier unterschiedlichen Parameter Vorbehandlung, Adhäsivsystem, Verblendkunststoff und Lagerung in Wasser. Der Versuchsaufbau war darauf ausgelegt eine senkrechte Zugkraft auf die Klebefuge zwischen PEEK und einem Verblendmaterial bzw. Adhäsivsystem zu testen.

Die Vorbehandlung unterteilte sich in eine Vorbehandlung mittels 98% Schwefelsäure, Peroxomonoschwefelsäure und keine Vorbehandlung. Schwefelsäure war in der Lage in verschiedenen Studien den Verbund zu verbessern, ist aber wegen seines hohen Verletzungsrisikos nicht geeignet um in zahntechnischen Laboren und Praxen zum Einsatz zu kommen. Peroxomonoschwefelsäure hat dieses Risiko nicht und zeigte in einer anderen Studie einen möglichen positiven Effekt auf die Verbundfestigkeit. Es besteht die Möglichkeit durch beide Chemikalien, dass ein chemischer Umbauprozess auf der PEEK Oberfläche ausgelöst wird und so die Verbundfestigkeit zu Kompositen gesteigert werden könnte. Es konnte in der hier vorliegenden Studie für keine Vorbehandlung mit den verwendeten Verblendkunststoffen ein positiver Effekt für die Zugverbundfestigkeit erzielt werden. Keine der Vorbehandlungen erzielte einen klaren positiven noch negativen Einfluss wenn ein Adhäsivsystem zusätzlich verwendet wurde. Die maximale Zugverbundfestigkeit wurde ohne Vorbehandlung mit $31,0 \pm 6,4$ MPa erzielt, dabei wurde Exp. Signum PEEK Bond als Adhäsivsystem gebraucht. Die Schlussfolgerung für den klinischen Alltag ist, dass keine Vorbehandlung von PEEK notwendig ist.

Die Adhäsivsysteme visio.link und Exp. Signum PEEK Bond wurden im Vergleich zu keinem Adhäsivsystem getestet. Visio.link und Exp. Signum PEEK Bond resultierten in signifikant höheren Zugverbundwerten mit beiden Verblendkunststoffen und allen Vorbehandlungen. Aus diesem Grund sollte bevor PEEK verblendet wird ein Adhäsivsystem angewendet werden. So kann ein verlässlicher Verbund gewährleistet werden.

Sinfony ein dünnfließendes Komposit konnte höhere Haftwerte generieren als das stopfbare und hoch visköse VITA VM LC. Sinfony konnte für alle Vorbehandlungen und Adhäsivsysteme einen besseren oder gleichwertigen Verbund erreichen wie VITA VM LC. Die Ergebnisse sind unter dem Vorbehalt, dass in der hier vorliegenden Studie kein genormtes Applikationsverfahren angewendet wurde und damit unterschiedliche Drücke verwendet wurden. In zukünftigen Studien sollte darauf geachtet werden das Applizieren zu standardisieren, um Abweichungen zu minimieren und eine Interpretation der Werte zu erleichtern.

Die Verbindungstelle zwischen PEEK und Verblendkunststoff bzw. Adhäsivsystem ist im Mundraum Speichel ausgesetzt. Die dauerhafte Resistenz gegenüber dieser Bedingung muss gewährleistet sein um einen langfristigen Erfolg möglich zu machen. Mit der Limitation das kein Speichel sondern Wasser als Lagerungsmedium gewählt wurde zeigen die Ergebnisse, dass der Verbund zu PEEK mit Hilfe eines Adhäsivsystems dauerhaft hydrolytischen Effekten widerstehen kann. Zum Teil konnten längere Lagerungszeiten den Verbund sogar verbessern. Weitere Studien sollten folgen um den Einfluss von Speichel auf die Klebefugen zu untersuchen.

Anhang

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	PEEK-Synthese	7
Abbildung 2:	PEEK Strukturformel	8
Abbildung 3:	PEEK Elementarzelle.....	9
Abbildung 4:	PEEK Sphärolith	9
Abbildung 5:	Beispiel eines DSK Verlaufes von reinem PEEK.....	11
Abbildung 6:	Schematische Darstellung der Kräfte [118]	34
Abbildung 7:	Gleichung nach Young.....	34
Abbildung 8:	Gleichung nach Young.....	35
Abbildung 9:	Gleichung nach Fowkes	35
Abbildung 10:	Gleichung nach Owens und Wend.....	36
Abbildung 11:	Prüfkörperrohling nach der Behandlung mit einem Trimmer und Politur 39	
Abbildung 12:	Auftragen und Abwaschen der Säure und Ätzmuster des Prüfkörper danach 41	
Abbildung 13:	Applikation des Konditionierungssystems mit einem Mikrobrush.....	42
Abbildung 14:	Applikation des Acrylglaszylinders und fertiger Prüfkörper	43
Abbildung 15:	Aufbau der Zugvorrichtung.....	45
Abbildung 16:	Gleichung für die Berechnung von Pascal	45
Abbildung 17:	Rauheitsmessung eines Prüfkörper	46
Abbildung 18:	Berechnung des Mittenrauwertes	46
Abbildung 19:	Aufbringen der Flüssigkeit.....	47
Abbildung 20:	Gleichung nach Owens und Wend.....	49
Abbildung 21:	Gleichung für die Berechnung des Mittenrauwertes.....	49
Abbildung 22:	Frakturtypen der Bruchbildanalyse	50

Abbildung 23: Veränderungen der PEEK-Oberflächenstruktur durch verschiedene Vorbehandlungsmethoden.....	53
Abbildung 24: Balkendiagramm der Ergebnisse mit Mittelwerten und Standardabweichung	55

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Versuchsaufbau	38
Tabelle 2	Polierprotokoll der Prüfkörper nachdem Einbetten in Acrylkunststoff	40
Tabelle 3	Chemische Eigenschaften der verwendeten Säure und ihre Einwirkzeiten	41
Tabelle 4	Adhäsivsysteme	42
Tabelle 5	Verblendkunststoff	44
Tabelle 6	Tropfenbildung nach unterschiedlicher Vorbehandlung.....	48
Tabelle 7	Freie Oberflächenenergie und Rauheit der PEEK Oberfläche nach unterschiedlichen Vorbehandlungen.....	52
Tabelle 8	Mittelwerte und Standardabweichungen der Verbundfestigkeit.....	54
Tabelle 9	Ergebnisse der Vorbehandlungsmethoden.....	57
Tabelle 10	Ergebnisse der Adhäsivsysteme.....	58
Tabelle 11	Ergebnisse der Verblendmaterialien	59
Tabelle 12	Ergebnisse der Lagerungszeiten.....	60
Tabelle 13	Bruchbildauswertung für das Verblendmaterial Sinfony in %	62
Tabelle 14	Bruchbildauswertung für das Verblendmaterial VITA VM LC in %	63

Abkürzungsverzeichnis

<i>DSK</i>	<i>Differenzial-Scanning-Kalorimeter</i>
<i>Bis-GMA</i>	<i>2,2-bis[4-(2-Hydroxy-3-Methacryloyloxypropyl)Phenyl]Propan</i>
<i>HEMA</i>	<i>Hydroxyethylmethacrylat</i>
<i>MMA</i>	<i>Methylmethacrylat</i>
<i>MA</i>	<i>Methylacrylat</i>
<i>MDP</i>	<i>10-Methacryloyloxydecyl-Dihydrogen-Phosphat</i>
<i>PAEK</i>	<i>Polyaryletherketon</i>
<i>PEEK</i>	<i>Polyetheretherketon</i>
<i>PEK</i>	<i>Polyetherketon</i>
<i>PMMA</i>	<i>Polymethmethacrylat</i>
<i>PmSs</i>	<i>Peroxomonoschwefelsäure</i>
<i>TEGDMA</i>	<i>Triethylenglycol-Dimethacrylat</i>
<i>UDMA</i>	<i>1,6-bis[2-Methacryloyloxyethoxycarbonylamino]-2,4,4-Trimethylhexan</i>

Eidesstattliche Versicherung

Jordan, Peter

Ich erkläre hiermit an Eides statt,

dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Thema

VERBLENDEN VON POLYETHERETHERKETON EINFLUSS DER VORBE-
HANDLUNG UND KONDITIONIERUNG AUF DIE ZUGVERBUNDFESTIGKEIT

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, den 16.05.2018

Peter Jordan

Literaturverzeichnis

1. Ramakrishna, S., et al., *Biomedical applications of polymer-composite materials: a review*. Composites Science and Technology, 2001. **61**(9): p. 1189-1224.
2. Eichner, K. and H.F. Kappert, *Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung*. Band 1 Grundlagen und Verarbeitung. 2005, Stuttgart: Thieme.
3. Ilie, N., et al., *Fracture toughness of dental restorative materials*. Clinical Oral Investigations, 2012. **16**(2): p. 489-498.
4. Helkimo, E., G.E. Carlsson, and M. Helkimo, *Bite force and state of dentition*. Acta Odontologica Scandinavica, 1977. **35**(6): p. 297-303.
5. Stawarczyk, B. and N. Ilie *Verblendung und Befestigung von PEEK-basierten Restaurationen – eine aktuelle Übersicht*. ZMK Zahnheilkunde Management Kultur, 2014.
6. Najeeb, S., et al., *Applications of polyetheretherketone (PEEK) in oral implantology and prosthodontics*. Journal of Prosthodontic Research, 2016. **60**(1): p. 12-19.
7. Kurtz, S.M. and J.N. Devine, *PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants*. Biomaterials, 2007. **28**(32): p. 4845-4869.
8. Poulsson, A.H.C., et al., *Osseointegration of machined, injection moulded and oxygen plasma modified PEEK implants in a sheep model*. Biomaterials, 2014. **35**(12): p. 3717-3728.
9. Stawarczyk, B., et al., *Polyetheretherketone—A suitable material for fixed dental prostheses?* Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2013a. **101**(7): p. 1209-1216.
10. Uhrenbacher, J., et al., *The effect of surface modification on the retention strength of polyetheretherketone crowns adhesively bonded to dentin abutments*. Journal of Prosthetic Dentistry, 2014. **112**(6): p. 1489-1497.
11. Stawarczyk, B., et al., *Effect of surface conditioning with airborne-particle abrasion on the tensile strength of polymeric CAD/CAM crowns luted with self-adhesive and conventional resin cements*. Journal of Prosthetic Dentistry, 2012b. **107**(2): p. 94-101.
12. Hallmann, L., et al., *The improvement of adhesive properties of PEEK through different pre-treatments*. Applied Surface Science, 2012. **258**(18): p. 7213-7218.
13. Wagner, R., *Einsatz von PEEK-Classix als Basismaterial für die Herstellung CAD/CAM gefertigter Provisorien - eine werkstoffkundliche Studie*, in *Zentrum für Zahnmedizin der Medizinischen Fakultät Charité*. 2012, Charité – Universitätsmedizin Berlin: Berlin.
14. Behr, M., et al., *Adhesive bond of veneering composites on various metal surfaces using silicoating, titanium-coating or functional monomers*. Journal of Dentistry, 2003. **31**(1): p. 33-42.
15. Ourahmoune, R., et al., *Surface morphology and wettability of sandblasted PEEK and its composites*. Scanning, 2014. **36**(1): p. 64-75.
16. Jin, X., et al., *A sulphonated poly(aryl ether ketone)*. British Polymer Journal, 1985. **17**(1): p. 4-10.
17. Silthampitag, P., et al., *Effect of surface pretreatments on resin composite bonding to PEEK*. Dental Materials Journal, 2016. **35**(4): p. 668-674.

18. Rosentritt, M., et al., *Shear bond strength between veneering composite and PEEK after different surface modifications*. Clinical Oral Investigations, 2015. **19**(3): p. 739-744.
19. Schmidlin, P., et al., *Effect of different surface pre-treatments and luting materials on shear bond strength to PEEK*. Dental Materials, 2010. **26**(6): p. 553-559.
20. Sproesser, O., et al., *Effect of Sulfuric Acid Etching of Polyetheretherketone on the Shear Bond Strength to Resin Cements*. The Journal of Adhesive Dentistry, 2014a. **16**(5): p. 465-472.
21. Keul, C., et al., *Influence of PEEK Surface Modification on Surface Properties and Bond Strength to Veneering Resin Composites*. Journal of adhesive Dentistry, 2014. **16**(4): p. 383-392.
22. Stawarczyk, B., et al., *Tensile bond strength of veneering resins to PEEK: Impact of different adhesives*. Dental Materials Journal, 2013b. **32**(3): p. 441-448.
23. Stawarczyk, B., et al., *Influence of plasma pretreatment on shear bond strength of self-adhesive resin cements to polyetheretherketone*. Clinical Oral Investigations, 2014. **18**(1): p. 163-170.
24. Schmidlin, P.R., M. Eichberger, and B. Stawarczyk, *Glycine: A potential coupling agent to bond to helium plasma treated PEEK?* Dental Materials, 2016. **32**(2): p. 305-310.
25. Wegner, S.M., W. Gerdes, and M. Kern, *Effect of Different Artificial Aging Conditions on Ceramic- Composite Bond Strength*. The International Journal of Prosthodontics, 2002a. **15**(3): p. 267-272.
26. Kern, M. and F. Lehmann, *Influence of surface conditioning on bonding to polyetheretherketone (PEEK)*. Dental Materials, 2012. **28**(12): p. 1280-1283.
27. Plc Victrex 2015. **2015**.
28. Blundell, D.J. and B.N. Osborn, *The morphology of poly(aryl-ether-etherketone)*. Polymer, 1983. **24**(8): p. 953-958.
29. Yang, J., *Part I: Synthesis of aromatic polyketones via soluble precursors derived from bis(a-aminonitrile)s*, in *Chemistry*. 1998, Virginia Tech.
30. Kurtz, S.M., *Chapter 2 - Synthesis and Processing of PEEK for Surgical Implants*, in *PEEK Biomaterials Handbook*, S.M. Kurtz, Editor. 2012, William Andrew Publishing: Oxford. p. 9-22.
31. Staniland, P.A., et al., *Synthesis, characterization and study of the thermal properties of new polyarylene ethers*. Polymer, 1992. **33**(9): p. 1976-1981.
32. Winkler, R. and B. Wielage, *Oberflächenfunktionalisierung von Hochleistungspolymeren*. 2013, Technische Universität Chemnitz: Chemnitz.
33. Ballara, A., J.P. Trotignon, and J. Verdu, *Skin—core structure of polyetheretherketone injection-moulded parts from DSC measurements*. Journal of Materials Science Letters, 1986. **5**(7): p. 706-708.
34. Mijovic, J. and T.C. Gsell, *Colorimetric study of polyetheretherketone (PEEK) and its carbon fiber composite*. S.A.M.P.E. quarterly, 1990. **21**(2): p. 42-46.
35. Atkinson, J.R., J.N. Hay, and M.J. Jenkins, *Enthalpic relaxation in semi-crystalline PEEK*. Polymer, 2002. **43**(3): p. 731-735.
36. Green, S. and J. Schlegel, *A polyaryletherketone biomaterial for use in medical implant applications*. 2001.

37. Hay, J.N., J.I. Langford, and J.R. Lloyd, *Variation in unit cell parameters of aromatic polymers with crystallization temperature*. Polymer, 1989. **30**(3): p. 489-493.
38. Kemmish, D., *Update on the technology and applications of polyaryletherketones*. 2010, Shawbury, Shropshire :: iSmithers, a Smithers Group Co.
39. Domininghaus, H., *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*, ed. P. Elsner, P. Eyerer, und T. Hirth. Vol. 8. 2013, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.
40. Kurtz, S.M., *PEEK Biomaterials Handbook*. 2012: Elsevier Inc.
41. Rae, P.J., E.N. Brown, and E.B. Orler, *The mechanical properties of poly(ether-ether-ketone) (PEEK) with emphasis on the large compressive strain response*. Polymer, 2007. **48**(2): p. 598-615.
42. Liebermann, A., et al., *Physicomechanical characterization of polyetheretherketone and current esthetic dental CAD/CAM polymers after aging in different storage media*. The Journal of Prosthetic Dentistry, 2016.
43. Monich, P.R., et al., *Physicochemical and biological assessment of PEEK composites embedding natural amorphous silica fibers for biomedical applications*. Materials Science and Engineering: C, 2017.
44. Panayotov, I.V., F. Cuisinier, and J. Yachouh, *Polyetheretherketone (PEEK) for medical applications*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2016. **27**(7): p. 118.
45. Li, H.M., et al., *The effects on polyetheretherketone and polyethersulfone of electron and γ irradiation*. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1999. **6**(3): p. 295-303.
46. Kwarteng, K.B. and C. Stark, *Carbon fiber reinforced PEEK (APC-2/AS-4) composites for orthopaedic implants*. S.A.M.P.E. quarterly, 1990. **22**(1): p. 10-14.
47. Gil, F.J., et al., *In vitro corrosion behaviour and metallic ion release of different prosthodontic alloys*. International Dental Journal, 1999. **49**(6): p. 361-367.
48. Bilhan, H., et al., *The Effect of Mucine, IgA, Urea, and Lysozyme on the Corrosion Behavior of Various Non-precious Dental Alloys and Pure Titanium in Artificial Saliva*. Journal of Biomaterials Applications, 2007. **22**(3): p. 197-221.
49. Meyer, M.R., et al., *Long-term durability of the interface in FRP composites after exposure to simulated physiologic saline environments*. Journal of Biomedical Materials Research, 1994. **28**(10): p. 1221-1231.
50. Boinard, E., R.A. Pethrick, and C.J. MacFarlane, *The influence of thermal history on the dynamic mechanical and dielectric studies of polyetheretherketone exposed to water and brine*. Polymer, 2000. **41**(3): p. 1063-1076.
51. Buggy, M. and A. Carew, *The effect of thermal ageing on carbon fibre-reinforced polyetheretherketone (PEEK)*. Journal of Materials Science, 1994. **29**(8): p. 2255-2259.
52. Toth, J.M., et al., *Polyetheretherketone as a biomaterial for spinal applications*. Biomaterials, 2006. **27**(3): p. 324-334.
53. Chen, M., et al., *Enhanced Bioactivity and Bacteriostasis of Surface Fluorinated Polyetheretherketone*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017.

54. Rivard, C.-H., S. Rhalmi, and C. Coillard, *In vivo biocompatibility testing of peek polymer for a spinal implant system: A study in rabbits*. Journal of Biomedical Materials Research, 2002. **62**(4): p. 488-498.
55. Ma, R. and T. Tang, *Current Strategies to Improve the Bioactivity of PEEK*. International Journal of Molecular Sciences, 2014. **15**(4): p. 5426-5445.
56. Schwitalla, A.D. and W.-D. Müller, *PEEK Dental Implants: A Review of the Literature*. Journal of Oral Implantology, 2013. **39**(6): p. 743-749.
57. Hahnel, S., et al., *Biofilm formation on the surface of modern implant abutment materials*, in *Clinical Oral Implants Research*. 2014. p. n/a-n/a.
58. Kolbeck, C., et al. *Biofilm formation on polyetheretherketone surfaces and cleaning options*. in *IADR*. 2013. Seattle, WA USA.
59. Volpe, S., et al., *Comparison of early bacterial colonization of PEEK and titanium healing abutments using real-time PCR*. Applied Osseointegration Research, 2008. **6**: p. 54-56.
60. Heikamp, F., *Untersuchung der weichgeweblichen Integration von verschiedenen Abutmentmaterialien und Abutmentoberflächenstrukturen in die periimplantäre Mukosa*, in *Medizinischen Fakultät der Universität Bonn*. 2012, Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.
61. Rea, M., et al., *Marginal healing using Polyetheretherketone as healing abutments: an experimental study in dogs*. Clinical Oral Implants Research, 2016.
62. Maté Sánchez de Val, J.E., et al., *Peri-implant tissue behavior around non-titanium material: Experimental study in dogs*. Annals of Anatomy - Anatomischer Anzeiger, 2016. **206**: p. 104-109.
63. Stawarczyk, B., et al., *Three-unit reinforced polyetheretherketone composite FDPs: Influence of fabrication method on load-bearing capacity and failure types*. Dental Materials Journal, 2015. **34**(1): p. 7-12.
64. Stawarczyk, B., et al., *Effect of different surface pretreatments and adhesives on the load-bearing capacity of veneered 3-unit PEEK FDPs*. The Journal of Prosthetic Dentistry, 2015. **114**(5): p. 666-673.
65. Taufall, S., et al., *Fracture load and failure types of different veneered polyetheretherketone fixed dental prostheses*. Clinical Oral Investigations, 2016. **20**(9): p. 2493-2500.
66. Zoidis, P., E. Bakiri, and G. Polyzois, *Using modified polyetheretherketone (PEEK) as an alternative material for endocrown restorations: A short-term clinical report*. The Journal of Prosthetic Dentistry, 2016.
67. Thyssen, J.P., *Nickel and cobalt allergy before and after nickel regulation – evaluation of a public health intervention*. Contact Dermatitis, 2011. **65**: p. 1-68.
68. Zoidis, P., I. Papathanasiou, and G. Polyzois, *The Use of a Modified Poly-Ether-Ether-Ketone (PEEK) as an Alternative Framework Material for Removable Dental Prostheses. A Clinical Report*. Journal of Prosthodontics, 2016. **25**(7): p. 580-584.
69. Park, C., et al., *Use of polyaryletherketone (PAEK) based polymer for implant-supported telescopic overdenture: A case report*. The Journal of Advanced Prosthodontics, 2017. **9**(1): p. 74-76.
70. Kappert, H.F., U. Blunck, and K. Eichner, *Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung: Werkstoffe unter klinischen Aspekten : 51 Tabellen / mit Beitr. von Uwe Blunck*. Vol. 6. 2008: Thieme. 488.

71. Zimmerli, B., et al., *Composite materials: Composition, properties and clinical applications*. Swiss Dental Journal, 2010. **120**(11): p. 972-79.
72. Ilie, N. and R. Hickel, *Resin composite restorative materials*. Australian Dental Journal, 2011. **56**: p. 59-66.
73. Yadav, R.D., et al., *A Comparative Analysis of Different Finishing and Polishing Devices on Nanofilled, Microfilled, and Hybrid Composite: A Scanning Electron Microscopy and Profilometric Study*. International Journal of Clinical Pediatric Dentistry, 2016. **9**(3): p. 201-208.
74. Engeln, J., *Einfluss unterschiedlicher Adhäsiv-Komposit-Kombinationen auf die Zugfestigkeit des Schmelzverbundes selbstützender Adhäsive und ihre Korrelation mit dem Penetrations- und Frakturverhalten in vitro*, in *Zahnerhaltungskunde und Parodontologie des CharitéCentrums 3 für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde der Medizinischen Fakultät Charité*. 2010, Charité - Universitätsmedizin Berlin: Berlin.
75. Van Landuyt, K.L., et al., *Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives*. Biomaterials, 2007. **28**(26): p. 3757-3785.
76. Sibold, N., et al., *Synthesis and characterization of (co)polymers containing a phosphonate function for use in dental composites*. Polymer, 2002. **43**(26): p. 7257-7267.
77. Van Meerbeek, B., et al., *Adhesives and cements to promote preservation dentistry*. Operative Dentistry, 2001. **6**: p. 119-144.
78. Ikemura, K. and T. Endo, *A review of our development of dental adhesives--effects of radical polymerization initiators and adhesive monomers on adhesion*. Dental Materials Journal, 2010. **29**(2): p. 109-21.
79. Sun, P., et al., *Well-defined cyclopropanone-masked dibenzocyclooctyne functionalized polymers from atom transfer radical polymerization*. Polymer, 2015. **64**: p. 202-209.
80. Lee, T.Y., et al., *The effect of monomer structure on oxygen inhibition of (meth)acrylates photopolymerization*. Polymer, 2004. **45**(18): p. 6155-6162.
81. Bähr, N., et al., *Effect of different adhesives combined with two resin composite cements on shear bond strength to polymeric CAD/CAM materials*. Dental Materials Journal, 2013. **32**(3): p. 492-501.
82. Kern, M., *Bonding to oxide ceramics-Laboratory testing versus clinical outcome*. Dental Materials, 2015. **31**(1): p. 8-14.
83. Ersu, B., et al., *Surface roughness and bond strengths of glass-infiltrated alumina-ceramics prepared using various surface treatments*. Journal of Dentistry, 2009. **37**(11): p. 848-856.
84. Hjerpe, J., et al., *Surface roughness and the flexural and bend strength of zirconia after different surface treatments*. The Journal of Prosthetic Dentistry, 2016. **116**(4): p. 577-583.
85. 3M ESPE *Technisches Produktprofil Rocatec*. 2017.
86. Zhou, L., et al., *The effect of different surface treatments on the bond strength of PEEK composite materials*. Dental Materials, 2014. **30**(8): p. e209-e215.
87. Rocha, R.F.V., et al., *Bonding of the Polymer Polyetheretherketone (PEEK) to Human Dentin: Effect of Surface Treatments*. Brazilian Dental Journal, 2016. **27**: p. 693-699.
88. Tang, X., et al., *Influences of surface treatments with abrasive paper and sand-blasting on surface morphology, hydrophilicity, mineralization and osteoblasts behaviors of n-CS/PK composite*. Scientific Reports, 2017. **7**(1): p. 568.

89. Fuhrmann, G., et al., *Resin bonding to three types of polyaryletherketones (PAEKs)—Durability and influence of surface conditioning*. Dental Materials, 2014. **30**(3): p. 357-363.
90. Sundfeld, D., et al., *The Effect of Hydrofluoric Acid Concentration and Heat on the Bonding to Lithium Disilicate Glass Ceramic*. Brazilian Dental Journal, 2016. **27**: p. 727-733.
91. Ouyang, L., et al., *Influence of sulfur content on bone formation and antibacterial ability of sulfonated PEEK*. Biomaterials, 2016. **83**: p. 115-126.
92. Almasi, D., et al., *Crystalline ha coating on peek via chemical deposition*. Applied Surface Science, 2014. **314**: p. 1034-1040.
93. Lv, C., et al., *Covalent attachment of polymeric monolith to polyether ether ketone (PEEK) tubing*. Analytica Chimica Acta, 2016. **932**: p. 114-123.
94. Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz, *Gesetz über die Durchführung von Maßnahmen des Arbeitsschutzes zur Verbesserung der Sicherheit und des Gesundheitsschutzes der Beschäftigten bei der Arbeit § 9 Besondere Gefahren*. 2017.
95. Hallmann, L., et al., *Effect of surface modifications on the bond strength of zirconia ceramic with resin cement resin*. Dental Materials, 2016. **32**(5): p. 631-639.
96. Tack, L., et al., *Immobilization of specific proteins to titanium surface using self-assembled monolayer technique*. Dental Materials, 2015. **31**(10): p. 1169-1179.
97. Akkan, C.K., et al., *Surface topography and wetting modifications of PEEK for implant applications*. Lasers in Medical Science, 2014. **29**(5): p. 1633-1639.
98. Ha, S.W., et al., *Surface analysis of chemically-etched and plasma-treated polyetheretherketone (PEEK) for biomedical applications*. Surface and Coatings Technology, 1997. **96**(2-3): p. 293-299.
99. Gan, K., et al., *Bioactivity and antibacterial effect of nitrogen plasma immersion ion implantation on polyetheretherketone*. Dental Materials, 2016. **32**(11): p. e263-e274.
100. Sproesser, O., et al., *Work of adhesion between resin composite cements and PEEK as a function of etching duration with sulfuric acid and its correlation with bond strength values*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2014b. **54**: p. 184-190.
101. Heimer, S., P.R. Schmidlin, and B. Stawarczyk, *Effect of different cleaning methods of polyetheretherketone on surface roughness and surface free energy properties*. Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials, 2016. **14**(3): p. e248-e255.
102. Heimer, S., et al., *Surface properties of polyetheretherketone after different laboratory and chairside polishing protocols*. The Journal of Prosthetic Dentistry, 2016.
103. Sirisha, K., et al., *Validity of bond strength tests: A critical review: Part I*. Journal of Conservative Dentistry : JCD, 2014. **17**(4): p. 305-311.
104. de Andrade, A.M., et al., *Evaluating resin-enamel bonds by microshear and microtensile bond strength tests: effects of composite resin*. Journal of Applied Oral Science, 2010. **18**(6): p. 591-598.
105. Heintze, S.D., *Clinical relevance of tests on bond strength, microleakage and marginal adaptation*. Dental Materials, 2013. **29**(1): p. 59-84.

106. Scherrer, S.S., P.F. Cesar, and M.V. Swain, *Direct comparison of the bond strength results of the different test methods: A critical literature review*. Dental Materials, 2010. **26**(2): p. e78-e93.
107. Armstrong, S., et al., *Adhesion to tooth structure: A critical review of "micro" bond strength test methods*. Dental Materials, 2010. **26**(2): p. e50-e62.
108. Braga, R.R., et al., *Adhesion to tooth structure: A critical review of "macro" test methods*. Dental Materials, 2010. **26**(2): p. e38-e49.
109. Martin, A., *Zugverbundfestigkeitsuntersuchungen von Hochleistungskunststoffen nach unterschiedlichen Vorbehandlungsmethoden*, in *Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik*. 2015, Ludwig-Maximilians-Universität: Munich.
110. Wegner, S.M., W. Gerdes, and M. Kern, *Surface morphology and wettability of sandblasted PEEK and its composites*. International Journal of Prosthodontics, 2002b. **23**: p. 267-272.
111. De Munck, J., et al., *Four-year Water Degradation of Total-etch Adhesives Bonded to Dentin*. Journal of Dental Research, 2003. **82**(2): p. 136-140.
112. Fukushima, T., et al., *Effect of primers containing N-methylolacrylamide or N-methylolmethacrylamide on dentin bond durability of a resin composite after 5 years*. Journal of Dentistry, 2001. **29**(3): p. 227-234.
113. De Munck, J., et al., *Four-year water degradation of a resin-modified glass-ionomer adhesive bonded to dentin*. European Journal of Oral Sciences, 2004. **112**(1): p. 73-83.
114. Mair, L. and P. Padipatvuthikul, *Variables related to materials and preparing for bond strength testing irrespective of the test protocol*. Dental Materials, 2010. **26**(2): p. e17-e23.
115. De Munck, J., et al., *A Critical Review of the Durability of Adhesion to Tooth Tissue: Methods and Results*. Journal of Dental Research, 2005. **84**(2): p. 118-132.
116. Sedev, R.V., J.G. Petrov, and A.W. Neumann, *Effect of Swelling of a Polymer Surface on Advancing and Receding Contact Angles*. Journal of Colloid and Interface Science, 1996. **180**(1): p. 36-42.
117. Baracco, B., et al., *Effect of thermal aging on the tensile bond strength at reduced areas of seven current adhesives*. Odontology, 2013. **101**(2): p. 177-185.
118. KRÜSS GmbH 2016.
119. Young, T., *An Essay on the Cohesion of Fluids*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1805. **95**: p. 65-87.
120. Owens, D.K. and R.C. Wendt, *Estimation of the surface free energy of polymers*. Journal of Applied Polymer Science, 1969. **13**(8): p. 1741-1747.
121. Kaelble, D.H., *Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids*. The Journal of Adhesion, 1970. **2**(2): p. 66-81.
122. Fowkes, F.M., *Attractive Forces at Interfaces*. Industrial and Engineering Chemistry, 1964. **56**: p. 40-52.
123. Bredent *Sicherheitsinformation für Medizinprodukte visio.link*. 2017.
124. 3M ESPE *Technisches Produktprofil Sinfony*. 2015.
125. VITA Zahnfabrik *Produktinformationen Broschüre VITA VM LC*. 2016.
126. Mack, G.L. and D.A. Lee, *Surface tensions of molten salts and contact angle measurements of molten salts on solids*. The Journal of Physical Chemistry, 1936. **40**: p. 169-176.

-
127. Bortz, J. and C. Schuster, *Statistik für Human- und Sozialwissenschaftler*. Vol. 7. 2010, Berlin Heidelberg: Springer Medizin.
 128. Gaus, W. and R. Muche, *Medizinische Statistik: Angewandte Biometrie für Ärzte und Gesundheitsberufe*, ed. 1. 2013, Stuttgart: Schattauer GmbH.
 129. Neugebauer, E.A.M., W. Mutschler, and L. Claes, *Von Der Idee Zur Publikation: Erfolgreiches Wissenschaftliches Arbeiten In Der Medizinischen Forschung*. 2011: Springer.
 130. Rutherford, A., *ANOVA and ANCOVA: A GLM Approach*. 2012: Wiley.
 131. Shu, S., et al., *Chemical anchoring of lauryl methacrylate-based reversed phase monolith to 1/16" o.d. polyetheretherketone tubing*. *Journal of Chromatography A*, 2012. **1242**: p. 59-66.
 132. Asmussen, E., A. Peutzfeldt, and A. Sahafi, *Bonding of resin cements to post materials: Influence of surface energy characteristics*. *Journal of Adhesive Dentistry*, 2005. **7**(3): p. 231-234.
 133. Piwowarczyk, A., H.-C. Lauer, and J.A. Sorensen, *In vitro shear bond strength of cementing agents to fixed prosthodontic restorative materials*. *Journal of Prosthetic Dentistry*, 2004. **92**(3): p. 265-273.