

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

**Einfluss der Oberflächenvorbehandlung und
Oberflächenkonditionierung auf die adhäsive Befestigung
von zahnfarbenen Restaurationsmaterialien**

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

vorgelegt von
Nina Lümke, MSc
aus
Herford
2019

Mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät
der Universität München

Berichterstatterin: PD Dr. Dipl. Ing. (FH) Bogna Stawarczyk, MSc
Mitberichterstatter: Prof. Dr. Karin Huth
Prof. Dr. Gabriele Kaeppler
Prof. Dr. Johannes Randzio
Dekan: Prof. Dr. med. dent. Reinhard Hickel
Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juli 2019



LUDWIG-
MAXIMILIANS-
UNIVERSITÄT
MÜNCHEN

Promotionsbüro
Medizinische Fakultät



Eidesstattliche Versicherung

Lümkemann, Nina

Name, Vorname

Ich erkläre hiermit an Eides statt,

dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

Einfluss der Oberflächenvorbehandlung und Oberflächenkonditionierung auf die adhäsive Befestigung von zahnfarbenen Restaurationsmaterialien

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 26. Februar 2019

Ort, Datum

Nina Lümkemann

Unterschrift Doktorandin bzw. Doktorand

von Herzen für Mama und Papa.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	6
2	Eigene Arbeiten.....	8
2.1	Originalarbeit: Lümke­mann N, Eichberger M, Stawarczyk B. Different PEEK qualities irradiated with light of different wavelengths: Impact on Martens hardness. Dent Mater 2017;33(9):968–75 (IF: 4.039)	8
2.2	Originalarbeit: Lümke­mann N, Eichberger M, Stawarczyk B. Bonding to Different PEEK Compositions: Impact of Dental Light Curing Units. Materials 2017;10:67 (IF: 2.467) 18	
2.3	Originalarbeit: Lümke­mann N, Eichberger M, Stawarczyk B. Different surface modifications combined with universal adhesives: the impact on the bonding properties of zirconia to composite resin cement. Clin Oral Investig 2019 [epub ahead of print] (IF: 2.386) 30	
3	Diskussion.....	42
3.1	Martenshärteparameter von unterschiedlichen PEEK Materialien nach Bestrahlung mit unterschiedlichen Wellenlängen.....	42
3.2	Verbundfestigkeit zu unterschiedlichen PEEK Materialien unter dem Einfluss verschiedener Polymerisationslampen	46
3.3	Verbundfestigkeit zwischen Zirkonoxid und Befestigungsmaterial unter dem Einfluss unterschiedlicher Oberflächenvorbehandlungen in Kombination mit unterschiedlichen Universaladhäsiven	48
4	Zusammenfassung und Ausblick.....	52
	Summary.....	54
	Literaturverzeichnis	56
	Danksagung	63

1 Einleitung und Zielsetzung

Für festsitzende Versorgungen aus zahnfarbenen Restaurationsmaterialien stellt die adhäsive Befestigung einen wichtigen Parameter für den klinischen Langzeiterfolg dar. Für polymerbasierte Restaurationsmaterialien, wie Polyetheretherketone (PEEK), ist die adhäsive Befestigung notwendig, um überhaupt einen adhäsiven Verbund zu weiteren dentalen Materialien erzielen zu können. Für ästhetische Restaurationen, wie aus transluzentem Zirkonoxid, stellt die adhäsive Befestigung auch bei minimaler Schichtstärke die Möglichkeit dar, eine hohe Ästhetik zu bewahren und gleichzeitig die Gesamtstabilität zu steigern. Auch wenn bereits für beide genannten Werkstoffe, zuverlässige Vorgehensweisen zur Oberflächenvorbehandlung und Oberflächenkonditionierung erarbeitet sind, die eine dauerhafte, adhäsive Befestigung ermöglichen, gibt es werkstoffspezifische Faktoren, die die Verbundfestigkeit zum jeweiligen Restaurationsmaterial beeinflussen können. Im Folgenden werden diese kurz charakterisiert.

Bei PEEK handelt es sich um einen teilkristallinen Thermoplast, der als Hochleistungspolymer zur Familie der Polyaryletherketone (PAEK) gehört. Aufgrund seiner chemischen Struktur zeichnet sich PEEK nicht nur durch eine gute Biokompatibilität, sondern auch durch eine hohe Beständigkeit gegenüber radioaktiver Strahlung und gute Röntgentransparenz aus [1,2]. Außerdem wird PEEK im Vergleich zu anderen dentalen Polymeren durch hohe Festigkeit und Steifigkeit charakterisiert [1]. Der Elastizitätsmodul (E-Modul) liegt für ungefüllte PEEK Materialien bei ca. 4 GPa, lässt sich jedoch durch das Dotieren mit Füllstoffen steigern [1]. Hierdurch ist PEEK in Bezug auf seine elastischen Eigenschaften dem menschlichen Knochen sehr ähnlich [1]. Weiterhin besticht PEEK durch das graue/beige Aussehen, das in Bezug auf die optischen Eigenschaften der Grundfarbe des menschlichen Zahnes ähnlich ist. Wiederum durch das Hinzufügen von Füllstoffpartikeln, lässt sich die Farbe optimieren. Für dental eingesetzte PEEK Materialien hat sich der Füllstoff Titanoxid (TiO_2) etabliert, der abhängig vom Hersteller in unterschiedlichen Füllstoffgehalten (0 bis >30 Gew.-%) eingesetzt wird. Hierdurch erscheinen die Materialien in unterschiedlichen Farben und zeigen auch abhängig vom Füllstoffgehalt Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften [3].

Untersuchungen haben gezeigt, dass PEEK als metallfreie Alternative für Implantate, sowie herausnehmbare und festsitzende Restaurationen geeignet ist [4-10]. Einer der wichtigsten Faktoren der dabei untersucht wurde, ist der Verbund zwischen PEEK und weiteren dentalen Materialien [11-16]. Dieser gilt aufgrund des inerten Oberflächencharakters von PEEK als herausfordernd. Dennoch kann durch eine Oberflächenvorbehandlung in Form von Korundstrahlen in Kombination mit einer Konditionierung mit ausgewählten Adhäsiven ein dauerhafter Verbund erzielt werden [11-13,15]. Die höchsten Verbundeigenschaften wurden dabei stets in Kombination mit dem lighthärtenden Adhäsiv visio.link erzielt [11-13]. Bislang ist

jedoch nicht bekannt, welchen Einfluss dabei verschiedene Wellenlängenbereiche von Polymerisationslampen auf die mechanischen Eigenschaften von unterschiedlichen PEEK Materialien und die Verbundfestigkeit zu Befestigungskomposite haben.

Zirkonoxid zeichnet sich, ähnlich wie PEEK, durch eine hohe Festigkeit und gute Biokompatibilität aus, und besticht zusätzlich durch eine ansprechende Ästhetik. In Bezug auf die Ästhetik, wurde das etablierte Zirkonoxid (3Y-TZP) in den letzten Jahren weiterentwickelt. Ziel bei der Weiterentwicklung war, die optischen Eigenschaften in Bezug auf eine gesteigerte Transluzenz zu verbessern und dabei die guten mechanischen Eigenschaften zu bewahren. Die Steigerung der Transluzenz ist insbesondere für den monolithischen Einsatz des Materials von Interesse, wodurch Zirkonoxid im sichtbaren Frontzahnbereich nicht mehr nur als Gerüstmaterial eingesetzt werden kann. Anders als PEEK, hat sich Zirkonoxid bereits im Laufe der Jahre erfolgreich als Gerüstmaterial für festsitzende Versorgungen etabliert, was sich durch hohe Erfolgsquoten und hohe Überlebensraten in klinischen Studien belegen lässt [17-23].

Doch auch hier stellt einer der wichtigsten Faktoren die adhäsive Befestigung der festsitzenden Restauration dar, die in Bezug auf die transluzenter werdenden Materialien, die minimalinvasiven Behandlungskonzepte und die daraus resultierenden geringen Restaurationsschichtstärken stark an Bedeutung gewinnt. Bisher hat sich das Aufrauen der Zirkonoxidoberfläche mittels Korundstrahlen mit der Verwendung eines phosphathaltigen Adhäsives und eines adhäsiven Befestigungskomposites etabliert [24]. Es ist jedoch bekannt, dass das Korundstrahlen zu einer Schädigung des Zirkonoxids führen kann [25, 26], weshalb nach alternativen, schonenderen Methoden zur Oberflächenvorbehandlung gesucht wird.

Zu diesem Zweck, werden in der vorliegenden Arbeit, folgende Punkte zusammenfassend untersucht.

1. Martenshärteparameter von unterschiedlichen PEEK Materialien nach Belichtung mit unterschiedlichen Wellenlängen
2. Verbundfestigkeit zu unterschiedlichen PEEK Materialien unter dem Einfluss verschiedener Polymerisationslampen
3. Verbundfestigkeit zwischen Zirkonoxid und Befestigungsmaterial unter dem Einfluss unterschiedlicher Oberflächenvorbehandlungen in Kombination mit unterschiedlichen Universaladhäsiven

2 Eigene Arbeiten

2.1 Originalarbeit: Lümckemann N, Eichberger M, Stawarczyk B. Different PEEK qualities irradiated with light of different wavelengths: Impact on Martens hardness. Dent Mater 2017;33(9):968–75 (IF: 4.039)

Zusammenfassung

Problemstellung: Um einen dauerhaften Verbund zwischen PEEK und weiteren polymerbasierten Materialien zu erzielen wird eine Oberflächenkonditionierung mit lichthärtenden MMA-haltigen Adhäsiven empfohlen. Bisher ist nicht bekannt, welchen Einfluss Wellenlängenbereiche von verschiedenen Polymerisationslampen auf die mechanischen Eigenschaften von unterschiedlichen PEEK Materialien haben.

Ziel: Die vorliegende Untersuchung hatte das Ziel den Einfluss der Bestrahlung mit unterschiedlichen Wellenlängen auf die Martenshärteparameter von PEEK Materialien mit unterschiedlichem TiO₂ Füllstoffgehalt (PEEK/0%, PEEK/20% und PEEK/30%) zu untersuchen.

Material und Methode: Für die Messung der Martenshärteparameter (Martenshärte: HM, elastischer Eindringmodul: E_{IT}) wurden 40 Prüfkörper pro PEEK Material hergestellt und mit Aluminiumoxid mit der Partikelgröße von 50 µm korundgestrahlt. HM und E_{IT} wurden longitudinal nach einer Bestrahlung von 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 180, 360 und 540 s der PEEK Prüfkörper mit Polymerisationslampen in unterschiedlichen Wellenlängen: Elipar S10 (430-480 nm), EyeVolutionMAX (385-390 nm; 465-470 nm), Translux CL (380-500 nm) und bre.Lux Power Unit (370-500 nm) gemessen. Zusätzlich wurden die Martenshärteparameter HM und E_{IT} von 10 menschlichen Zähnen im Bereich von Schmelz und Dentin gemessen. Die Daten wurden mittels 3-way ANOVA mit partiellen Eta-Quadrat (η_p^2) und post-hoc Tukey-HSD ($p < 0,05$) analysiert.

Ergebnisse: Das PEEK Material zeigte den größten Einfluss auf die Martenshärteparameter, gefolgt von der Wellenlänge ($p < 0,013$). PEEK/>30% ($197,35 \pm 19,9$ N/mm²), gefolgt von PEEK/20% ($191,45 \pm 15,49$ N/mm²) zeigten höhere Werte für HM als PEEK/0% ($189,55 \pm 16,89$ N/mm²). PEEK/>30% ($5,49 \pm 0,4$ kN/mm²) und PEEK/20% ($5,38 \pm 0,26$ kN/mm²) zeigten einen höheren elastischen Eindringmodul (E_{IT}) als PEEK/0% ($4,77 \pm 0,36$ kN/mm²). Die Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 430-480 nm resultierte in höheren HM Werten (PEEK/0%: $193,28$ N/mm², PEEK/20%: $198,83$ N/mm², PEEK/>30%: $200,5$ N/mm²) im Vergleich zu Prüfkörpern, die mit einer Wellenlänge von 380-500 nm bestrahlt wurden (PEEK/0%: $186,63$ N/mm², PEEK/20%: $191,05$ N/mm², PEEK/>30%: $196,13$ N/mm²). Die

Bestrahlung mit 430-480 nm (PEEK/0%: 4,95 kN/mm², PEEK/20%: 5,52 kN/mm², PEEK/>30%: 5,59 kN/mm²) und 370-500 nm (PEEK/0%: 4,92 kN/mm², PEEK/20%: 5,43 kN/mm², PEEK/>30%: 5,53 kN/mm²) führte im Vergleich zu Prüfkörpern, die mit einer Wellenlänge von 380-500 nm (PEEK/0%: 4,72 kN/mm², PEEK/20%: 5,34 kN/mm², PEEK/>30%: 5,47 kN/mm²) bestrahlt wurden, zu höheren E_{IT} Werten. Die Dauer der Bestrahlung hatte keinen Einfluss auf die Ergebnisse der Martenshärteparameter. Schmelz (HM: 2263,6±405,16 N/mm², E_{IT}: 63,16±19,24 kN/mm²) und Dentin (HM: 468,2±30,77 N/mm², E_{IT}: 14,14±4,59 kN/mm²) zeigten höhere HM und E_{IT} Werte als die getesteten PEEK Materialien (p<0,001).

Schlussfolgerung: Die Bestrahlung mit unterschiedlichen Wellenlängen zeigt einen Einfluss auf die Martenshärteparameter. Mit Erhöhung des TiO₂ Füllstoffgehaltes steigen auch die Martenshärteparameter der PEEK Materialien. Jedoch zeigen PEEK Materialien geringere Martenshärteparameter als Schmelz und Dentin im natürlichen, menschlichen Zahn.

Klinische Relevanz: Die mechanischen Eigenschaften von PEEK sind stark vom TiO₂ Füllstoffgehalt abhängig und sollten demnach immer indikationsbezogen ausgewählt werden. Außerdem ist bei der Bestrahlung von PEEK Materialien mit unterschiedlichen Wellenlängenbereichen zur Lichthärtung von Adhäsiven Vorsicht geboten, um eine Veränderung der initialen Eigenschaften zu vermeiden.

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.intl.elsevierhealth.com/journals/dema

Different PEEK qualities irradiated with light of different wavelengths: Impact on Martens hardness



Nina Lümekemann, Marlis Eichberger, Bogna Stawarczyk*

Department of Prosthodontics, Dental School, Ludwig-Maximilians University Munich, Goethestrasse 70, 80336 Munich, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 December 2016

Received in revised form

24 January 2017

Accepted 7 June 2017

Keywords:

PEEK

Surface properties

Martens hardness

Wavelengths

ABSTRACT

Objectives. To assess the impact of irradiation on Martens hardness parameters of different PEEK qualities filled with titanium dioxide (TiO₂), namely PEEK/0%, PEEK/20%, and PEEK/>30%.

Methods. For Martens hardness (HM) measurements, 40 specimens of each PEEK quality were fabricated and air-abraded with 50 μm Al₂O₃. HM parameters of PEEK specimens were measured initially and stepwise after irradiating for 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 180, 360 and 540 s using light units with different wavelength: Elipar S10 (430–480 nm), EyeVolutionMAX (385–390 nm + 465–470 nm), Translux CL (380–500 nm) and bre.Lux Power Unit (370–500 nm). HM parameters of 10 human teeth were measured initially on enamel and dentin. Data was analysed using 3-way ANOVA with partial eta-squared (η_p^2) and post-hoc Tukey-HSD-test ($p < 0.05$).

Results. PEEK qualities followed by the wavelength showed the highest effect on Martens hardness ($p < 0.013$). PEEK/>30% (197.35 ± 19.9 N/mm²), followed by PEEK/20% (191.45 ± 15.49 N/mm²) showed significantly higher values for HM than PEEK/0% (189.55 ± 16.89 N/mm²). PEEK/>30% (5.49 ± 0.4 kN/mm) and PEEK/20% (5.38 ± 0.26 kN/mm²) presented higher indentation modulus (E_{IT}) than PEEK/0% (4.77 ± 0.36 kN/mm²). Irradiated with wavelength of 430–480 nm (PEEK/0%: 193.28 N/mm², PEEK20%: 198.83 N/mm², PEEK/>30%: 200.5 N/mm²) indicated higher HM compared to specimens irradiated with 380–500 nm (PEEK/0%: 186.63 N/mm², PEEK20%: 191.05 N/mm², PEEK/>30%: 196.13 N/mm²). Irradiation using 430–480 nm (PEEK/0%: 4.95 kN/mm², PEEK20%: 5.52 kN/mm², PEEK/>30%: 5.59 kN/mm²) and 370–500 nm (PEEK/0%: 4.92 kN/mm², PEEK20%: 5.43 kN/mm², PEEK/>30%: 5.53 kN/mm²) indicated higher E_{IT} values compared to specimens irradiated with 380–500 nm (PEEK/0%: 4.72 kN/mm², PEEK20%: 5.34 kN/mm², PEEK/>30%: 5.47 kN/mm²). Duration of irradiation presented no impact on results. Enamel (HM: 2263.6 ± 405.16 , E_{IT} : 63.16 ± 19.24) and dentin (HM: 468.2 ± 30.77 N/mm², E_{IT} : 14.14 ± 4.59 kN/mm²) presented significantly higher HM and E_{IT} than the tested PEEK qualities ($p < 0.001$).

Significance. Irradiation with different wavelength impacted HM parameter. The increase of TiO₂ percentage in PEEK matrix improved the HM parameter. However, PEEK showed significantly lower HM parameter than human teeth.

© 2017 The Academy of Dental Materials. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

* Corresponding author. Fax: +49 89 4400 59502.

E-mail address: Bogna.stawarczyk@med.uni-muenchen.de (B. Stawarczyk).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2017.06.005>

0109-5641/© 2017 The Academy of Dental Materials. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The high performance thermoplastic polyetheretherketone (PEEK) is meanwhile known as alternative to conventional metal framework materials [1–3] because of its favourable and outstanding mechanical properties [4,5]. In comparison to metals, conventional polymer materials are generally characterized by high elasticity and ductility, which may be limiting factors for the application of polymer materials in dental use. Here, the material must withstand forces during either fabrication or mastication, retain their flexural strength and fracture toughness and be resistant to corrosion, friction and wear [6].

Actual developments encourage the trend to design materials that are similar to the natural tooth structure concerning mechanical and optical properties. Accordingly, the low elastic modulus for unfilled PEEK materials of 3–4 GPa [4,5] is a drawback that limits its application for particular indications in dentistry. However, developments have shown that the elastic modulus as well as mechanical properties of PEEK can be improved by adding different fillers [4]. PEEK is either reinforced with carbon or glass fibres of varying lengths or spherical filler particles like barium-phosphate (BaSO_4) or titanium dioxide (TiO_2) with filler contents up to 30%. In general, fibre reinforcement provides the PEEK structure with better biomechanical performance due to their superior properties in tension and flexure and are proven to reach flexural moduli and strengths seven times those of materials with spherical filler particles [7]. However, the improved mechanical properties seem to depend on the fibre length, the fibre type, the orientation and the filler content [7,8]. To the present time in dentistry, PEEK is only doped with TiO_2 particles that provide the required biocompatibility and serve as whitening pigments in addition [5,9]. TiO_2 -filled PEEK examined an increase in flexural strength and elastic modulus with increasing proportion of powder [9]. In comparison to TiO_2 , filler particles of BaSO_4 had no substantial influence on the mechanical properties of PEEK which was assumed to a greater hardness of TiO_2 towards BaSO_4 [9]. Providing PEEK materials with increasing hardness and optimized colour characteristics at the same time might facilitate the range of indication.

Generally, the hardness of materials is defined as resistance to deformation and thus is an indicator for durability [10]. Regarding to polymer-based materials, the hardness may be influenced by several factors like the yield strength, tensile strength and the elastic modulus [10–12]. Because of the reason, that on the one hand deformation during loading is assumed to be elastic and plastic in nature [13] and that on the other hand the visco-elastic recovery of materials was proven to have a significant effect on the outcome of the hardness parameters, the Martens hardness test method is obviously advantageous for testing dental materials [10]. Moreover, the hardness of polymer-based materials can be affected by the presence, quantity and size of filler particles [7,14] as well as by external influences like UV-radiation [15]. Even though PEEK is known to be resistance to radiation [4], investigations have shown that certain wavelength can affect the mechanical and chemical surface properties [15–17]. This is an important aspect, as dental materials are frequently encountered by dir-

ation of different wavelength in dentistry either in laboratory during veneering procedures or in practice during the cementation of restorations.

Therefore, literature shows that a surface pretreatment of PEEK by air-abrasion and additional condition using an adhesive system is necessary in order to overcome the inert surface character and to enable adequate bonding to other dental materials. In particular, the adhesive system visio link (bre-dent) resulted in highest bond strengths [3,18–21]. As visio.link is polymerised by light curing, the air-abraded PEEK surface is exposed to radiation of certain wavelengths.

Due to the fact, that TiO_2 is also known to be influenced by UV-radiation [22,23], the present study investigates the impact of radiation with light of different wavelength on the Martens hardness parameter of three different PEEK qualities. Moreover, the initial hardness parameter of PEEK are compared to those of enamel and dentin, as the potential of PEEK increases for several indications in dental use and versatile information about the high-performance thermoplastic are needed. The tested null hypothesis was that an increased percentage of TiO_2 in the PEEK matrix as well as the light unit with different wavelength show no impact on Martens hardness parameter, regardless on the duration of radiation.

2. Materials and methods

Forty PEEK specimens for each PEEK quality (Tizian PEEK: PEEK/0%; Dentokeep: PEEK/20%; breCAM BioHPP: PEEK/>30%; $N=120$, Table 1) with a surface area of approximately 16 mm² and a thickness of 3 mm were cut under dry conditions using a handpiece (KaVo EWL K9, KaVo Dental, Biberach/Riß, Germany) and embedded in acrylic resin (ScanDiQuick A and B, ScanDia, Hagen, Germany, Lot No.09201 and 09202). The specimens were polished up to P1200 (SiC paper, Struers, Willich, Germany) for 20 s with an automatic polishing device (Tegramin 20, Struers) under permanent water cooling. After ultrasonically cleaning (L&R Transistor/Ultrasonic T-14, L&R, Kearny, NJ, USA) for 60 s in distilled water, the specimens were air-abraded (basis Quattro IS, Renfert, Hilzingen, Germany) with alumina particles (Al_2O_3 , Orbis Dental, Münster, Germany) using following air-abrading parameters: particle size 50 µm, duration 10 s, distance 1 mm at 45°, a pressure of 0.4 MPa and ultrasonically cleaned and air-dried again. Air-abrasion was used in order to adjust the surface modification of PEEK that is recommended to achieve adequate bonding to other dental resin composite materials like luting or veneering materials. Specimens of each PEEK quality were divided into 4 groups according to light units with different wavelength Elipar S10: 430–480 nm, EyeEvolution MAX: 385–390 nm + 465–470 nm, Translux CL: 380–500 nm and bre.Lux Power Unit: 370–500 nm. For Elipar S10 and Translux CL the light intensities were determined using a precise dental radiometer (Bluephase Meter II, Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) (Table 2).

To analyse the Martens hardness parameters (HM in N/mm² and E_T in kN/mm²), a universal hardness testing machine (ZHU 0.2/Z2.5, Zwick Roell, Ulm, Germany) was used. Therefore, 10 PEEK specimens for each group were irradiated using the corresponding light unit which was either directly

Table 1 – Summary of used materials according to the product name, the abbreviation, composition, manufacturer and LOT No.

	Product name	Abbreviation	Composition	Manufacturer	Lot. No.
Poly-etheretherketone	Tizian PEEK Blank	PEEK/0%	Polyetheretherketone	Schütz Dental Group	2014004126
	Dentokeep PEEK Disc	PEEK/20%	Polyetheretherketone, filled with 20% TiO ₂	NT-Trading	11DK14001
	breCAM.BioHPP milling blank, dentin shade 2	PEEK/>30%	Polyetheretherketone, filled with >30% TiO ₂	Bredent	438251

Table 2 – Summary of used light units of different wavelength according to the category, application field, product name, manufacturer and technical details.

Category	Application	Product name	Manufacturer	Technical details	
				Light intensity in mW/cm ²	Wavelength in nm
LED	Chairside	Elipar S10	3M, Seefeld, Germany	1200	430–480
	Labside	EyeEvolution MAX	Dreve, Unna, Germany	–	1 × 385–390 6 × 465–470
Halogen	Chairside	Translux CL	Heraeus Kulzer, Hanau, Germany	450	380–500
	Labside	Bre.Lux Power Unit	Bredent, Senden, Germany	220	370–500

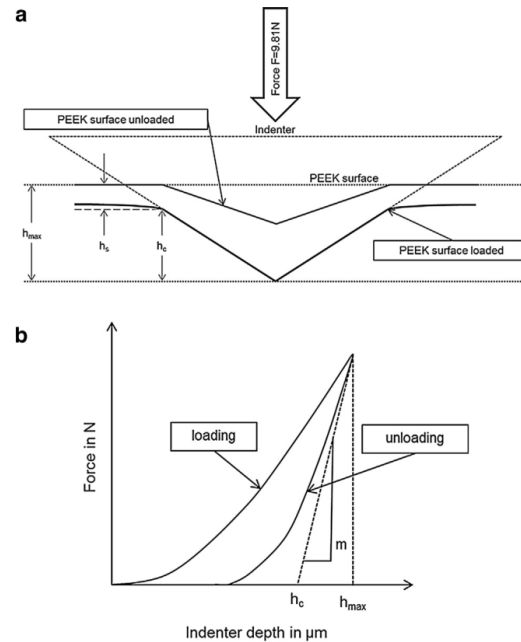
hold onto the specimen surface with a distance of 5 mm or the specimen was put into the polymerisation furnace. Generally, the specimens were stored in dry atmosphere. The duration of irradiation was 540 s in total, while hardness was measured 12 times on each specimen including initially and longitudinally after 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 180, 360 and 540 s on each specimen, resulting in 480 measurements for each PEEK quality. Therefore, the diamond indenter pyramid ($\alpha = 136^\circ$) of the testing machine was pressed vertically into the air-abraded and irradiated specimen surface with a load of 9.807 N for 10 s (Fig. 1a). The maximum depth of the indenter in PEEK was 0.04 mm. The indenter displacement represented the total amount of elastic deformation of the surface along with the plastic depth of the impression [10,24]. Martens hardness (HM) and indentation modulus (E_{IT}) values were calculated (testXpert V12.3 Master, Zwick) according to following equations (DIN EN ISO 14577) [25]:

$$HM = \frac{F}{A_s(h)} = \frac{F}{26.43 * h^2}$$

$$E_{IT} = (1 - \nu_s^2) * \left(\frac{1}{E_r} - \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \right)^{-1} \text{ with } E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2C\sqrt{A_p}}$$

with HM in N/mm², F (test force) in N, $A_s(h)$ (surface area of the indenter at the distance h from the trip) in mm², E_{IT} in kN/mm², E_i (elastic modulus of indenter) in N/mm², ν_s (Poisson ratio of specimen) and ν_i (Poisson ratio of indenter) with $\nu_s = 0.35$ [26] and $\nu_i = 0.3$.

Additionally, Martens hardness parameters were measured for 10 human molars, concentrating on the enamel and the dentin area of each molar separately. Extracted human teeth were stored in a closed container in distilled water in a fridge. Distilled water is changed in regular intervals. To measure the hardness of enamel, 10 molars were embedded in acrylic resin (ScandiQuick) and carefully polished in longitudinal direction using SiC paper (P1200, Struers) to guarantee a plane specimen surface at least. For measuring of dentin, dentin was exposed by further polishing in longitudinal direction (P4000,

**Fig. 1 – Schematic graphic of the loading and unloading process during measurement of Martens hardness (a) with corresponding loading and unloading curves (b).**

Struers). To ensure the measurement in dentin, specific areas were selected microscopically and marked.

Descriptive statistics (mean \pm SD) were calculated. To determine the significant differences between the PEEK quality, duration of irradiation and light unit the multivariate 3-way ANOVA together with partial eta-squared (η_p^2) was

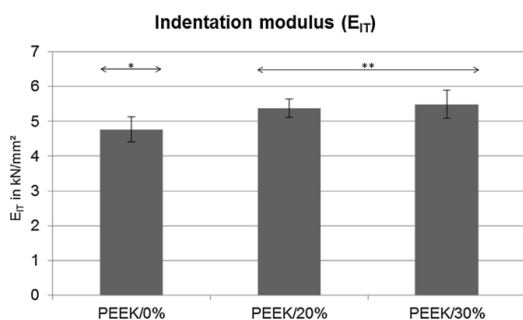


Fig. 2 – Initial values of indentation modulus (E_{IT}) for different PEEK qualities. (*) indicates significant differences.

computed. For comparison between the PEEK qualities and the human teeth substrates univariate 1-way ANOVA was used. Significant differences and homogenous groups were determined using post-hoc Tukey-HSD-test while the level of significance was defined to 5% for all statistical tests using SPSS statistic software (version 23.0.0.0, IBM, Armonk, NY, USA).

3. Results

For HM and E_{IT} values, the PEEK qualities showed the highest effect (HM: $\eta_p^2 = 0.035$, $p < 0.001$; E_{IT} : $\eta_p^2 = 0.433$, $p < 0.001$) followed by the wavelength (HM: $\eta_p^2 = 0.019$, $p = 0.013$; E_{IT} : $\eta_p^2 = 0.035$, $p < 0.001$) while the duration of irradiation showed no significant impact on the results ($p > 0.519$) (Table 3).

In general, PEEK/>30% ($p < 0.001$) followed by PEEK/20% ($p = 0.042$) showed significantly higher values for HM than unfilled PEEK/0% (Fig. 2). PEEK/>30%, and PEEK/20% presented higher E_{IT} values than unfilled PEEK ($p = 0.085$).

Specimens irradiated using the wavelength of 430–480 nm (Elipar S10) indicated higher HM values compared to specimens irradiated with the wavelength of 380–500 nm (Translux CL) ($p = 0.008$). The wavelength of the remaining light units showed no statistical differences ($p = 0.183$ and $p = 0.577$). With respect to E_{IT} , the wavelength of 430–480 nm (Elipar S10) ($p < 0.001$) together with the wavelength of 370–500 nm (bre.Lux Power Unit) ($p = 0.037$) showed significantly higher values compared to the wavelength of 380–500 nm (Translux CL).

Enamel and dentin presented significantly higher HM and E_{IT} than the tested PEEK qualities ($p < 0.001$) (Fig. 3)

4. Discussions

PEEK as part of the high performance thermoplastics is generally characterized by a low elastic modulus that can be improved by adding titanium dioxide (TiO₂) as filler particle. This may also have an impact on the hardness which in turn can be affected by several factors in practical dental use. For this reason, the present study assess the impact of irradiation with different wavelength on the Martens hardness of

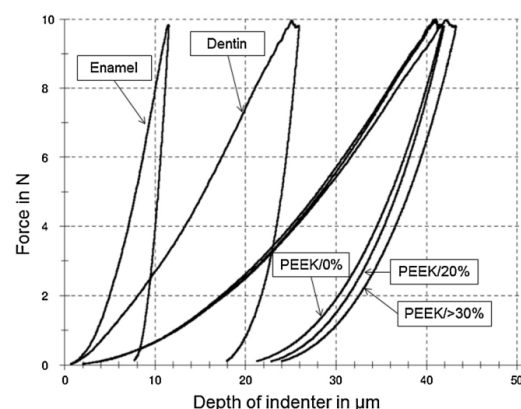


Fig. 3 – Force-indentation depth curve illustrating the loading and unloading curves for dentin, enamel and the different PEEK qualities (PEEK/0%, PEEK/20%, PEEK/>30%) in comparison.

different TiO₂-filled PEEK qualities and compares the initial hardness parameter to those of human teeth.

First of all, the results indicate that the Martens hardness of PEEK can be improved significantly by adding increasing contents of TiO₂ as filler particle. This is in agreement with literature that investigated the microhardness of PEEK and also confirmed an increase of hardness values with increasing particle loading [14]. Additionally, it was concluded that PEEK filled with nanoparticles resulted in higher microhardness values compared to PEEK filled with macroparticles. This shows that the hardness parameter are also affected by the particle size and the distribution [10,14]. Unfortunately, for the present study and the investigated PEEK qualities, no information about the size of the filler particle is provided by the manufacturer.

An increasing proportion of TiO₂ particles was also found to rise the flexural strength and flexural modulus due to a coherent degree of crystallinity. This effect was not seen for filler particles of BaSO₄ and suggested in a greater hardness of TiO₂ towards BaSO₄ [9], which supports the present increase of hardness. As unfilled and powder-filled samples (BaSO₄ and TiO₂) did not exhibit any fracture during bending tests, it is assumed that filler particles are equally distributed in the matrix and also performed the intended bonding with it [9]. For this reason, the probability that the measured hardness values are consistent for the investigated PEEK qualities is given.

In comparison to the conventional hardness methods such as Vickers, Brinell, Rockwell or Knoop, the Martens hardness gives additional information about the material properties by measuring the indentation modulus (E_{IT}) which is advantageous for polymer-based materials like PEEK. Considering, that here the hardness value results from the indentation depth under working load, the effect of elastic and plastic deformation as well as the visco-elastic recovery of the material are included (Fig. 1b) [10,13]. According to the initial Martens hardness values, the investigated PEEK qualities

Table 3 – Descriptive statistics (mean \pm SD) for Martens hardness parameter (HM in N/mm² and E_H in kN/mm²) according to the light unit, the PEEK quality and the duration of irradiation.

Light unit	PEEK quality		Time in s											
			0	5	10	20	30	40	60	80	100	180	360	540
Elipar S10, 3M 430–480 nm	0% TiO ₂	HM	204.0 \pm 13.5	190.6 \pm 7.5	199.0 \pm 18.6	192.8 \pm 15.2	183.8 \pm 14.0	194.4 \pm 28.1	198.6 \pm 11.8	195.8 \pm 18.3	189.8 \pm 11.9	192.6 \pm 17.0	191.8 \pm 16.5	186.8 \pm 13.4
		mean \pm SD	201.6 \pm 7.6	222.8 \pm 25.3	186.8 \pm 25.8	197.0 \pm 18.2	199.6 \pm 15.6	194.6 \pm 28.4	199.8 \pm 17.3	182.2 \pm 18.3	204.4 \pm 9.6	194.6 \pm 20.6	193.6 \pm 11.4	209.0 \pm 29.6
	20% TiO ₂	E _H	212.0 \pm 11.6	182.6 \pm 14.8	219.4 \pm 8.0	201.6 \pm 11.4	196.6 \pm 15.1	206.6 \pm 7.0	199.0 \pm 17.3	191.0 \pm 11.9	184.0 \pm 16.0	205.2 \pm 17.2	205.8 \pm 10.3	202.2 \pm 8.2
		mean \pm SD	5.06 \pm 0.35	4.90 \pm 0.71	5.10 \pm 0.35	4.96 \pm 0.24	4.80 \pm 0.32	5.00 \pm 0.42	5.04 \pm 0.15	4.88 \pm 0.53	4.92 \pm 0.20	5.0 \pm 0.27	4.96 \pm 0.29	4.8 \pm 0.35
	20% TiO ₂	E _H	5.56 \pm 0.15	5.94 \pm 0.52	5.34 \pm 0.40	5.46 \pm 0.27	5.50 \pm 0.23	5.42 \pm 0.34	5.50 \pm 0.22	5.28 \pm 0.38	5.64 \pm 0.15	5.48 \pm 0.39	5.46 \pm 0.15	5.7 \pm 0.50
		mean \pm SD	5.74 \pm 0.24	5.34 \pm 0.30	5.92 \pm 0.08	5.54 \pm 0.29	5.44 \pm 0.34	5.72 \pm 0.08	5.62 \pm 0.33	5.46 \pm 0.29	5.24 \pm 0.44	5.72 \pm 0.24	5.76 \pm 0.17	5.60 \pm 0.30
EyeVolution MAX, Dreve 385–390 + 465–470 nm	0% TiO ₂	HM	187.4 \pm 14.1	206.8 \pm 15.9	205.4 \pm 16.7	198.2 \pm 7.5	198.4 \pm 12.7	183.6 \pm 13.2	200.2 \pm 15.0	181.2 \pm 30.6	177.4 \pm 14.3	198.4 \pm 7.8	189.2 \pm 15.7	189.8 \pm 9.9
		mean \pm SD	185.8 \pm 7.5	188.2 \pm 27.5	198.4 \pm 10.0	171.4 \pm 27.8	200.2 \pm 16.1	197.2 \pm 23.0	186.2 \pm 6.6	213.4 \pm 10.2	214.0 \pm 17.4	200.6 \pm 13.8	204.0 \pm 14.1	181.0 \pm 13.5
	20% TiO ₂	E _H	181.4 \pm 25.1	196.4 \pm 6.8	203.2 \pm 13.4	202.0 \pm 6.3	194.6 \pm 25.5	206.2 \pm 15.9	200.4 \pm 7.8	196.6 \pm 9.2	203.0 \pm 11.1	199.4 \pm 19.2	189.0 \pm 33.2	202.4 \pm 12.3
		mean \pm SD	4.60 \pm 0.36	5.14 \pm 0.21	5.12 \pm 0.30	5.02 \pm 0.13	4.74 \pm 0.17	4.76 \pm 0.27	5.04 \pm 0.15	4.74 \pm 0.59	4.46 \pm 0.44	5.02 \pm 0.11	4.86 \pm 0.29	4.82 \pm 0.36
	20% TiO ₂	E _H	5.30 \pm 0.14	5.32 \pm 0.47	5.54 \pm 0.18	5.08 \pm 0.47	5.52 \pm 0.27	5.44 \pm 0.42	5.28 \pm 0.18	5.80 \pm 0.26	5.74 \pm 0.28	5.56 \pm 0.27	5.58 \pm 0.26	5.18 \pm 0.24
		mean \pm SD	5.14 \pm 0.48	5.50 \pm 0.07	5.66 \pm 0.27	5.56 \pm 0.18	5.46 \pm 0.41	5.68 \pm 0.22	5.64 \pm 0.18	5.48 \pm 0.34	5.64 \pm 0.29	5.58 \pm 0.34	5.42 \pm 0.59	5.56 \pm 0.44
Translux CL, Heraeus Kulzer 380–500 nm	0% TiO ₂	HM	179.4 \pm 15.6	187.4 \pm 27.7	203.2 \pm 11.4	189.2 \pm 14.8	191.8 \pm 34.3	186.0 \pm 24.1	188.0 \pm 17.8	189.6 \pm 17.4	181.6 \pm 18.5	150.8 \pm 36.7	205.6 \pm 26.1	187.0 \pm 8.15
		mean \pm SD	185.2 \pm 17.0	192.8 \pm 25.2	186.0 \pm 16.4	189.6 \pm 17.1	192.8 \pm 27.2	185.6 \pm 25.7	197.4 \pm 7.9	203.8 \pm 11.0	186.8 \pm 5.6	187.4 \pm 24.1	184.2 \pm 46.5	201.0 \pm 12.7
	20% TiO ₂	E _H	191.6 \pm 8.1	191.4 \pm 13.0	199.8 \pm 11.2	196.4 \pm 12.7	201.8 \pm 14.0	182.8 \pm 27.5	200.6 \pm 12.8	200.6 \pm 19.1	204.6 \pm 21.6	197.2 \pm 10.5	194.0 \pm 9.4	192.8 \pm 20.4
		mean \pm SD	4.66 \pm 0.26	4.84 \pm 0.50	5.08 \pm 0.23	4.92 \pm 0.22	4.88 \pm 0.60	4.50 \pm 1.13	4.82 \pm 0.36	4.86 \pm 0.43	4.70 \pm 0.32	3.74 \pm 1.37	4.88 \pm 1.05	4.76 \pm 0.15
	20% TiO ₂	E _H	5.22 \pm 0.22	5.36 \pm 0.45	5.30 \pm 0.26	5.34 \pm 0.33	5.42 \pm 0.39	5.30 \pm 0.37	5.48 \pm 0.19	5.58 \pm 0.16	5.28 \pm 0.15	5.14 \pm 0.43	5.06 \pm 1.00	5.54 \pm 0.23
		mean \pm SD	5.42 \pm 0.23	5.36 \pm 0.39	5.56 \pm 0.21	5.44 \pm 0.17	5.62 \pm 0.33	5.36 \pm 0.49	5.54 \pm 0.27	5.40 \pm 0.64	5.62 \pm 0.39	5.56 \pm 0.18	5.50 \pm 0.19	5.34 \pm 0.23
bre.Lux Power Unit, bre.dent 370–500 nm	0% TiO ₂	HM	187.4 \pm 18.2	191.4 \pm 20.0	192.4 \pm 10.5	167.8 \pm 30.1	185.2 \pm 14.0	177.6 \pm 21.1	199.8 \pm 13.0	194.0 \pm 22.4	199.2 \pm 9.0	187.4 \pm 10.6	196.8 \pm 19.7	195.6 \pm 19.8
		mean \pm SD	193.2 \pm 22.7	195.2 \pm 13.3	184.2 \pm 21.8	193.4 \pm 21.6	192.8 \pm 17.1	201.8 \pm 14.7	190.2 \pm 24.9	211.4 \pm 13.8	195.8 \pm 15.4	178.2 \pm 40.7	186.2 \pm 9.2	196.4 \pm 26.3
	20% TiO ₂	E _H	204.4 \pm 19.0	206.4 \pm 12.1	200.4 \pm 18.7	201.2 \pm 13.2	200.8 \pm 10.2	197.6 \pm 15.7	201.2 \pm 5.7	175.4 \pm 48.1	201.8 \pm 18.8	202.0 \pm 15.3	190.8 \pm 7.6	194.6 \pm 11.2
		mean \pm SD	4.76 \pm 0.36	4.94 \pm 0.32	5.00 \pm 0.20	4.62 \pm 0.54	4.82 \pm 0.33	4.78 \pm 0.50	5.18 \pm 0.35	4.94 \pm 0.42	5.0 \pm 0.31	4.88 \pm 0.16	5.06 \pm 0.30	5.06 \pm 0.32
	20% TiO ₂	E _H	5.44 \pm 0.39	5.44 \pm 0.27	5.24 \pm 0.36	5.42 \pm 0.24	5.42 \pm 0.24	5.40 \pm 0.24	5.40 \pm 0.24	5.72 \pm 0.30	5.44 \pm 0.92	5.24 \pm 0.58	5.32 \pm 0.16	5.54 \pm 0.40
		mean \pm SD	5.66 \pm 0.37	5.68 \pm 0.28	5.56 \pm 0.33	5.50 \pm 0.19	5.46 \pm 0.38	5.56 \pm 0.21	5.60 \pm 0.21	5.22 \pm 0.73	5.62 \pm 0.37	5.66 \pm 0.27	5.46 \pm 0.02	5.40 \pm 0.28

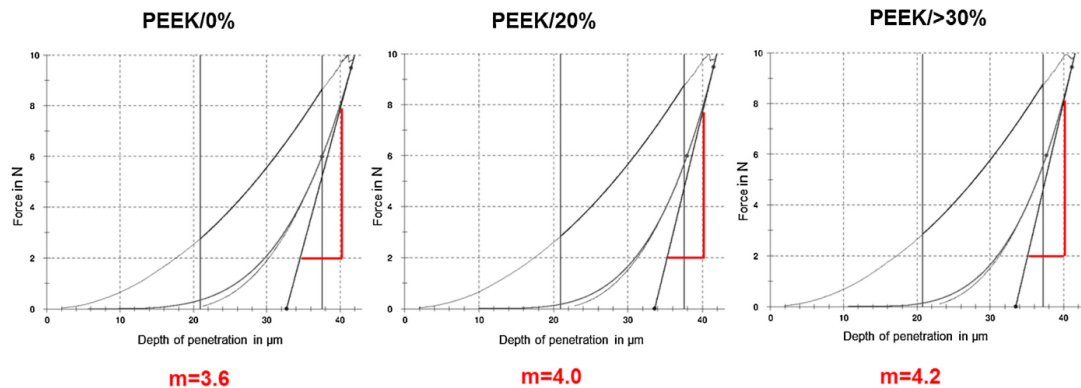


Fig. 4 – Loading and unloading curves for different PEEK qualities with increasing gradients of the tangent.

also show increasing initial values for the indentation modulus when filled with TiO_2 . The increase of the E_{IT} demonstrates that the elasticity of the material is reduced which is associated with an increase of the elastic modulus (Fig. 4) and is in agreement with previous studies [9]. On the one hand, a sufficient elastic modulus is important for dental restorations to guarantee certain stability, whereas a sufficient elasticity of the material can also be advantageous to prevent antagonistic teeth from wear and to deliver dampening properties for the mandibular joint. An increased percentage of TiO_2 obviously provides the PEEK matrix with higher elastic moduli due to a higher hardness of the filler particle, but still it is not sure whether the increase is sufficient for a certain stability and durability of dental restorations. Investigations of the flexural and the pressure behaviour of different PEEK qualities evaluated all tested materials to be suitable for the use of dental restorations and implants. All tested PEEK qualities demonstrated higher flexural strength than the required minimum strength for plastic material in dental use (65 MPa) and even the unfilled PEEK material resulted in sufficient pressure strength of 122.77 MPa regarding to the maximum bite force of a first molar [9,27].

Besides to the PEEK quality and the percentage of TiO_2 particles, the hardness values are also affected by irradiation of different wavelength using light curing units (LCUs). This is important to notice because materials are often exposed to light of different wavelength in dental use. For the present investigation, the choice of wavelength or rather of the LCU was first of all based on the difference between a conventional halogen and the increasing use of light-emitting diode (LED) LCUs. These are characterized by a smaller range of wavelength, higher light intensities, longer lifetimes and no heat or noise development. Moreover, the chosen LCUs considered a device for labside and chairside application for both types. The results demonstrate significantly lower values for Martens hardness parameters after irradiating the specimen's surface with a wavelength of 380–500 nm compared to 430–480 nm, irrespectively of the duration of irradiation. Thus, it can either be assumed that the wavelength of 380–500 nm (halogen LCU) softens the PEEK matrix or that the wavelength of 430–480 nm

(LED LCU) causes a brittleness of the PEEK matrix. In general, the high performance thermoplastic PEEK is known to be resistant to gamma rays [28] but previous studies have shown an impact of UV radiation resulting in oxidation processes on the material surface [17]. Furthermore, radiation is recently used to functionalize the surface of biomaterials like PEEK which emphasizes the impact of irradiation [16]. Investigating the photochemical reaction of PEEK under tensile load after the exposure of UV radiation at the wavelength range of 250–400 nm using a xenon lamp found an impact on the mechanical properties [15]. Here, the hardness of PEEK sheets increased after UV radiation. With respect to previous studies, this effect was justified by crosslinking of the material that in turn is caused by UV exposure [15]. Thus, the tendency to embrittlement caused by crosslinking may be a possible explanation for the higher hardness parameter after irradiating the PEEK surface with the wavelength of 430–480 nm. However, the opposite assumption, that the wavelength of 350–500 nm softens the PEEK surface, is still conceivable as TiO_2 is known for photocatalytic effects caused by light of wavelength shorter than approximately 415 nm [22,23]. For this case it can be suspected, that TiO_2 particles are activated in the PEEK matrix using the wavelength of 380–500 nm, which loosen the network that becomes softer and less resistant to indentation. Both ranges of wavelength that showed significantly different values for hardness parameter belong to LCU for chairside application. The fact, that here the surface of the specimen is directly irradiated with a small distance to the LCU might be an explanation that there is no significant effect for the LCU for labside application, where the distance between specimen surface and light source is greater. The defined distance of 5 mm between the light source and the specimen surface was based on the application of labside LCU in clinical practice. Maybe, an even smaller distance might prevent a loss of energy which in turn may affect the results. To investigate this assumption, a standardized test set up is necessary.

For further possible explanation, the investigated light units were examined on temperature increase on the specimen surface for up to 90 s. Here, the greatest and comparable increase was seen for the labside light units of 380–500 nm

and 430–480 nm, which is in accordance with those light units resulting in significant different hardness values. For this reason, a heating effect seems to be less likely to affect the hardness. Moreover, PEEK as high performance thermoplastic with a melting temperature of approximately 334 °C should resist to temperature increase generated by dental light units.

Last, the investigated PEEK qualities resulted in initial Martens hardness values of approximately 200 N/mm² which is in accordance with prior investigations, where the values were proven to be comparable to PMMA-based materials [29,30]. Complementary, the present study compared the initial Martens hardness values of PEEK to those of natural enamel and dentin and showed that the parameters are not comparable. Natural dentin is characterized by a Martens hardness value that is approximately ten times higher than the values of different PEEK qualities [31] and has a Young's modulus of 15 GPa that even increases for natural enamel with a range of 40–83 GPa [32]. The reason may be justified by the chemical compositions of the natural teeth structure and synthetic polymers. The difference is, that enamel and dentin are mainly composed of inorganic minerals like calcium and phosphate, while the polymer network of PEEK predominantly consists of carbon atoms with corresponding functional groups and is thus characterised by an organic character. Moreover, the inorganic minerals of the natural tooth build a crystalline structure, while PEEK is a semi-crystalline material with a crystallinity of approximately 35% for unfilled qualities [28]. This difference may also be visual in Fig. 3. Here, a small effect with a decrease of force and indentation depth at maximum loading is observed for all materials except enamel. Enamel is the hardest material with the highest crystallinity and the lowest elasticity in the present investigation. Thus, plastic deformation is suggested to occur predominately during indentation. For materials with higher elasticity, a small elastic deformation part is suggested and also a brief interlocking of the indenter at maximum load due to softer surface properties. The more elastic the material, the higher the effect of brief interlocking of the indenter in the material surface.

Although the present study has shown that the hardness parameter of PEEK are not comparable to the natural tooth structure, but nonetheless PEEK was proven to demonstrate excellent abrasive properties and even despite of the significantly low elastic modulus and hardness, the abrasive resistance of PEEK is competitive with metallic alloys [33].

Based on the present results and with respect to clinical application, further studies should be conducted to examine important information and possible consequences. First of all it is to question whether embrittlement or softening takes place on the material surface. Are these effects long-term, do they disappear after a certain period of time or are they progressive? Both phenomenon may damage the material long-term and may cause a higher sensitivity towards external influences in dental application. It is to question, whether the regular application time of labside light units already impacts the material properties. For all this, spectroscopic analyses like FTIR and ATR may help to analyse a possible change of chemistry/chemical properties. Therefore, standardized test set-ups and thoughtful study designs are required. The field of research is open now.

5. Conclusions

Within the limitations of this in vitro investigation it can be concluded that:

- Increasing percentage of titanium dioxide (TiO₂) as filler particle in PEEK matrix enhance hardness parameter and reduce the elasticity of the material.
- Hardness parameter are influenced by irradiation with light curing units of different wavelength
- The duration of irradiation does not show an impact on the hardness parameter.
- The hardness parameters of unfilled and TiO₂-filled PEEK qualities are not comparable to the hardness parameter of the natural tooth structure.

Acknowledgements

This research was partially supported by research grant ZF4052001MUSAiF Projekt GmbH, Berlin, Germany, ZIM-Kooperationsprojekte, Projektträger des BMWi.

REFERENCES

- [1] Stawarczyk B, Beuer F, Wimmer T, Jahn D, Sener B, Roos M, et al. Polyetheretherketone—a suitable material for fixed dental prostheses? *J Biomed Mater Res Part B Appl Biomater* 2013;101:1209–16.
- [2] Stawarczyk B, Eichberger M, Uhrenbacher J, Wimmer T, Edelhoff D, Schmidlin PR. Three-unit reinforced polyetheretherketone composite FDPs: influence of fabrication method on load-bearing capacity and failure types. *Dent Mater J* 2015;34:7–12.
- [3] Stawarczyk B, Thrun H, Eichberger M, Roos M, Edelhoff D, Schweiger J, et al. Effect of different surface pretreatments and adhesives on the load-bearing capacity of veneered 3-unit PEEK FDPs. *J Prosthet Dent* 2015;114:666–73.
- [4] Kurtz SM, Devine JN. PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants. *Biomaterials* 2007;28:4845–69.
- [5] Toth JM, Wang M, Estes BT, Scifert JL, Seim 3 HB, Turner AS. Polyetheretherketone as a biomaterial for spinal applications. *Biomaterials* 2006;27:324–34.
- [6] Davis JR. *Handbook of materials for medical devices*. OH: Materials Park; 2003.
- [7] Zhang M, Matinlinna JP. E-glass fiber reinforced composites in dental applications. *Silicon* 2012;4:73–8.
- [8] Janda R. *Kunststoffverbundsysteme. Grundlagen, Anwendung, Verarbeitung, Prüfung*, Weinheim, 1990.
- [9] Schwitalla AD, Spintig T, Kallage I, Muller W-D. Flexural behavior of PEEK materials for dental application. *Dent Mater* 2015;31:1377–84.
- [10] Shahdad SA, McCabe JF, Bull S, Rusby S, Wassell RW. Hardness measured with traditional Vickers and Martens hardness methods. *Dent Mater* 2007;23:1079–85.
- [11] Darvell BW. *A glossary of terms for dental materials science*. Hong Kong; 1999.
- [12] Blake A. *Handbook of mechanics, materials, and structures*; 1985.
- [13] Oliver WC, Pharr GM. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in

- understanding and refinements to methodology. *J Mater Res* 2014;19(1).
- [14] Goyal RK, Tiwari AN, Negi YS. Microhardness of PEEK/ceramic micro- and nanocomposites. Correlation with Halpin–Tsai model. *Mater Sci Eng: A* 2008;491:230–6.
- [15] Nakamura H, Nakamura T, Noguchi T, Imagawa K. Photodegradation of PEEK sheets under tensile stress. *Polym Degrad Stab* 2006;91:740–6.
- [16] Zhou T, Zhu Y, Li X, Liu X, Yeung KW, Wu S, et al. Surface functionalization of biomaterials by radical polymerization. *Prog Mater Sci* 2016;83:191–235.
- [17] Surface oxidation of polyethylene, polystyrol and PEEK.
- [18] Keul C, Liebermann A, Schmidlin PR, Roos M, Sener B, Stawarczyk B. Influence of PEEK surface modification on surface properties and bond strength to veneering resin composites. *J Adhes Dent* 2014;16:383–92.
- [19] Stawarczyk B, Keul C, Beuer F, Roos M, Schmidlin PR. Tensile bond strength of veneering resins to PEEK. Impact of different adhesives. *Dent Mater J* 2013;32:441–8.
- [20] Uhrenbacher J, Schmidlin PR, Keul C, Eichberger M, Roos M, Gernet W, et al. The effect of surface modification on the retention strength of polyetheretherketone crowns adhesively bonded to dentin abutments. *J Prosthet Dent* 2014;112:1489–97.
- [21] Silthampitag P, Chaijareenont P, Tattakorn K, Banjongprasert C, Takahashi H, Arksornnukit M. Effect of surface pretreatments on resin composite bonding to PEEK. *Dent Mater J* 2016;35:668–74.
- [22] Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, Zhang J, Horiuchi Y, Anpo M, et al. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. *Chem Rev* 2014;114:9919–86.
- [23] Fujishima A, Rao TN, Tryk DA. Titanium dioxide photocatalysis. *J Photochem Photobiol C: Photochem Rev* 2000;1:1–21.
- [24] Zinelis S, Al Jabbari YS, Gaintantzopoulou M, Eliades G, Eliades T. Mechanical properties of orthodontic wires derived by instrumented indentation testing (IIT) according to ISO 14577. *Prog Orthod* 2015;16:19.
- [25] BS EN ISO 14577-4:2007. Metallic materials – instrumented indentation test for hardness and materials parameters – part 4: test method for metallic and non-metall coatings; 77.040.10.
- [26] Greaves GN, Greer AL, Lakes RS, Rouxel T. Poisson's ratio and modern materials. *Nature Mater* 2011;10:823–37.
- [27] Schwitalla AD, Spintig T, Kallage I, Muller W-D. Pressure behavior of different PEEK materials for dental implants. *J Mech Behav Biomed Mater* 2016;54:295–304.
- [28] Wintermantel E, Ha S-W. *Medizintechnik Life Science Engineering; Interdisziplinarität, Biokompatibilität, Technologien, Implantate, Diagnostik, Werkstoffe, Zertifizierung, Business/Erich Wintermantel; Suk-Woo Ha. Berlin, Heidelberg; 2009.*
- [29] Liebermann A, Wimmer T, Schmidlin PR, Scherer H, Löffler P, Roos M, et al. Physicomechanical characterization of polyetheretherketone and current esthetic dental CAD/CAM polymers after aging in different storage media. *J Prosthet Dent* 2016;115:321–8, e2.
- [30] Zafar MS, Ahmed N. Nanoindentation and surface roughness profilometry of poly methyl methacrylate denture base materials. *Technol Health Care* 2014;22:573–81.
- [31] Mormann WH, Stawarczyk B, Ender A, Sener B, Attin T, Mehl A. Wear characteristics of current aesthetic dental restorative CAD/CAM materials: two-body wear, gloss retention, roughness and Martens hardness. *J Mech Behav Biomed Mater* 2013;20:113–25.
- [32] Najeeb S, Zafar MS, Khurshid Z, Siddiqui F. Applications of polyetheretherketone (PEEK) in oral implantology and prosthodontics. *J Prosthodont Res* 2016;60:12–9.
- [33] Zok FW, Miserez A. Property maps for abrasion resistance of materials. *Acta Mater* 2007;55:6365–71.

2.2 Originalarbeit: Lümckemann N, Eichberger M, Stawarczyk B. Bonding to Different PEEK Compositions: Impact of Dental Light Curing Units. Materials 2017;10:67 (IF: 2.467)

Zusammenfassung

Problemstellung: Wellenlängenbereiche von bestimmten Polymerisationslampen zeigen einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von unterschiedlichen PEEK Materialien. Demnach ist ein Einfluss der Wellenlängenbereiche zur Lichthärtung von visio.link auf die Verbundfestigkeit zwischen unterschiedlichen PEEK Materialien und Befestigungskomposite zu vermuten.

Ziel: Ziel dieser Untersuchung war es, den Einfluss unterschiedlicher Wellenlängenbereiche von Polymerisationslampen (LCUs) für die Lichthärtung des Adhäsives visio.link (VL) auf die Verbundfestigkeit (TBS) verschiedener PEEK Materialien zu testen.

Material und Methode: Insgesamt wurden 216 Prüfkörper aus drei verschiedenen PEEK Materialien mit unterschiedlichem TiO₂ Füllstoffgehalt (PEEK/0%, PEEK/20%, PEEK/>30%) eingebettet, poliert, korundgestrahlt (Al₂O₃, 50µm, 0,4 MPa) mit visio.link konditioniert und entweder mit einer Halogen- (HAL-LCU) oder eine LED- (LED-LCU) Polymerisationslampe, jeweils indiziert für chairside oder labside Anwendung, polymerisiert. Nach künstlicher Alterung im Thermolastwechsel (5000x, 5°C/55°C) wurde die Verbundfestigkeit gemessen und die Bruchbilder bestimmt. Die erzielten Verbundfestigkeiten wurden mit einer 2-way ANOVA, gefolgt vom Tukey-HSD, Kruskal-Wallis-H, Mann-Whitney-U, einem Chi²-Test und mit Hilfe einer Ciba-Geigy Tabelle (p<0,05) analysiert.

Ergebnisse: Die Polymerisationslampe zeigte den größten Einfluss auf die Verbundfestigkeit. Beide Halogen-Polymerisationslampen führten im Vergleich zu den LED-Polymerisationslampen unabhängig vom PEEK Material zu höheren Verbundfestigkeiten, ohne signifikante Unterschiede zwischen den Geräten für chairside oder labside Anwendung. In Bezug auf die unterschiedlichen PEEK Materialien, erzielte PEEK/20% im Vergleich zu PEEK/0% höhere Verbundfestigkeiten, wenn die labside Halogen- oder die labside LED Polymerisationslampe verwendet wurde. Zwischen PEEK/0% und PEEK/<30% wurden keine Unterschiede festgestellt. Für PEEK/20% wurden mit der labside Halogen-Polymerisationslampe höhere Verbundfestigkeiten erzielt, als mit der chairside Halogen-Polymerisationslampe. Hingegen erzielte PEEK/>30% mit der chairside LED-Polymerisationslampe höhere Verbundfestigkeiten, als mit der labside LED-Polymerisationslampe.

Schlussfolgerung: Das Adhäsiv visio.link erzielt einen effektiven und langzeitbeständigen Verbund zwischen unterschiedlichen PEEK Materialien und Befestigungskomposite, wenn es mit einer Halogen-Polymerisationslampe für 90 s lichtgehärtet wird.

Klinische Relevanz: Bei der Oberflächenkonditionierung von PEEK mit visio.link können unterschiedliche Wellenlängenbereiche von Polymerisationslampen und variierende TiO₂ Füllstoffgehalte im PEEK Material die Verbundeigenschaften und somit den Langzeiterfolg der befestigten Restauration beeinflussen.

Article

Bonding to Different PEEK Compositions: The Impact of Dental Light Curing Units

Nina Lümekemann, Marlis Eichberger and Bogna Stawarczyk *

Department of Prosthodontics, Dental School, Ludwig-Maximilians-University Munich, Goethestrasse 70, 80336 Munich, Germany; nina.luemekemann@med.uni-muenchen.de (N.L.); marlis.eichberger@med.uni-muenchen.de (M.E.)

* Correspondence: bogna.stawarczyk@med.uni-muenchen.de;
Tel.: +49-89-4400-59573; Fax: +49-89-4400-59502

Academic Editor: Marco Salerno

Received: 29 November 2016; Accepted: 10 January 2017; Published: 14 January 2017

Abstract: This study investigated the impact of different light curing units (LCUs) for the polymerization of adhesive system visio.link (VL) on the tensile bond strength (TBS) of different PEEK compositions. For TBS measurements, 216 PEEK specimens with varying amounts of TiO₂ (PEEK/0%, PEEK/20%, PEEK/>30%) were embedded, polished, air abraded (Al₂O₃, 50 μm, 0.4 MPa), conditioned using VL, and polymerized using either a halogen LCU (HAL-LCU) or a LED LCU (LED-LCU) for chairside or labside application, respectively. After thermocycling (5000 ×, 5/55 °C), TBS was measured, and fracture types were determined. Data was analyzed using a 2-way ANOVA followed by Tukey–HSD, Kruskal–Wallis H and Mann–Whitney U tests as well as a Chi²-test and a Ciba–Geigy table ($p < 0.05$). Globally, the light curing units, followed by PEEK composition, was shown to have the highest impact on TBS. The HAL-LCUs, compared to the LED-LCUs, resulted in a higher TBS for all PEEK compositions—without significant differences between chairside and labside units. Regarding the different PEEK compositions, PEEK/20%, compared to PEEK/0%, resulted in a higher TBS when both, HAL-LCUs or LED-LCUs were used for labside application. In comparison with PEEK/>30%, PEEK/20% resulted in a higher TBS after using HAL-LCU for labside application. No significant differences were found between PEEK/0% and PEEK/>30%. HAL-LCU with PEEK/20% for labside application showed a higher TBS than HAL-LCU with PEEK/20% for chairside application, whereas LED-LCU with PEEK/>30% for chairside application showed a higher TBS than LED-LCU with PEEK/>30% for labside application.

Keywords: PEEK; TiO₂; adhesive system; light curing units; LED; halogen; bonding properties; tensile bond strength; fracture types

1. Introduction

In dentistry, polyetheretherketone (PEEK) is one of the most frequently used high-performance thermoplastic [1]. Due to its excellent mechanical, physical, and chemical properties [2,3] it is applicable in a wide range of indications in the dental field [4]. Even though PEEK is a plastic material with a low elastic modulus, the mechanical properties are adjustable by adding varying amounts of titanium oxide (TiO₂) as filler particles [5]. TiO₂ is already known for different applications in dentistry, and, similar to PEEK, it is proven to be biocompatible. In addition, adding TiO₂ as inorganic filler particles also satisfies the optical properties for dental applications with PEEK and endorses extending the range of indications. For this reason, many studies have investigated the material regarding the relevant properties, e.g., wear resistance [6], fracture load [7–9], retention load and retention forces [10,11], hardness [12], flexural behavior [13], and discoloration [14]. PEEK has thus been proven to be a suitable material for fixed dental prostheses (FDPs) [15–17] and long-term restorations [4,6,10–13,18].

However, to apply PEEK successfully to the applications mentioned above, a durable and effective bonding to other dental materials is required. However, since PEEK is in focus in the field of dental materials science, this demand is known to be a critical factor due to its inert surface character. Recent studies have proven the enhanced bonding properties via surface modifications with PEEK consisting of air-particle abrasion and/or conditioning using adhesive systems. Regarding the particle size of Al_2O_3 , no influence on bonding properties has been found [18]. Regarding adhesive systems, compositions based on methylmethacrylate (MMA) in combination with other dimethacrylates (DMAs) showed significantly higher bonding strength [19].

Internal investigations indicated that the adhesive system Pekk Bond (Anaxdent) resulted in a significant higher bond strength when the PEEK surface was air-abraded with higher pressure (0.4 MPa). In comparison, the adhesive system visio.link (bredent) resulted in the highest bond strength irrespectively of the air-abrasion pressure when it was applied as recommended by the manufacturer. Since visio.link has been the most frequently investigated adhesive system on PEEK resulting in the highest bond strength [12,20–24], the chemical mechanism of adhesion is still challenging. Successful bonding is known to be a complex phenomenon that depends on many parameters and the interaction of chemical, physical, and mechanical effects can be influenced in unexpected ways by changing only one parameter during the bonding process.

With regard to the high potential of different PEEK compositions—unfilled and filled with varying amounts of TiO_2 particles—it is desirable to enable a durable cementation of PEEK restorations in chairside applications. Due to new technologies, chairside applications have become more and more attractive for the patient and the dentist, as it is timesaving. For this, LED light curing units (LED-LCUs) have been developed to replace the common halogen light curing units (HAL-LCUs). In comparison with well-established HAL-LCUs, the newer LED-LCUs are characterized by a smaller wavelength range, higher light intensities, and a longer lifetime. Moreover, they are timesaving, more user-friendly, and more comfortable for the patient because no ventilation is required, which in turn reduces heat and noise development. However, it has to be considered that the choice of LCU has to be made taking into account the photoinitiator used in the relevant adhesive system.

Since the light curing units for the polymerization of adhesive systems as well as the varying compositions of PEEK material are possible parameters that may influence bonding properties, this study investigated the null hypotheses that neither different PEEK compositions (PEEK/0%, PEEK/20%, and PEEK/>30%) nor the application of different light curing units (LED-LCUs and HAL-LCUs designed for either chairside or labside application) affect bonding properties with respect to the adhesive system visio.link. To characterize the bonding properties, tensile bond strength was measured, and corresponding fracture types were determined.

2. Material and Methods

This study investigated the impact of four different light curing units (LCUs) on the effectiveness of the adhesive system visio.link (bredent, Senden, Germany) as a surface conditioner for three different PEEK compositions with varying filler amounts of TiO_2 (PEEK/0%, PEEK/20%, PEEK/<30%) to achieve durable bonding. Therefore, tensile bond strength (TBS) measurements with fracture type (FT) analysis were performed (Figure 1). All materials and light curing units used in this study are listed in Table 1.

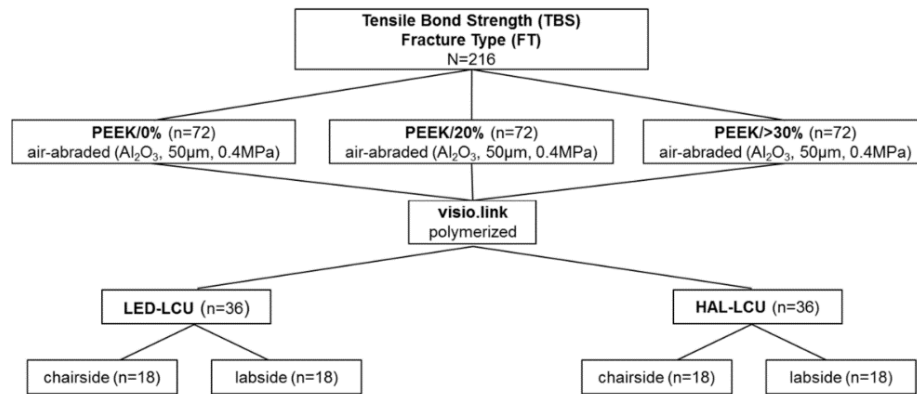


Figure 1. Study design for TBS measurement and fracture type analysis.

Table 1. Summary of used products and light curing units (LCUs).

Material Groups	Product Name Abbreviation	Manufacturer	LOT No.		
PEEK	Tizian PEEK PEEK/0%	Schütz Dental Group, Rosbach, Germany	2014004126		
	Dentokeep PEEK PEEK/20%	nt-trading, Karlsruhe, Germany	11DK14001		
	bre.CAM. BioHPP dentine shade 2 PEEK/>30%	bredent, Senden, Germany	438251		
Adhesive system	visio.link (VL)	bredent, Senden, Germany	135071		
Luting cement	Panavia SA Cement	Kuraray Medical Inc., Tokyo, Japan	058AAA		
Light curing unit (LCU)	Wavelength/Light Intensity				
	LED	chairside	Elipar S10	3M, Seefeld, Germany	430–480 nm 1200 mW/cm ²
		labside	EyeVolution MAX	Dreve, Unna, Germany	1 × 385–390 nm 6 × 465–470 nm
	Halogen	chairside	Translux CL	Heraeus Kulzer, Hanau, Germany	380–500 nm 450 mW/cm ²
labside		bre.Lux Power Unit	bredent, Senden, Germany	370–500 nm	

2.1. Preparation of Specimens

For TBS measurements, 216 PEEK specimens (PEEK/0%, PEEK/20%, PEEK/>30%, n = 72) with a surface area of approximately 16 mm² were cut under dry conditions using a handpiece (KaVo EWL K9, KaVo Dental GmbH, Biberach, Germany) and embedded in acrylic resin (ScandiQuick A and B, ScanDia, Hagen, Germany, Lot No. 09201 and 09202). Specimens were polished up to P1200 (SiC Foil, Struers, Ballerup, Denmark) for 20 s with an automatic polishing device (Tegramin 20, Struers, Ballerup,

Denmark) under permanent water cooling. After ultrasonically cleaning (L&R Transistor/Ultrasonic T-14, L&R, Kearny, NJ, USA) for 60 s in distilled water, the specimens were air-dried and air-abraded (basis Quattro IS, Renfert, Hilzingen, Germany) with alumina particles (Al_2O_3 , Orbis Dental, Münster, Germany) using the following air-abrading parameters: a particle size of 50 μm , a duration of 10 s, a distance of 5 mm at 45°, and a pressure of 0.4 MPa. After air-abrasion, specimens were ultrasonically cleaned and carefully air-dried.

Seventy-two specimens for each PEEK composition were subsequently divided into 4 groups according to the type of LCU (i.e., halogen vs. LED) and the type of application (i.e., chairside vs. labside) ($n = 18$) (Figure 1, Table 1). The air-abraded surface of the PEEK specimens was conditioned for 5 s with the adhesive system visio.link (VL) using a microbrush. Then, VL was polymerized either for 90 s when HAL-LCUs were used or 10 s when LED-LCUs were used.

The HAL-LCUs and LED-LCUs differ regarding chairside and labside applications. Chairside devices are designed to be applied intraoral by the dentist. For this, the chairside LCUs have a handle and can directly and be precisely directed towards the relevant area. The light intensities for both chairside LCUs were determined (Table 1) using a precise dental radiometer (Bluephase Meter II, Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein). In contrast, labside LCUs devices are designed for the fabrication of dental restorations in the dental laboratory. For this, so-called polymerization furnaces are used where the restoration is placed into it and interior mirrors guarantee a reflection of light onto the restoration.

The polymerization times were chosen depending on the type of LCU. The polymerization time of 90 s for the adhesive system visio.link using the halogen LCUs was chosen based on the manufacturer's recommendation. In comparison, the reduced polymerization time of 10 s using the LED LCUs was chosen based on the commonly used adhesive systems for chairside treatments that are polymerized for 10–20 s.

After polymerization of visio.link, an acrylic cylinder (SD Mechatronik GmbH, Feldkirchen-Westerham, Germany) with an inner diameter of 2.9 mm was positioned onto the conditioned PEEK surface, filled with self-adhesive resin cement (Clearfil SA Cement, Kuraray Medical, Tokyo, Japan) and polymerized for 20 s using a chairside LED-LCU (Elipar S10, 3M, Seefeld, Germany). Subsequently, all specimens were stored in distilled water at 37 °C for 24 h (HeraCee 150, Heraeus, Hanau, Germany) and aged by thermal cycling for 5000 cycles between 5 and 55 °C (Thermocycler THE 1100, SD Mechatronik, Feldkirchen-Westerham, Germany). After 2 h of relaxation, TBS measurements were performed with a crosshead speed of 5 mm/min by applying the tensile stress perpendicular to the specimen's surface until fracture of each specimen occurred (Zwick 1445 RetroLine, Zwick Roel Group, Ulm, Germany). TBS was calculated as the maximal force at the debonding/bonding area. Figure 2 presents the processing of the specimen preparation.

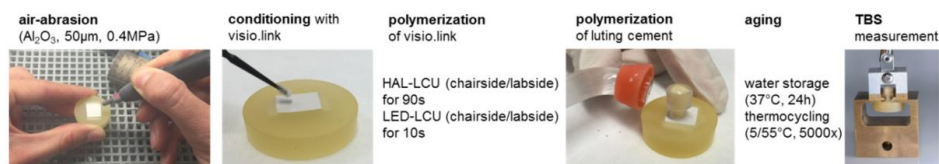


Figure 2. Process of specimen preparation.

2.2. Fracture Type Analysis

Corresponding FT of debonded areas were analyzed using a stereomicroscope at a magnification of 20× (Carl Zeiss Axioskop 2 MAT, Zeiss, Jena, Germany) and defined as follows: (1) adhesively—with no resin cements remnants left on the PEEK surface; (2) cohesively—with partial remnants of resin cement on PEEK to which the PEEK surface is also exposed.

2.3. Statistical Analyses

In the first step, data were analyzed using descriptive statistics (mean, standard deviation (SD), 95% confidence intervals (CI), minimum, median, and maximum). A Kolmogorov–Smirnov test examined the test groups on the assumption of normality. For global analysis, a univariate 2-way ANOVA was calculated followed by a partial eta-squared (η_p^2) to determine the effects of the investigated parameters on the results of TBS. Moreover, significant differences and homogenous groups were determined using a post-hoc Tukey–HSD test. Data were divided according to the null hypothesis and additional analyzed using non-parametric Kruskal–Wallis H and Mann–Whitney U tests. The relative frequency of fracture types were analyzed according to a Chi²-test and a Ciba–Geigy table. The level of significance was set to 5% for all statistical tests. All analyses were computed using the software IBM SPSS (Version 23; IBM Corporation, Armonk, NY, USA).

3. Results

3.1. Tensile Bond Strength

The highest impact on TBS was exerted by the light curing units ($\eta_p^2 = 0.630$, $p < 0.001$), while the PEEK composition also affected the TBS ($\eta_p^2 = 0.055$, $p = 0.003$). The Kolmogorov–Smirnov test indicated that 25% of the test groups were not normally distributed (Table 2). Therefore, the data was analyzed non-parametrically. The global analysis indicated significant higher TBS values for chairside and labside HAL-LCUs compared to the chairside and labside LED-LCUs ($p = 0.003$). However, between the HAL-LCUs and LED-LCUs, no significant differences regarding the intended individual application that the light units are designed for (chairside or labside) were observed. Regarding the different PEEK compositions, PEEK/20% showed the highest results of TBS ($p < 0.001$) followed by PEEK/>30% and PEEK/0% (Table 2).

Table 2. Descriptive statistics such as mean with standard deviation (SD), 95% confidence intervals (95% CI), and the minimum/median/maximum. All values for TBS are presented in MPa (N/mm²).

		TBS			
PEEK	Light Curing Unit	Mean \pm SD	95% CI	Min/Median/Max	
PEEK/0%	LED-LCU	chair	10.5 \pm 6.7 ^b	7.0; 13.8	0.0/9.0/ 23.8
		lab	6.8 \pm 4.7 ^{B,b}	4.3; 9.2	0.0/6.4/14.7
	HAL-LCU	chair	31.2 \pm 6.8 ^a	27.7; 34.6	12.1/31.0/41.2
		lab	31.0 \pm 4.9 ^{A,B,a}	28.4; 33.5	22.3/31.6/38.6
PEEK/20%	LED-LCU	chair	14.2 \pm 6.4 ^b	10.8; 17.4	0.0/15.6/23.6
		lab	13.2 \pm 9.6 ^{A,b}	8.3; 18.0	0.0/10.9/35.3
	HAL-LCU	chair	30.9 \pm 6.0 ^a	27.7; 33.9	15.3/32.5/39.1
		lab	35.1 \pm 10.0 ^{*,A,a}	30.0; 40.2	0.0/37.3/43.9
PEEK/>30%	LED-LCU	chair	13.5 \pm 9.2 ^b	8.8; 17.9	0.0/12.9/34.5
		lab	7.8 \pm 6.6 ^{*,A,B,b}	4.4; 11.2	0.0/8.2/17.3
	HAL-LCU	chair	29.0 \pm 9.8 ^{*,a}	24.0; 33.9	4.6/30.7/40.6
		lab	26.3 \pm 9.8 ^{B,a}	21.3; 31.3	2.6/28.3/39.7

LED: Light-emitting diode; HAL: halogen; LCU light curing unit; chair: chairside; lab: labside. * No normal distribution. ^{A,B} Significant differences between the PEEK compositions with the same light unit. ^{a,b} Significant differences between the light units with the same PEEK composition.

After dividing data according to null hypotheses, non-parametric tests indicated significant differences between PEEK compositions with HAL-LCU and LED-LCU for labside application

($p < 0.022$) (Table 2). Compared to PEEK/0%, PEEK/20% resulted in a higher TBS when labside LED-LCU were applied ($p < 0.034$). Compared to PEEK/>30%, PEEK/20% resulted in a higher TBS when labside HAL-LCU was applied ($p < 0.01$). In comparison with PEEK/0% and PEEK/>30%, no significant differences were found with respect to the LCUs ($p > 0.181$). Regarding the LCUs, significant differences between PEEK/20% and PEEK/>30% were found ($p < 0.001$). For PEEK/20%, the labside HAL-LCU resulted in a higher TBS than the chairside halogen unit ($p = 0.007$), while for PEEK/>30%, the chairside LED-LCU reached higher values than the labside LED-LCU ($p = 0.047$) (Table 2, Figure 3).

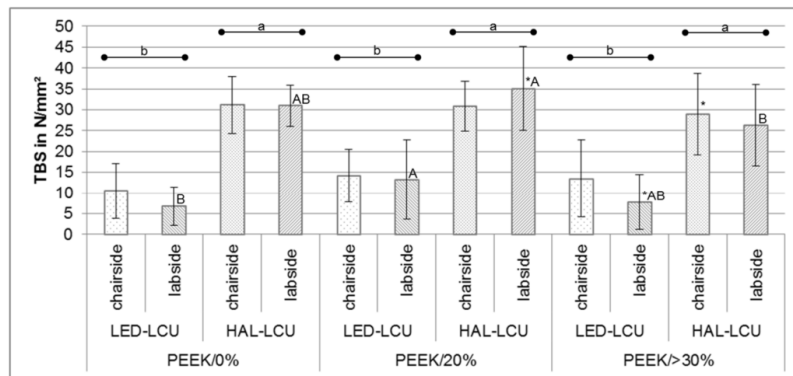


Figure 3. TBS (mean ± SD) divided by different PEEK compositions and LCUs with significant differences, respectively.

3.2. Fracture Types

The fracture types showed significant differences between the different LCUs ($p < 0.001$). The adhesive fracture type occurred more frequently for specimens polymerized using LED-LCUs, while for specimens polymerized with HAL-LCUs, the cohesive fracture type was observed more frequently (Table 3). No differences in fracture type were found between PEEK compositions. ($p = 0.878$).

Table 3. Relative frequency of adhesive and cohesive fracture types and 95% CI divided by LCU and PEEK composition.

PEEK	Fracture Types			
	Light Curing Unit		Adhesive	Cohesive
PEEK/0%	LED-LCU	chair	100 (80; 100)	0 (0; 19)
		lab	94 (72; 100)	6 (0; 28)
PEEK/20%	HAL-LCU	chair	0 (0; 19)	100 (80; 100)
		lab	6 (0; 28)	94 (72; 100)
PEEK/>30%	LED-LCU	chair	83 (57; 97)	17 (2; 42)
		lab	100 (80; 100)	0 (0; 19)
PEEK/>30%	HAL-LCU	chair	0 (0; 19)	100 (80; 100)
		lab	0 (0; 19)	100 (80; 100)
PEEK/>30%	LED-LCU	chair	89 (64; 99)	11 (0; 35)
		lab	89 (64; 99)	11 (0; 35)
PEEK/>30%	HAL-LCU	chair	11 (0; 35)	89 (64; 99)
		lab	6 (0; 28)	94 (72; 100)

LED: Light-emitting diode; HAL: halogen; LCU light curing unit; chair: chairside; lab: labside.

4. Discussion

Previously published literature has proven the adhesive system visio.link to achieve the best bonding properties as a surface conditioner after pretreatment of PEEK specimens when applied as recommended by the manufacturer. To the best of our knowledge, the impact of different light curing units for polymerization of visio.link on the bonding strength in combination with different PEEK compositions has not been investigated yet.

First of all, the results show that the highest bond strength for all PEEK compositions was achieved after polymerizing visio.link using halogen LCUs for both chairside or labside application. On the one hand, this is in accordance with all previously published studies [12,20–24]. On the other hand—of course—this is in accordance with the recommendation of the manufacturer. Basically, this fact is based on the chemical composition of visio.link as the used photoinitiator (diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide) requires a certain wavelength to cure successfully. The photoinitiator acrylphosphine oxide is a commonly used system for dental materials and shows the corresponding absorption maximum at a wavelength of 380 nm. The results and technical details show that the certain range of wavelength is only provided by the halogen LCUs but not by the LED-LCUs (Figure 4). Alternatively, to acrylphosphine oxide, camphor quinone is another well-established photoinitiator often used in dentistry. Compared to acrylphosphine oxide, camphor quinone shows the absorption maximum at higher wavelengths (468 nm) (Figure 4). This range of wavelength in turn is provided by the LED-LCUs but also by the HAL-LCUs and shows that HAL-LCUs provide a wider range of wavelength and thus are applicable for curing different photoinitiator systems successfully.

Moreover, the results show that the bonding properties are affected by the PEEK composition, as the amount of 20% TiO₂ filler particles resulted in the highest bond strength. Regarding the halogen LCUs, this finding may be caused by the activation of TiO₂ particles at wavelengths smaller than 385 nm. TiO₂ particles are known for intense UV absorption and superior hydrophilicity [25]. For medical applications, the antibacterial characteristics of irradiated TiO₂ materials especially are of interest [26]. When the antibacterial activity of nano-TiO₂-reinforced PEEK/PEI blends against two bacteria was investigated, reduced survival rates of the bacteria after UV irradiation with a wavelength of 365 nm were found [5]. This effect can be associated with the generation of reactive radicals (oxygen species) when TiO₂ materials are irradiated with UV light [27]. As the results of the present study were not explicit regarding the different PEEK compositions, it is a question whether dental LCUs provide the spectral range and fluency rates that are needed in order to achieve a significant photocatalytic effect of TiO₂ particles at all. The result that the TBS of PEEK/>30% irradiated with the labside HAL-LCU is not comparable to PEEK/20% could be explained by the differences in the type, morphology, particle size, or possible coating of the TiO₂ particles. Unfortunately, no information about the filler particles were provided by the manufacturer. However, with respect to the antibacterial action of TiO₂ materials, a higher bioactivity was reported when TiO₂ nanoparticles were used compared to conventional microparticles [28].

With respect to the present study, the generation of reactive radicals on the irradiated surface of the 20%-TiO₂-filled PEEK composition with the halogen LCUs may improve the bonding properties to the initially inert surface character. This assumption can also be justified by a heating effect that may be greater for halogen LCUs than for LED-LCUs. This in turn can be accompanied by a higher degree of conversion of the adhesive monomers resulting in higher bond strengths. As the distance between the light source and the specimen surface varies regarding chairside or labside LCUs, this assumption should be investigated in detail using a standardized test set-up. The heating effect should be determined with respect to the PEEK composition and the LCU in combination. Moreover, a comparison of the output spectra of all investigated LCUs would be helpful in subsequent studies. In general, the measurement of the light intensities of the chairside LED-LCUs showed higher values than the chairside HAL-LCUs, which are in accordance with the manufacturer's information.

At last, the photocatalytic degradation of PEEK is another important aspect that has to be taken into consideration when the surface is irradiated by LCUs to polymerize the transparent adhesive

system visio.link. Even though PEEK is known to be resistant to radiation [2], investigations have found an impact of UV radiation (250–400 nm) on the mechanical properties of PEEK sheets resulting in reduced hardness [29]. This is comprehensible, as the photocatalytic degradation of PEEK causes chain scission reactions, crosslinking, and the formation of carbonyl and hydroxyl groups [5,30]. Certainly, in the ATR-FTIR spectrum of irradiated nano-TiO₂-reinforced PEEK/PEI blends (356 nm), hardly any changes were found. This proves the high UV resistance of the material; nonetheless, UV radiation has also recently been used to functionalize PEEK materials [31], which in turn emphasizes the strong effect of UV radiation on PEEK surfaces once again.

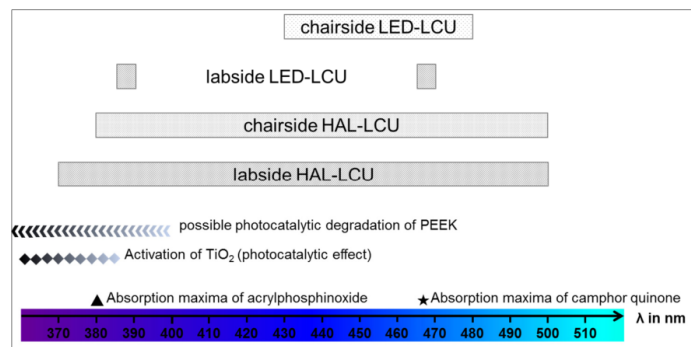


Figure 4. Summary of the possible parameters and effects that may influence the bonding properties to different PEEK compositions with respect to the adhesive system visio.link that was polymerized with four different LCUs and their corresponding wavelengths.

5. Conclusions

The adhesive system visio.link achieves effective and durable bonding with different PEEK compositions when it is polymerized using a halogen LCU for 90 s. Due to the results found in this study, varying parameters such as different ranges of wavelength and the presence of TiO₂ filler particles are assumed to cause complex effects that influence the bonding properties for PEEK conditioned with visio.link. Further research is necessary to prove and to understand the possible impacts of these effects.

Acknowledgments: This research was partially supported by research grant ZF4052001MU5 AiF Projekt GmbH, ZIM-Kooperationsprojekte, Projektträger des BMWi.

Author Contributions: Nina Lümke designed the experiment, fabricated and measured the specimens, analyzed the data, and wrote the manuscript; Marlis Eichberger assisted with specimen preparation and proofread the manuscript; Bogna Stawarczyk designed the experiment, analyzed the data, and proofread the manuscript.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Abbreviations

The following abbreviations are used in this manuscript:

PEEK	polyetheretherketone
MMA	methylmethacrylate
DMA	dimethacrylate
TiO ₂	titanium dioxide
LED	light-emitting diode
HAL	halogen
TBS	tensile bond strength
LCU	light curing unit
FDPs	fixed dental prostheses
VL	visio.link
Al ₂ O ₃	alumina oxide

References

1. Modjarrad, K.; Ebnesajjad, S. *Handbook of Polymer Applications in Medicine and Medical Devices*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2013.
2. Kurtz, S.M.; Devine, J.N. PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants. *Biomaterials* **2007**, *28*, 4845–4869. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
3. Toth, J.M.; Wang, M.; Estes, B.T.; Scifert, J.L.; Seim, H.B.; Turner, A.S. Polyetheretherketone as a biomaterial for spinal applications. *Biomaterials* **2006**, *27*, 324–334. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
4. Najeeb, S.; Zafar, M.S.; Khurshid, Z.; Siddiqui, F. Applications of polyetheretherketone (PEEK) in oral implantology and prosthodontics. *J. Prosthodont. Res.* **2016**, *60*, 12–19. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
5. Diez-Pascual, A.M.; Diez-Vicente, A.L. Nano-TiO₂ reinforced PEEK/PEI blends as biomaterials for load-bearing implant applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 5561–5573. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
6. Wimmer, T.; Huffmann, A.M.S.; Eichberger, M.; Schmidlin, P.R.; Stawarczyk, B. Two-body wear rate of PEEK, CAD/CAM resin composite and PMMA: Effect of specimen geometries, antagonist materials and test set-up configuration. *Dent. Mater.* **2016**, *32*, e127–e136. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
7. Stawarczyk, B.; Thrun, H.; Eichberger, M.; Roos, M.; Edelhoff, D.; Schweiger, J.; Schmidlin, P.R. Effect of different surface pretreatments and adhesives on the load-bearing capacity of veneered 3-unit PEEK FDPs. *J. Prosthet. Dent.* **2015**, *114*, 666–673. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
8. Abdullah, A.O.; Tsitrou, E.A.; Pollington, S. Comparative in vitro evaluation of CAD/CAM vs conventional provisional crowns. *J. Appl. Oral Sci. Rev. FOB* **2016**, *24*, 258–263. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
9. Taufall, S.; Eichberger, M.; Schmidlin, P.R.; Stawarczyk, B. Fracture load and failure types of different veneered polyetheretherketone fixed dental prostheses. *Clin. Oral Investig.* **2016**, *20*, 2493–2500. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
10. Stock, V.; Schmidlin, P.; Merk, S.; Wagner, C.; Roos, M.; Eichberger, M.; Stawarczyk, B. PEEK primary crowns with cobalt-chromium, zirconia and galvanic secondary crowns with different tapers—A comparison of retention forces. *Materials* **2016**, *9*, 187. [[CrossRef](#)]
11. Wagner, C.; Stock, V.; Merk, S.; Schmidlin, P.R.; Roos, M.; Eichberger, M.; Stawarczyk, B. Retention load of telescopic crowns with different taper angles between cobalt-chromium and polyetheretherketone made with three different manufacturing processes examined by pull-off test. *J. Prosthodont.* **2016**. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
12. Liebermann, A.; Wimmer, T.; Schmidlin, P.R.; Scherer, H.; Löffler, P.; Roos, M.; Stawarczyk, B. Physicomechanical characterization of polyetheretherketone and current esthetic dental CAD/CAM polymers after aging in different storage media. *J. Prosthet. Dent.* **2016**, *115*, 321–328. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
13. Schwitala, A.D.; Spintig, T.; Kallage, I.; Müller, W.-D. Flexural behavior of PEEK materials for dental application. *Dent. Mater.* **2015**, *31*, 1377–1384. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. Heimer, S.; Schmidlin, P.R.; Stawarczyk, B. Discoloration of PMMA, composite, and PEEK. *Clin. Oral Investig.* **2016**. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Zoidis, P.; Papathanasiou, I.; Polyzois, G. The use of a modified poly-ether-ether-ketone (PEEK) as an alternative framework material for removable dental prostheses. A clinical report. *J. Prosthodont.* **2016**, *25*, 580–584. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
16. Zoidis, P.; Papathanasiou, I. Modified PEEK resin-bonded fixed dental prosthesis as an interim restoration after implant placement. *J. Prosthet. Dent.* **2016**, *116*, 637–641. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
17. Zoidis, P.; Bakiri, E.; Polyzois, G. Using modified polyetheretherketone (PEEK) as an alternative material for endocrown restorations: A short-term clinical report. *J. Prosthet. Dent.* **2016**. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
18. Stawarczyk, B.; Beuer, F.; Wimmer, T.; Jahn, D.; Sener, B.; Roos, M.; Schmidlin, P.R. Polyetheretherketone—a suitable material for fixed dental prostheses? *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.* **2013**, *101*, 1209–1216. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
19. Keul, C.; Liebermann, A.; Schmidlin, P.R.; Roos, M.; Sener, B.; Stawarczyk, B. Influence of PEEK surface modification on surface properties and bond strength to veneering resin composites. *J. Adhes. Dent.* **2014**, *16*, 383–392. [[PubMed](#)]
20. Stawarczyk, B.; Keul, C.; Beuer, F.; Roos, M.; Schmidlin, P.R. Tensile bond strength of veneering resins to PEEK: Impact of different adhesives. *Dent. Mater. J.* **2013**, *32*, 441–448. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

21. Uhrenbacher, J.; Schmidlin, P.R.; Keul, C.; Eichberger, M.; Roos, M.; Gernet, W.; Stawarczyk, B. The effect of surface modification on the retention strength of polyetheretherketone crowns adhesively bonded to dentin abutments. *J. Prosthet. Dent.* **2014**, *112*, 1489–1497. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
22. Silthampitag, P.; Chaijareenont, P.; Tattakorn, K.; Banjongprasert, C.; Takahashi, H.; Arksornnukit, M. Effect of surface pretreatments on resin composite bonding to PEEK. *Dent. Mater. J.* **2016**, *35*, 668–674. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
23. Stawarczyk, B.; Bahr, N.; Beuer, F.; Wimmer, T.; Eichberger, M.; Gernet, W.; Jahn, D.; Schmidlin, P.R. Influence of plasma pretreatment on shear bond strength of self-adhesive resin cements to polyetheretherketone. *Clin. Oral Investig.* **2014**, *18*, 163–170. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
24. Stawarczyk, B.; Jordan, P.; Schmidlin, P.R.; Roos, M.; Eichberger, M.; Gernet, W.; Keul, C. PEEK surface treatment effects on tensile bond strength to veneering resins. *J. Prosthet. Dent.* **2014**, *112*, 1278–1288. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
25. Chen, X.; Mao, S.S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891–2959. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
26. Visai, L.; de Nardo, L.; Punta, C.; Melone, L.; Cigada, A.; Imbriani, M.; Arciola, C.R. Titanium oxide antibacterial surfaces in biomedical devices. *Int. J. Artif. Org.* **2011**, *34*, 929–946. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
27. Neal, A.L. What can be inferred from bacterium-nanoparticle interactions about the potential consequences of environmental exposure to nanoparticles? *Ecotoxicology* **2008**, *17*, 362–371. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
28. Gutwein, L.G.; Webster, T.J. Osteoblast and chondrocyte proliferation in the presence of alumina and titania nanoparticles. *J. Nanopart. Res.* **2002**, *4*, 231–238. [[CrossRef](#)]
29. Nakamura, H.; Nakamura, T.; Noguchi, T.; Imagawa, K. Photodegradation of PEEK sheets under tensile stress. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91*, 740–746. [[CrossRef](#)]
30. Patel, P.; Hull, T.R.; McCabe, R.W.; Flath, D.; Grasmeyer, J.; Percy, M. Mechanism of thermal decomposition of poly(ether ether ketone) (PEEK) from a review of decomposition studies. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 709–718. [[CrossRef](#)]
31. Zhou, T.; Zhu, Y.; Li, X.; Liu, X.; Yeung, K.W.; Wu, S.; Wang, X.; Cui, Z.; Yang, X.; Chu, P.K. Surface functionalization of biomaterials by radical polymerization. *Prog. Mater. Sci.* **2016**, *83*, 191–235. [[CrossRef](#)]



© 2017 by the authors; licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC-BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

2.3 Originalarbeit: Lümke N, Eichberger M, Stawarczyk B. Different surface modifications combined with universal adhesives: the impact on the bonding properties of zirconia to composite resin cement. Clin Oral Investig 2019 [epub ahead of print] (IF: 2.386)

Zusammenfassung

Problemstellung: Bei der Befestigung von Zirkonoxid Restaurationen kann bereits die Oberflächenvorbehandlung durch Korundstrahlen zu einer Schwächung der Materialeigenschaften führen. Alternative, materialschonende Methoden zur Oberflächenvorbehandlung sind wünschenswert.

Ziel: Ziel der Untersuchung war es, den Einfluss einer Plasmabehandlung in Kombination mit verschiedenen Universaladhäsiven auf die Verbundeigenschaften zu Zirkonoxid zu untersuchen.

Material und Methode: Es wurden 744 Zirkonoxid Prüfkörper (n=186/Vorbehandlung) hergestellt, auf Hochglanz poliert, und oberflächenvorbehandelt: (i) Plasma (Sauerstoffplasma, 10 s, 5 mm), (ii) Korundstrahlen (Aluminiumoxid, 50 µm, 0.05 MPa, 5 s, 10 mm), (iii) Korundstrahlen + Plasma, und (iv) ohne Vorbehandlung (hochglanzpoliert). Die Oberflächenrauigkeit (R_a) und die Oberflächenenergie (SFE) wurden bestimmt (n=6/Vorbehandlung). Die Prüfkörper zur Messung der Zugverbundfestigkeit (TBS) wurden entsprechend der Oberflächenkonditionierung weiter unterteilt (n=18/Konditionierung): Clearfil Ceramic Primer (PCU), All-Bond Universal (ABU), Adhese Universal (AU), Clearfil Universal Bond (CUB), G-Premio Bond (GPB), Futurabond U (FBU), iBond Universal (IBU), One Coat 7 Universal (OCU), Scotchbond Universal (SBU), und ohne Konditionierung. Für PCG wurde das Befestigungsmaterial Panavia F2.0 verwendet, für alle anderen Gruppen DuoCem. Nach künstlicher Alterung durch Lagerung in destilliertem Wasser (24 h; 37°C) und Thermolastwechsel (5000x; 5°C/55°C) wurde die Verbundfestigkeit gemessen und Bruchbilder bestimmt (FTs). Die Daten wurden mittels univariater ANOVA mit partiellem Eta-Quadrat (η^2), dem Kruskal-Wallis H, Mann-Whitney U, und Chi² Test analysiert (p>0,05).

Ergebnisse: Die Vorbehandlung mit Plasma führte zu einer Steigerung der Oberflächenenergie, zeigte jedoch keinen Einfluss auf Oberflächenrauigkeit. Korundstrahlen erzielte die höchste Oberflächenrauigkeit und im Vergleich zu den Gruppen mit Plasmavorbehandlung oder ohne Vorbehandlung höhere Verbundfestigkeiten. SBU und AU resultierten im Vergleich zur positiven Kontrollgruppe (PCU) in der höchsten Verbundfestigkeit. Die Verbundfestigkeit von OCU, FBU, ABU, IBU, und GPB war hingegen vergleichbar mit der positiven Kontrollgruppe (PCG). CBU erzielte die niedrigsten Verbundfestigkeitswerte.

Schlussfolgerung: Die Oberflächenvorbehandlung von Zirkonoxid mit Plasma kann die Vorbehandlung mittels Korundstrahlen nicht ersetzen, um einen dauerhaften Verbund zu erzielen. Für ein erfolgreiches klinisches Ergebnis ist die Verwendung von MDP-haltigen Adhäsiven von Bedeutung.

Klinische Relevanz: Die Kombination von Korundstrahlen bei geringem Druck (0.05 MPa) und der Verwendung von Universaladhäsiven steigert den klinischen Erfolg von adhäsiv befestigten Zirkonoxid Restaurationen.



Different surface modifications combined with universal adhesives: the impact on the bonding properties of zirconia to composite resin cement

Nina Lümekemann¹ · Marlis Eichberger² · Bogna Stawarczyk^{3,4}

Received: 12 September 2018 / Accepted: 17 January 2019
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2019

Abstract

Objective The purpose of this study was to analyze the impact of plasma treatment and (universal adhesives) UAs on the bonding properties of zirconia.

Material and methods Zirconia specimens ($N = 744$; $n = 186$ /pretreatment) were prepared, highly polished, and pretreated: (i) plasma (oxygen plasma, 10s, 5 mm), (ii) airborne-particle abrasion (alumina, 50 μm , 0.05 MPa, 5 s, 10 mm), (iii) airborne-particle abrasion + plasma, and (iv) without pretreatment (highly polished surface). Surface roughness (R_a) and surface free energy (SFE) were measured ($n = 6$ /pretreatment). Tensile bond strength (TBS) specimens ($n = 180$ /pretreatment) were further divided ($n = 18$ /conditioning): Clearfil Ceramic Primer (PCG), All-Bond Universal (ABU), Adhese Universal (AU), Clearfil Universal Bond (CUB), G-Premio Bond (GPB), Futurabond U (FBU), iBond Universal (IBU), One Coat 7 Universal (OCU), Scotchbond Universal (SBU), and no conditioning. PCG was luted with Panavia F2.0 and the remaining groups with DuoCem. After storage in distilled water (24 h; 37 °C) and thermocycling (5000 \times ; 5 °C/55 °C), TBS was measured and fracture types (FTs) were determined. Data were analyzed using univariate ANOVA with a partial eta square (η_p^2), the Kruskal–Wallis H , the Mann–Whitney U , and the Chi² test ($P < .05$).

Results Plasma treatment resulted in an increase of SFE but had no impact on R_a . Airborne-particle abrasion resulted in the highest R_a and a higher TBS when compared with plasma and non-treatment. SBU and AU obtained a higher TBS when compared with PCG. OCU, FBU, ABU, IBU, and GPB indicated comparable TBS to PCG. CUB revealed the lowest TBS.

Conclusions Plasma treatment cannot substitute airborne-particle abrasion when bonding zirconia but MDP-containing adhesives are essential for successful clinical outcomes.

Clinical relevance Airborne-particle abrasion with a low pressure (0.05 MPa) in combination with UAs promotes the clinical success of adhesively bonded zirconia restorations.

Keywords Zirconia · Surface pretreatment · Oxygen plasma · Air-particle abrasion · Universal adhesives · Tensile bond strength · Surface roughness · Surface free energy

✉ Bogna Stawarczyk
bogna.stawarczyk@med.uni-muenchen.de

¹ Research Associate of Dental Material Unit, Department of Prosthetic Dentistry, University Hospital, Ludwig-Maximilians-University, Munich, Germany

² Dental Technician of Dental Material Unit, Department of Prosthetic Dentistry, University Hospital, Ludwig-Maximilians-University, Munich, Germany

³ Scientific Head of Dental Material Unit, Department of Prosthetic Dentistry, University Hospital, Ludwig-Maximilians-University, Munich, Germany

⁴ Department of Prosthetic Dentistry, University Hospital, Ludwig-Maximilians-University Munich, Goethestrasse 70, 80336 Munich, Germany

Introduction

The development of new zirconia materials is a topic of broad and current interest. Since the emergence of interest in the application of zirconia as a monolithic material [1–3], the development and use of new materials aims to consistently combine sound mechanical properties with even higher translucency. While 3mol% yttria stabilized zirconia polycrystal (3Y-TZP) is inferior as an aesthetic perspective, research has confirmed that it satisfies the demand as core material for ceramic restorations. The sound application and success rates of 3Y-TZP have been satisfactorily proven [4–6], with the survival rate of zirconia FDPs being similar to that of

metal ceramics [7–10]. However, the successful outcome of FDPs depends on the material properties as well as the luting protocol. Due to the high flexural strength of the material, zirconia restorations can either be cemented with traditional cements or adhesively bonded with composite resins. Traditional cements are user-friendly and cost-effective but may detract from the aesthetic outcomes of the restoration [11]. The impact on aesthetic outcomes is of particular interest for high translucent zirconia and the utilization of thinner restorations for conservative restorative protocols.

The current approach supported by the literature recommends resin bonding [12, 13]; it suggests even greater success may be achieved using composite resin or self-adhesive resin cements [14, 15]. Resin bonding is desirable in the case of minimally invasive treatments [11], when a preparation design provides little retention [15, 16], or when the prepared tooth structure is unusually short or tapered [17]. When compared to conventional cements, resin bonding is time-consuming, technique sensitive, and susceptible to contamination [15]. Surface pretreatment is required as a durable bond to zirconia can only be achieved after airborne-particle abrasion using alumina particles (Al_2O_3) followed by the application of an agent containing special (phosphate) monomers [12, 13, 18, 19]. In this context, 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate (MDP) is the most popular phosphate monomer. MDP is well investigated in the literature and is applied in a variety of adhesives like most of the universal adhesives (UAs). UAs contain varying amounts of selected acidic monomers [20]. The bond mechanism between MDP and zirconia illustrates that MDP concentration plays a significant role [21–23]. Since the approach of combined micromechanical and chemical surface pretreatment is established [24], it has been introduced as the “APC (airborne-particle abrasion, zirconia primer, adhesive composite resin) Concept” in the clinical literature [25]; the surface pretreatment by airborne-particle abrasion requires further scrutiny in dental science research.

For airborne-particle abrasion of zirconia using Al_2O_3 , only a moderate pressure should be applied to prevent unintentional surface damage [12, 19, 26]. The effect of air-particle abrading has been surrounded by academic debate [27–31] with some evidence revealing serious surface defects such as flaws, plastic deformation, embedded abrasive Al_2O_3 , and microcracks [32, 33]. Microcracks are particularly significant in this context given the characteristic brittleness of zirconia. In addition, a phase transformation with an increased monoclinic volume fraction has been observed indicating the serious impact of airborne-particle abrasion on material properties. These factors have led to the pursuit of viable alternative methods which may have the potential to fulfill the need for a pretreatment of the inner surface of zirconia restorations [34–37]. Among airborne particle abrasion, tribochemical silica coating, selective laser etching, and laser irradiation are

alternative methods for mechanical surface treatments [35]. Silanization as well as the use of acid etching solutions or phosphate and carboxylic primers are examples of chemical surface treatment methods [35]. Furthermore, the application of plasma suggests a likely solution. Plasma is widely used for surface activation [38, 39], as there are many active species in plasma that can increase the surface energy and optimize the surface chemistry of substrates without affecting bulk properties. The application of non-thermal plasma is unlikely to induce critical defects. Recent published data either found no impact on bond strength of resin cement to zirconia after the application of nonthermal argon plasma [40], while others have indicated improved bond strength values of self-etch resin materials to zirconia after non-thermal argon plasma treatment [41, 42]. Still, others have recommended a combination of surface treatments, since non-thermal argon plasma was less effective in comparison to silane treatment [43].

The present investigation considered plasma treatment as a viable alternative pretreatment to achieve reliable bonding to zirconia [38, 39, 41, 42] combined with different UAs [21, 23, 43]. The purpose was to analyze the impact of plasma treatment and UAs on the bonding properties to zirconia. Firstly, the impact of plasma treatment, airborne-particle abrasion, as well as a combination of airborne-particle abrasion and plasma on surface R_a and SFE of zirconia was analyzed. Then, the impact of surface pretreatments combined with the use of different UAs was investigated on TBS between zirconia and CRC. The research hypothesis concludes that the combination of plasma treatment and conditioning using UAs has a positive impact on TBS results between zirconia and CRC.

Materials and methods

R_a and SFE measurements

For R_a and SFE measurements, 24 zirconia specimens ($3.5 \times 0.5 \times 1.1$ cm) were cut from zirconia blanks (Cerapp 3Y-TZP Discs, IBS—Ingenieurbüro Sax, Kaiseresch, Germany), and sintered according to the manufacturer’s instructions. Specimens were embedded in acrylic resin (ScandiQuick A and B; Scan-Dia, Hagen, Germany) and polished up to P4000 (SiC paper; Struers, Ballerup, Denmark) with an automatic polishing device (Tegramin 20, Struers) under permanent water cooling. Then, specimens were divided into four groups according to plasma (oxygen plasma, 10 s, 5 mm), airborne-particle abrasion (alumina, 50 μm , 0.05 MPa, 5 s, 10 mm), airborne-particle abrasion + plasma, and without pretreatment (highly polished surface) ($n = 6$ /pretreatment). For plasma treatment, oxygen plasma was applied perpendicularly to the zirconia surface for 10 s at a distance of 5 mm moving longitudinally (OPLASMA; SisoMM, Hasselt, Belgium). For airborne-particle abrasion, Al_2O_3 with a mean particle size

of 50 μm (Orbis Dental, Münster, Germany) was applied to the zirconia surface with a pressure of 0.05 MPa, for approximately 5 s at 10 mm distance and 45° between nozzle and the specimen surface (basis Quattro IS; Renfert, Hilzingen, Germany). The specimen surface was airborne-particle abraded in sinuous lines from top to bottom and turned in a clockwise direction by 90° to guarantee a consistent abrasion of the surface. The specimens were ultrasonically cleaned in ethanol for 60 s (L&R Transistor/Ultrasonic T-14; L&R Ultrasonics, Keamy, NJ, USA). Half of the airborne-particle abraded specimens were additionally treated with plasma. Remaining specimens were left without additional pretreatment and referred to the highly polished zirconia surface. R_a and SFE were measured immediately following pretreatments. R_a was measured six times (3 \times horizontal and 3 \times vertical) on each specimen using a tactile profilometer (MarSurf M400; Mahr, Göttingen, Germany). The measuring length was defined to 5.6 mm with 3 mm distance between each single track. The cutoff wavelength was 800 μm . SFE was determined by contact angle measurements (EasyDrop; Krüss, Gilching, Germany) using distilled water and diiodomethane (Sigma-Aldrich, CAS No. 75-11-6) at room temperature. For each test liquid, three drops with a defined drop volume (5 μl) were applied using the sessile drop method. After 5 s specimens were photographed, the drop contour was detected using the software provided. The drop shape was fitted to the baseline and contact angles were determined. SFE (σ_{sl}) was calculated according to Owens, Wendt, Rabel and Kaelble (OWRK) $\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l^{-2} \left(\sqrt{\sigma_s^d \cdot \sigma_l^d} + \sqrt{\sigma_s^p \cdot \sigma_l^p} \right)$ with “s” indicating the substrate, “l” indicating the liquid, “d” indicating the dispersive part, and “p” indicating the polar part of surface tension.

TBS measurements and FT analysis

For TBS, 720 zirconia substrates (4 \times 4 mm) were prepared as described above. Pretreated groups were further divided into 10 subgroups and immediately conditioned using 8 UAs (Fig. 1), namely All-Bond Universal (ABU), Adhese Universal (AU), Clearfil Universal Bond (CUB), G-Premio Bond (GPB), Futurabond U (FBU), iBond Universal (IBU), One Coat 7 Universal (OCU), and Scotchbond Universal (SBU) (Table 1). A thin film of UA was applied to the specimen surface and polymerized for 10 s at a distance of 5 mm (Elipar S10; 3M, Seefeld, Germany) as recommended by the manufacturers. The light intensity was previously determined to be 1250 mW/cm² (Bluephase Meter II; Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein). Then, an acrylic cylinder (SD Mechatronik, Feldkirchen, Germany) with an inner diameter of 2.9 mm was positioned in the center of the specimen surface, filled with the CRC (DuoCem dentin; Coltène/Whaledent, Altstätten, Switzerland) and polymerized for

20 s (Elipar S10; 3M). For one group per pretreatment, the specimens were left without conditioning ($n = 18$ /pretreatment) and the acrylic cylinder was directly bonded to the pretreated specimen surfaces. For the positive control group (PCG), Clearfil Ceramic Primer was applied for 10 s using a microbrush. The acrylic cylinder was bonded with Panavia F2.0 (Kuraray Noritake, Kurashiki, Japan) and polymerized for 20 s. All specimens were stored in distilled water for 24 h at 37 °C (HeraCee 150; Heraeus, Hanau, Germany) and artificially aged by thermal cycling (Thermocycler THE 1100, SD Mechatronik).

After 5000 thermal cycles between 5 °C and 55 °C and a delay of 1 h at room temperature (23 °C), TBS was measured (RetroLine, Zwick/Roell, Ulm, Germany). Tensile stress was applied perpendicularly to the specimen surface with a cross-head speed of 5 mm/min until fracture. Therefore, the specimen was positioned in a specially designed test apparatus in the universal testing machine. Fracture load was determined, and TBS was calculated by dividing the fracture load by the bonding interface area. Subsequently, FT of each specimen was microscopically determined at a magnification of 20 \times (Carl Zeiss Axioskop 2 MAT, Zeiss, Oberkochen, Germany). Fracture types (FTs) were defined in adhesive with no CRC remnants left on the zirconia surface and cohesive with CRC remnants partially left on the zirconia surface.

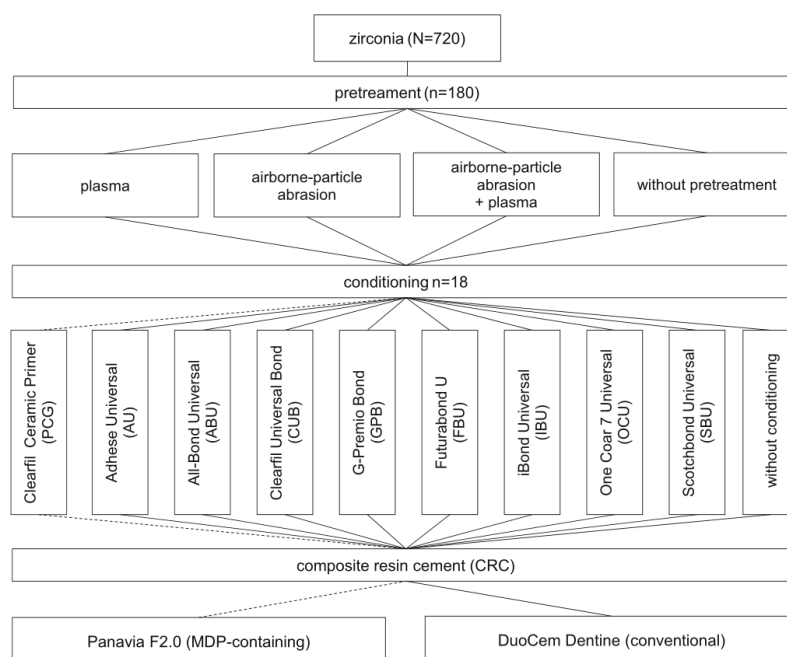
Statistical methods

Descriptive statistics were computed (IBM SPSS Statistics V 23; IBM, Armonk, NY, USA). For quantitative variables, the assumption of normality was tested using the Kolmogorov–Smirnov test. For global analysis, univariate ANOVAs and partial eta squared (η_p^2) were calculated. For non-parametric analysis, the Kruskal–Wallis H and Mann–Whitney U tests were performed and the frequency of FTs was analyzed by Chi² test and Ciba–Geigy table. For all statistical analyses, $p < 0.05$ was interpreted as statistically significant.

Results

The Kolmogorov–Smirnov test indicated normally distributed values for R_a ($p = 0.200$), but a higher rate of violation of the normality assumption for SFE (50%, $p < 0.024$). Hence, R_a was analyzed parametrically and SFE non-parametrically. Airborne-particle abrasion and airborne-particle abrasion with plasma treatment presented higher R_a when compared to plasma pretreated specimens or specimens without pretreatment ($p < 0.001$) (Fig. 2). Plasma treatment and airborne-particle abrasion with plasma treatment resulted in the highest SFE values ($p < 0.001$) (Fig. 3). Airborne-particle abrasion demonstrated higher SFE values than without pretreatment ($p < 0.001$).

Fig. 1 Study design presenting schematic categorization of groups



The highest impact on the TBS was exerted by the conditioning ($\eta_p^2 = 0.670$, $p < 0.001$), followed by interactions between pretreatment and conditioning ($\eta_p^2 = 0.123$, $p < 0.001$), as well as by the pretreatment solely ($\eta_p^2 = 0.037$, $p < 0.001$). The Kolmogorov–Smirnov test indicated a higher rate of violation of the normality assumption for TBS (17%, $p < 0.044$) which might be attributed to single statistical outliers. In general, airborne-particle abrasion resulted in higher TBS values when compared to plasma and without pretreatment within the different pretreatment methods ($p < 0.001$). Within conditionings, SBU and AU obtained a significantly higher TBS compared to PCG ($p < 0.001$). All other UAs except CUB resulted in comparable TBS to PCG. CUB revealed the lowest TBS within all UAs ($p < 0.001$), while all specimens without conditioning displayed pretest failures.

ABU resulted in a higher TBS after airborne-particle abrasion than after plasma treatment and without pretreatment ($p < 0.013$) (Table 2). For CUB, airborne-particle abrasion demonstrated the highest TBS ($p < 0.004$). Plasma treatment resulted in a higher TBS than without pretreatment ($p < 0.006$). PCG demonstrated a higher TBS following the application of sole airborne-particle abrasion or in combination with plasma ($p < 0.014$). No differences between the pretreatment methods for the remaining UAs were observed ($p > 0.051$).

For airborne-particle abrasion, ABU achieved a higher TBS than GPB ($p < 0.001$). When airborne-particle abrasion with plasma or sole plasma treatment was applied, CUB

resulted in the lowest TBS regardless of the groups without conditioning ($p < 0.001$). For plasma treatment, GPB and CUB were in same range of values, while AU, SBU and OCU achieved the highest values of all UAs ($p < 0.001$). Without pretreatment, CUB resulted in the lowest values followed by GPB and PCG ($p < 0.001$). All other UAs except OCU were in same value range with GPB and PCG. OCU achieved the highest TBS ($p = 0.001$). Differences between the tested groups with respect to the FTs were determined ($p < 0.001$). Predominantly, cohesive FTs were observed except for the groups without conditioning where the adhesive FT occurred (Table 2).

Discussion

Developing high translucent zirconia materials requires a reliable process for adhesive bonding being particularly beneficial for minimally invasive dentistry, minimal restoration thickness, and for achieving optimal aesthetic outcomes. Therefore, avoiding airborne-particle abrasion is desirable to prevent material damage. This objective seems difficult given the surface pretreatment by airborne-particle abrasion results in the highest TBS, an observation corroborated by prior research [32].

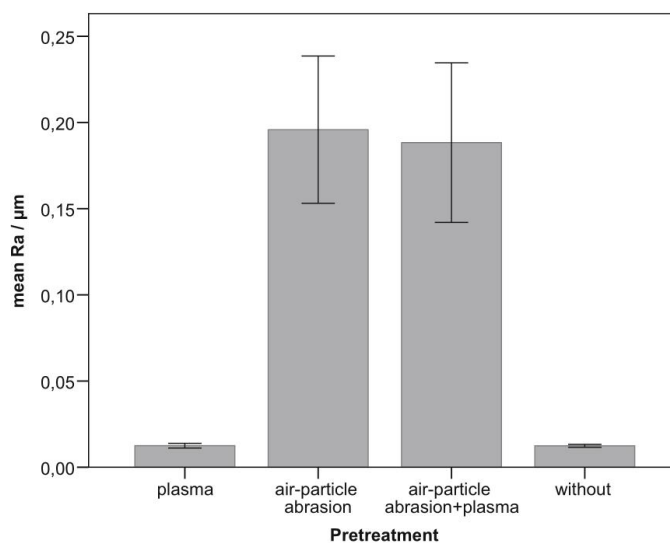
The activation of zirconia by oxygen gas plasma showed a significantly higher SFE than after airborne-particle abrasion and is in accordance with literature [40, 42]. The increase in SFE might be caused by functional groups and reactive sites

Table 1 Materials used in this study. Information on chemical composition are based on information provided in safety data sheets

	Product name	Manufacturer	Chemical composition	Lot no.	Abbreviation
Zirconia Universal adhesive (light-polymerizing)	Cerapp Zirkon Blank	IBS—Ingenieurbüro Sax Kaisersesch, Germany		3YZ-L18-14011413-W-007-20-003	
	All Bond Universal	Bisco	Bis-GMA, ethanol, MDP, HEMA	1600000270	ABU
	Adhese Universal	Schaumburg, USA Ivoclar Vivadent	HEMA, bis-GMA, ethanol, 1,10-decandiol DMA, methacrylated phosphoric acid ester, camphorquinone, DMAEMA	U52628	AU
	Clearfil Universal Bond	Schaan, Liechtenstein	Bis-GMA, ethanol, HEMA, MDP, hydrophilic amide monomers, colloidal silica, silane coupling agent, sodium fluoride, di-camphorquinone, water	9M0019	CUB
	G-Premio Bond	Kuraray Noritake Dental Kurashiki, Japan	Acetone, DMA, phosphoric acid ester monomer, DMA component, BHT	1602041	GPB
	Futurabond U	GC Europe Leuven, Belgium	Bis-GMA, HEMA, 1,6-hexanediylbis(methacrylate), acidic adhesive monomers, UDMA	1547318	FBU
	iBond Universal	Heraeus Kulzer Hanau, Germany	Acetone, 4-methacryloxyethyltrimellitic acid anhydride	010024	IBU
	One Coat 7 Universal	Coltène/Whaledent Ailstätten, Switzerland	Ethanol, UDMA, HEMA	G13832	OCU
	Scotchbond Universal	3M Seefeld, Germany	HEMA, bis-GMA, decamethylene DMA, ethanol, silane treated silica, water, 2-propenoic acid, 2-methyl-, reaction products with 1,10-decandiol and phosphorous oxide, copolymer of acrylic and itaconic acid, DMAEMA, camphorquinone, EDB, BHT	648274	SBU
	Primer Composite resin cements (dual-polymerizing)	Clearfil Ceramic Primer	Kuraray Noritake Dental Kurashiki, Japan	Ethanol, 3-trimethoxysilylpropyl methacrylate, MDP	570002
DuoCem Dentin		Coltène/Whaledent, Ailstätten, Switzerland	Bis-GMA, TEGDMA, zinc oxide coated, dibenzoyl peroxide, sodium fluoride	H47128	
Panavia F2.0		Kuraray Noritake Dental Kurashiki, Japan	MDP, hydrophobic aromatic DMA, hydrophobic aliphatic DMA, hydrophilic aliphatic DMA, silanated silica filler, silanated colloidal silica, di-camphorquinone, silanated barium glass filler	Paste A: 8S0143, 480.133; Paste B: 830012, C90011	

bis-GMA bisphenol-A diglycidyl ether dimethacrylate, *BHT* 2,6-di-tert-butyl-*p*-cresol, *DMA* dimethacrylate, *DMAEMA* 2-dimethylaminoethyl methacrylate, *EDB* ethyl 4-(dimethylamino)benzoate, *HEMA* 2-hydroxyethylmethacrylate, *MDP* 10-methacryloyloxydecyl-dihydrogenphosphat, *TEGDMA* triethylene glycol dimethacrylate, *UDMA* urethane dimethacrylate

Fig. 2 Mean R_a (in μm) after appropriate surface pretreatment



on the zirconia surface which improve the wettability [44]. Current findings proved an increase in the amount of oxygen and a decrease in the amount of carbon on the zirconia surface after plasma treatment [45]. It was concluded that the surface chemistry of zirconia was changed and that the application of non-thermal plasma has a cleaning potential by reducing organic contaminants on the zirconia surface [44, 45]. Conversely to this, others have suggested a deposition of impurities during plasma treatment [32].

In support of the present results, previous studies have found no impact of plasma treatment on R_a , but a significantly

lower bond strength compared to airborne-particle abraded specimens [32, 33].

Focusing on the results of tensile bond strength, a slight increase was observed after treatment with plasma when compared with specimens without pretreatment. Since bond strength decreased after artificial aging, there is a likelihood that the plasma activated surface was affected by hydrolysis and thermal stresses at the interface by thermocycling. Therefore, the research hypothesis was rejected. Previous studies confirm that bonding between buildup hydroxyl groups and CRC is not stable against the hydrolysis process and assume the deposition

Fig. 3 SFE (in mN/mm^2) after appropriate surface pretreatment

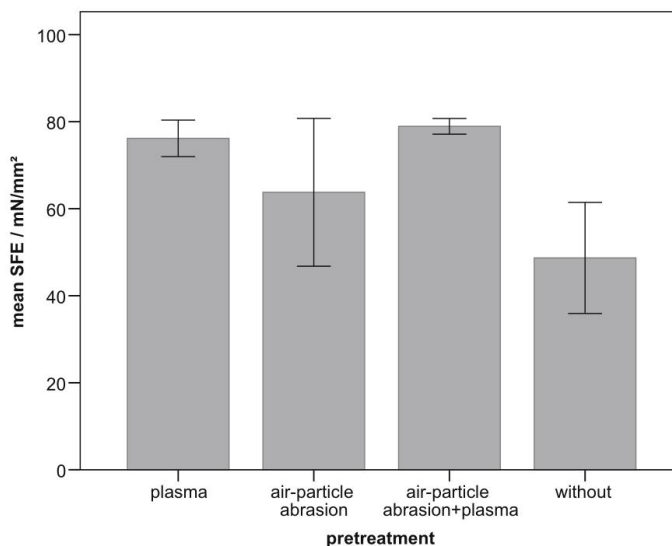


Table 2 Descriptive statistics (minimum, median, maximum) for TBS in MPa and percentage of cohesive fracture with 95% CI

		Minimum	Median	Maximum	% Cohesive fracture types and 95% CI
Plasma	Without	0	0c	0	0 (0; 19)
	CUB	12.1	33.2b	46.8	100 (80; 100)
	GPB	13.8	35.6*b	47.5	83 (57; 97)
	PCG	13.9	38.8abAB	48.8	100 (80; 100)
	ABU	15.4	39.3*abB	52.8	100 (80; 100)
	IBU	27.1	40.6ab	50.1	94 (71; 100)
	SBU	25.6	44.0a	57.7	100 (80; 100)
	AU	20.9	44.4a	64.8	100 (80; 100)
	FBU	20.4	44.4ab	52.7	100 (80; 100)
Airborne-particle abrasion	Without	0	0c	0	0 (0; 19)
	FBU	27.9	40.7*b	53.6	100 (80; 100)
	PCG	27.4	41.2bA	49.7	100 (80; 100)
	GPB	22.9	41.3b	47.1	83 (57; 97)
	OCU	20.9	41.4b	58.6	100 (80; 100)
	AU	23.6	42.2b	68.1	100 (80; 100)
	IBU	26.0	43.4b	56.0	94 (71; 100)
	SBU	23.2	43.8b	54.0	100 (80; 100)
	CUB	23.0	45.9b	55.9	100 (80; 100)
Airborne-particle abrasion + plasma	Without	0	0c	0	0 (0; 19)
	CUB	0	30.4b	54.7	78 (51; 94)
	GPB	24.4	36.7ab	52.1	50 (25; 74)
	IBU	24.8	40.3a	51.2	100 (80; 100)
	PCG	31.5	40.7aA	48.4	100 (80; 100)
	ABU	29.9	42.4aAB	53.6	100 (80; 100)
	OCU	19.7	43.7a	53.6	100 (80; 100)
	AU	32.6	44.4a	53.6	100 (80; 100)
	FBU	28.2	45.0*	52.1	100 (80; 100)
Without pretreatment	Without	0	0d	0	0 (0; 19)
	CUB	0	16.6*c	50.7	56 (29; 79)
	PCG	23.0	31.3bB	48.0	100 (80; 100)
	GPB	15.9	33.5b	47.2	44 (20; 70)
	ABU	17.6	35.2abB	55.7	100 (80; 100)
	IBU	17.7	36.8ab	59.5	72 (45; 91)
	FBU	25.7	41.9ab	51.6	100 (80; 100)
	AU	24.2	45.4ab	55.6	100 (80; 100)
	SBU	12.9	46.2*ab	52.4	100 (80; 100)
	OCU	30.0	47.5a	55.6	100 (80; 100)

Lowercase letters indicate significant differences between adhesive systems within one pretreatment. Uppercase letters indicate significant differences between pretreatments within one adhesive system

*Non-normal distributed groups

of impurities during plasma treatment to be the reason [32]. Based on this statement, impurities might explain the observed outliers in groups with plasma treatment. Controversially, improved bond strength between CRC and zirconia with water-

resistant behavior was observed when treated with a non-thermal methane gas plasma [38]. Progressive investigations using plasma-enhanced sequential deposition of an organosilane (tetramethylsilane) and benzene on bonding to

zirconia displayed TBS values approximately twice that after surface pretreatment using an established zirconia primer [39]. This suggests that further examination into the relationship between gas plasma treatment and zirconia may be warranted.

The combination of airborne-particle abrasion and the application of phosphate-based functionalized monomers is the most widely recognized method for bonding zirconia restorations. Nonetheless, airborne-particle abrading of zirconia is broadly discussed in the literature [32–36, 39] with the main function being to clean and increase the surface area and to create the conditions for chemical bonds [18, 19, 26, 37] and micro-mechanical interlocking [32]. The significantly higher TBS results when airborne-particle abraded zirconia did not undergo ultrasonically cleansing and support the assumption that Al_2O_3 particles might increase the adhesion efficiency between CRC and zirconia [31]. The overall effect of Al_2O_3 on bonding properties was explained with its ability to decontaminate the bonding surfaces [25]. Nonetheless, damage to zirconia was observed resulting in a transformation from the tetragonal to the monoclinic phase accompanied by decreasing values of flexural strength [33]. It is probable that structural defects were the likely cause of decreasing TBS values after water storage even when a low pressure and a particle size of 30 μm were applied [36].

The use of functional monomers like MDP is essential in achieving long-term clinical success for bonding zirconia restorations [13]. This was confirmed by the implemented groups without conditioning which displayed pretest failures of all specimens irrespective of the pretreatment. Since the conditioning resulted in the highest impact on the TBS, the significance of conditioning using MDP-containing adhesives was emphasized. In comparison with the positive control group, two of the investigated UAs, namely Scotchbond Universal and Adhese Universal, resulted in a significantly higher TBS, while another five of the overall eight tested UAs were comparable to the positive control group. This observation is supported by previous results where 8 of the 10 tested UAs reached the highest TBS after airborne-particle abrasion [20]. Current UAs contain different functional monomers and thus have a different effectiveness on zirconia. Since Scotchbond Universal and Adhese Universal performed better than others, the significance of the MDP content in the chemical composition is emphasized. Previous studies have found that TBS values depended on the MDP concentration with a minimum of 1 ppm [21]. When comparing different MDP concentrations, a higher concentration of phosphorous was found on the zirconia conditioned with an experimental primer containing 10 wt% MDP. This concentration (10 wt% MDP) resulted in a significantly higher shear bond strength values compared to lower concentrations (5 wt% MDP) but indicated no differences to even higher concentrations. Thus, the concentration of 10 wt% MDP appeared to be optimal for bonding between zirconia and CRC [23]. To understand the mechanism of the chemical bonding between MDP and zirconia, it was found that the MDP monomer can be absorbed onto zirconia particles

by hydrogen bonding between the P=O and the Zr–OH groups or via ionic interactions between partially positive Zr and deprotonated MDP (P–O⁻). Aside of ionic bindings, the presence of hydrogen bonding was evident [21].

Clearfil Universal Bond resulted in the lowest TBS values. Even though the manufacturer indicates that Clearfil Universal Bond does contain MDP monomers (Table 1), no detailed information of the exact concentration is available. Thus, in reference to [23], it is suspected that the contained concentration of MDP monomers in Clearfil Universal Bond is not optimal for bonding to zirconia. Further, it is to be mentioned that the manufacturers generally do not recommend interchanging products like adhesive, opaquer, and composite resin materials from different manufacturers. If adhesive and composite resin materials of different manufacturers are used, some manufacturers recommend the use of so-called activators for UAs when combine with dual-polymerizing composite resin cements [20]. The use of activators intends to guarantee a high rate of radicals and conversion. But this was not attended in the present investigation (Fig. 1). Thus, the interchange within products could be another possible explanation for the low TBS results of Clearfil Universal Bond and could be rated as an application error. In turn, this assumption is in contradiction with the high TBS values performed by Scotchbond Universal, which is also recommended to be used with an appropriate activator.

For UAs, the present study confirmed the promoted bonding properties to zirconia. To substantiate their beneficial application regarding the versatility and flexibility towards various restorative materials, further investigations should be conducted focusing on long-term clinical outcomes.

Conclusion

Within the limitations of this study, the following conclusions may be drawn: Plasma treatment improved the SFE but had no significant effect on tensile bond strength. Thus, plasma treatment is not possible as a substitute for bonding zirconia restorations using airborne-particle abrasion. Airborne-particle abrasion of zirconia restorations is recommended prior to adhesive bonding using MDP-containing adhesives. The tested UAs promoted bonding to zirconia.

Acknowledgments The authors appreciate the material support given by 3M, Kuraray Medical and Coltène/Whaledent AG.

Funding This study was partially financed by research grant ZF4052001MU5 AiF Projekt GmbH, ZIM-Kooperationsprojekte, Projektträger des BMWi.

Compliance with ethical standards

Conflict of interest The authors declare that they have no conflict of interest.

Ethical approval This article does not contain any studies with human participants or animals performed by and of the authors. All procedures performed in studies involving human participants were in accordance with the ethical standards of the institutional and/or national research committee and with the 1964 Helsinki Declaration and its later amendments or comparable ethical standards.

Informed consent For this type of study, formal consent is not required.

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

References

- Johansson C, Kmet G, Rivera J, Larsson C, Vult von Steyern P (2014) Fracture strength of monolithic all-ceramic crowns made of high translucent yttrium oxide-stabilized zirconium dioxide compared to porcelain-veneered crowns and lithium disilicate crowns. *Acta Odontol Scand* 72:145–153. <https://doi.org/10.3109/00016357.2013.822098>
- Zhang Y, Lee JJ-W, Srikanth R, Lawn BR (2013) Edge chipping and flexural resistance of monolithic ceramics. *Dent Mater* 29: 1201–1208. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2013.09.004>
- Bömicke W, Rammelsberg P, Stober T, Schmitter M (2017) Short-term prospective clinical evaluation of monolithic and partially veneered zirconia single crowns. *J Esthet Restor Dent* 29:22–30. <https://doi.org/10.1111/jerd.12270>
- Sax C, Hämmerle CHF, Sailer I (2011) 10-year clinical outcomes of fixed dental prostheses with zirconia frameworks. *Int J Comput Dent* 14:183–202
- Rinke S, Gersdorff N, Lange K, Roediger M (2013) Prospective evaluation of zirconia posterior fixed partial dentures: 7-year clinical results. *Int J Prosthodont* 26:164–171. <https://doi.org/10.11607/ijp.3229>
- Tartaglia GM, Sidoti E, Sforza C (2015) Seven-year prospective clinical study on zirconia-based single crowns and fixed dental prostheses. *Clin Oral Investig* 19:1137–1145. <https://doi.org/10.1007/s00784-014-1330-2>
- Lops D, Mosca D, Casentini P, Ghisolfi M, Romeo E (2012) Prognosis of zirconia ceramic fixed partial dentures: a 7-year prospective study. *Int J Prosthodont* 25:21–23
- Vigolo P, Mutinelli S (2012) Evaluation of zirconium-oxide-based ceramic single-unit posterior fixed dental prostheses (FDPs) generated with two CAD/CAM systems compared to porcelain-fused-to-metal single-unit posterior FDPs: a 5-year clinical prospective study. *J Prosthodont* 21:265–269. <https://doi.org/10.1111/j.1532-849X.2011.00825.x>
- Ortorp A, Kihl ML, Carlsson GE (2012) A 5-year retrospective study of survival of zirconia single crowns fitted in a private clinical setting. *J Dent* 40:527–530. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2012.02.011>
- Sailer I, Balmer M, Hüslér J et al (2017) Comparison of fixed dental prostheses with zirconia and metal frameworks: five-year results of a randomized controlled clinical trial. *Int J Prosthodont* 30:426–428. <https://doi.org/10.11607/ijp.5183>
- Edelhoff D, Özcan M (2007) To what extent does the longevity of fixed dental prostheses depend on the function of the cement? Working group 4 materials: cementation. *Clin Oral Implants Res* 18(Suppl 3):193–204. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0501.2007.01442.x>
- Kern M (2015) Bonding to oxide ceramics—laboratory testing versus clinical outcome. *Dent Mater* 31:8–14. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2014.06.007>
- Kern M, Wegner SM (1998) Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability. *Dent Mater* 14:64–71
- Özcan M, Bernasconi M (2015) Adhesion to zirconia used for dental restorations: a systematic review and meta-analysis. *J Adhes Dent* 17:7–26. <https://doi.org/10.3290/j.jad.a33525>
- Blatz MB, Vonderheide M, Conejo J (2017) The effect of resin bonding on long-term success of high-strength ceramics. *J Dent Res* 22034517729134. <https://doi.org/10.1177/0022034517729134>
- Blatz MB (2002) Long-term clinical success of all-ceramic posterior restorations. *Quintessence Int* 33:415–426
- Thompson JY, Stoner BR, Piascik JR, Smith R (2011) Adhesion/cementation to zirconia and other non-silicate ceramics: where are we now? *Dent Mater* 27:71–82. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2010.10.022>
- Takeuchi K, Fujishima A, Manabe A et al (2010) Combination treatment of tribochemical treatment and phosphoric acid ester monomer of zirconia ceramics enhances the bonding durability of resin-based luting cements. *Dent Mater J* 29:316–323. <https://doi.org/10.4012/dmj.2009-099>
- Yang B, Barloi A, Kern M (2010) Influence of air-abrasion on zirconia ceramic bonding using an adhesive composite resin. *Dent Mater* 26:44–50. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2009.08.008>
- Siqueira F, Cardenas AM, Gutierrez MF et al (2016) Laboratory performance of universal adhesive systems for luting CAD/CAM restorative materials. *J Adhes Dent* 18:331–340. <https://doi.org/10.3290/j.jad.a36519>
- Nagaoka N, Yoshihara K, Feitosa VP, Tamada Y, Irie M, Yoshida Y, van Meerbeek B, Hayakawa S (2017) Chemical interaction mechanism of 10-MDP with zirconia. *Sci Rep* 7:45563. <https://doi.org/10.1038/srep45563>
- Chen Y, Tay FR, Lu Z, Chen C, Qian M, Zhang H, Tian F, Xie H (2016) Dipentaerythritol penta-acrylate phosphate—an alternative phosphate ester monomer for bonding of methacrylates to zirconia. *Sci Rep* 6:39542. <https://doi.org/10.1038/srep39542>
- Chen Y, Lu Z, Qian M, Zhang H, Xie H, Chen C (2017) Effect of 10-methacryloxydecyl dihydrogen phosphate concentration on chemical coupling of methacrylate resin to Yttria-stabilized zirconia. *J Adhes Dent* 19:349–355. <https://doi.org/10.3290/j.jad.a38893>
- Papia E, Larsson C, Du Toit M et al (2014) Bonding between oxide ceramics and adhesive cement systems: a systematic review. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 102:395–413. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33013>
- Blatz MB, Alvarez M, Sawyer K et al (2016) How to bond zirconia: the APC concept. *Compend Contin Educ Dent* 37:611–617
- Kern M, Barloi A, Yang B (2009) Surface conditioning influences zirconia ceramic bonding. *J Dent Res* 88:817–822. <https://doi.org/10.1177/0022034509340881>
- Kosmac T, Oblak C, Jevnikar P et al (1999) The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic. *Dent Mater* 15:426–433
- Sato H, Yamada K, Pezzotti G et al (2008) Mechanical properties of dental zirconia ceramics changed with sandblasting and heat treatment. *Dent Mater J* 27:408–414
- Aurélio IL, Marchionatti AME, Montagner AF, May LG, Soares FZM (2016) Does air particle abrasion affect the flexural strength and phase transformation of Y-TZP? A systematic review and meta-analysis. *Dent Mater* 32:827–845. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2016.03.021>
- Zeighami S, Gheidari A, Mahgoli H, Rohanian A, Ghodsi S (2017) Effect of sandblasting angle and distance on biaxial flexural strength of zirconia-based ceramics. *J Contemp Dent Pract* 18: 443–447
- Nishigawa G, Maruo Y, Irie M, Maeda N, Yoshihara K, Nagaoka N, Matsumoto T, Minagi S (2016) Various effects of sandblasting of dental restorative materials. *PLoS One* 11:e0147077. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0147077>

32. Hallmann L, Ulmer P, Lehmann F et al (2016) Effect of surface modifications on the bond strength of zirconia ceramic with resin cement resin. *Dent Mater* 32:631–639. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2016.02.001>
33. Hallmann L, Ulmer P, Wille S, Polonskyi O, Köbel S, Trottenberg T, Bomholdt S, Haase F, Kersten H, Kern M (2016) Effect of surface treatments on the properties and morphological change of dental zirconia. *J Prosthet Dent* 115:341–349. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2015.09.007>
34. Özcan M, Volpato CAM (2015) Adhesion to zirconium dioxide used for dental reconstructions: surface conditioning concepts, challenges, and future prospects. *Curr Oral Health Rep* 2:190–194. <https://doi.org/10.1007/s40496-015-0071-x>
35. Khan AA, Al Kheraif AAA, Jamaluddin S et al (2017) Recent trends in surface treatment methods for bonding composite cement to zirconia: a review. *J Adhes Dent* 19:7–19. <https://doi.org/10.3290/j.jad.a37720>
36. Salem R, Naggat GE, Aboushelib M, Selim D (2016) Microtensile bond strength of resin-bonded high translucency zirconia using different surface treatments. *J Adhes Dent* 18:191–196. <https://doi.org/10.3290/j.jad.a36034>
37. Mattiello RDL, Coelho TMK, Insaurrede E, Coelho AAK, Terra GP, Kasuya AVB, Favarão IN, Gonçalves LS, Fonseca RB (2013) A review of surface treatment methods to improve the adhesive cementation of zirconia-based ceramics. *ISRN Biomaterials* 2013: 1–10. <https://doi.org/10.5402/2013/185376>
38. Vechiato-Filho AJ, Matos AO, Landers R, Goiato MC, Rangel EC, de Souza GM, Barão VAR, dos Santos DM (2017) Surface analysis and shear bond strength of zirconia on resin cements after non-thermal plasma treatment and/or primer application for metallic alloys. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* 72:284–292. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.11.033>
39. Han G-J, Kim J-H, Cho B-H, Oh KH, Jeong JJ (2017) Promotion of resin bonding to dental zirconia ceramic using plasma deposition of tetramethylsilane and benzene. *Eur J Oral Sci* 125:81–87. <https://doi.org/10.1111/eos.12316>
40. Vilas Boas Fernandes Júnior V, Barbosa Dantas DC, Bresciani E et al (2018) Evaluation of the bond strength and characteristics of zirconia after different surface treatments. *J Prosthet Dent* [Article in press]. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2018.01.029>
41. Pott PC, Syväri TS, Stiesch M, Eisenburger M (2018) Influence of nonthermal argon plasma on the shear bond strength between zirconia and different adhesives and luting composites. *J Adhes Prosthodont* 10:308–314. <https://doi.org/10.4047/jap.2018.10.4.308>
42. Tabari K, Hosseinpour S, Mohammad-Rahimi H (2017) The impact of plasma treatment of Cercon zirconia ceramics on adhesion to resin composite cements and surface properties. *J Lasers Med Sci* 8:S56–S61. <https://doi.org/10.15171/jlms.2017.s11>
43. Kaimal A, Ramdev P, Shruthi CS (2017) Evaluation of effect of zirconia surface treatment, using plasma of argon and silane, on the shear bond strength of two composite resin cements. *J Clin Diagn Res* 11:ZC39–ZC43. <https://doi.org/10.7860/JCDR/2017/27426.10372>
44. Valverde GB, Coelho PG, Janal MN et al (2013) Surface characterisation and bonding of Y-TZP following non-thermal plasma treatment. *J Dent* 41:51–59. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2012.12.002>
45. Piest C, Wille S, Strunskus T, Polonskyi O, Kern M (2018) Efficacy of plasma treatment for decontaminating zirconia. *J Adhes Dent* 20: 289–297. <https://doi.org/10.3290/j.jad.a40986>

3 Diskussion

In diesem Abschnitt werden die jeweiligen Untersuchungen einzeln diskutiert.

3.1 Martenshärteparameter von unterschiedlichen PEEK Materialien nach Bestrahlung mit unterschiedlichen Wellenlängen

PEEK wird als einer der Hochleistungsthermoplaste durch einen geringen Elastizitätsmodul charakterisiert, welcher wiederum durch das Hinzufügen von Füllstoffpartikel in Form von Titanoxiden (TiO_2) verbessert werden kann. Dies kann einen Einfluss auf die Härte haben, welche wiederum in der alltäglichen, zahnmedizinischen Anwendung von unterschiedlichen Faktoren beeinflusst werden könnte. Aus diesem Grund prüfte die vorliegende Untersuchung die Martenshärteparameter von unterschiedlichen TiO_2 gefüllten PEEK Materialien nach der Bestrahlung mit verschiedenen Wellenlängenbereichen und vergleicht die initialen Martenshärteparameter der PEEK Materialien mit denen von menschlichen Zähnen.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Martenshärte von PEEK durch das Hinzufügen von TiO_2 Füllstoffpartikeln mit zunehmendem Füllstoffgehalt signifikant verbessert werden kann. Dies stimmt mit den Ergebnissen aus einer vorherigen Untersuchung überein, in welcher die Mikrohärtigkeit von PEEK untersucht wurde und bestätigte, dass mit steigendem Füllstoffgehalt die Härteparameter zunehmen [34]. Zusätzlich wurde geschlossen, dass PEEK Materialien, die mit Nanofüllstoffpartikeln gefüllt sind, eine höhere Mikrohärtigkeit erzielen als PEEK Materialien, die mit Makrofüllstoffpartikeln gefüllt sind. Dies zeigt, dass die Härteparameter sowohl durch die Größe der Füllstoffpartikel als auch die Verteilung der Füllstoffpartikel beeinflusst werden [30,34]. In Bezug auf die vorliegende Untersuchung, liegen seitens der Hersteller leider keine Informationen zur Größe der Füllstoffpartikel in den untersuchten PEEK Materialien vor.

Mit zunehmendem Anteil an TiO_2 Füllstoffpartikeln wurde aufgrund des kohärenten Kristallisationsgrads auch eine Steigerung der Biegefestigkeit und des Elastizitätsmoduls festgestellt. Da dieser Effekt nicht auch für PEEK Materialien, die mit Bariumsulfid (BaSO_4) gefüllt sind zu beobachten war, wurde im Vergleich zu BaSO_4 Füllstoffpartikeln eine höhere Härte für TiO_2 Füllstoffpartikel angenommen [3], was wiederum die zunehmende Härte in der vorliegenden Untersuchung stützt. Darüber hinaus wurde eine homogene und gleichmäßige Verteilung der Füllstoffpartikel in der Polymermatrix sowie ein guter Verbund zwischen Füllstoffpartikeln und Polymermatrix angenommen, da bei Biegeprüfungen von ungefüllten und gefüllten PEEK Materialien (BaSO_4 und TiO_2) keine Fraktur der Prüfkörper erzielt wurde [3]. Aufgrund dieser Tatsache ist davon auszugehen, dass die gemessenen Härteparameter der PEEK Materialien einheitlich sind.

Im Vergleich zu den herkömmlichen Methoden der Härtemessung, wie Vickers, Brinell, Rockwell oder Knoop, werden bei der Martenshärtemessung durch das Messen des

Eindringmoduls (E_{IT}) zusätzliche Informationen über die Materialeigenschaften gewonnen. Dies ist vor allem für polymerbasierte Materialien, wie PEEK, von Vorteil. In Anbetracht dessen, dass die Härtewerte aus der erzielten Eindringtiefe resultieren, sind die Effekte der elastischen und plastischen Verformung, sowie die viskoelastische Verformung in den Härtewerten enthalten [30, 33]. In Bezug auf die initialen Martenshärteparameter zeigen die untersuchten PEEK Materialien in Abhängigkeit vom TiO_2 Füllstoffgehalt auch eine Zunahme des Eindringmoduls. Eine Steigerung des Eindringmoduls weist eine Abnahme in der Elastizität des Materials nach, wird mit einem zunehmenden Elastizitätsmodul assoziiert und stimmt mit vorherigen Untersuchungen überein [3]. Für dentale Restaurationen ist zum einen ein ausreichender Elastizitätsmodul wichtig, um eine ausreichende Stabilität zu gewährleisten. Wohingegen zum anderen eine ausreichende Elastizität eines Materials auch von Vorteil sein kann, um Antagonisten vor Abrasion zu bewahren und dem Kiefergelenkt dämpfende Eigenschaften zur Verfügung zu stellen. Offensichtlich stellt ein zunehmender TiO_2 Füllstoffgehalt aufgrund der höheren Härte der Füllstoffpartikel einen zunehmenden Elastizitätsmodul der PEEK Matrix sicher. Dennoch ist nicht sicher, ob die Zunahme des Elastizitätsmoduls durch das Füllen von PEEK mit TiO_2 bereits für eine gewisse Stabilität und Langzeitbeständigkeit für dentale Restaurationen ausreicht. Untersuchungen zum Verhalten bei Biege- und Druckbelastungen von unterschiedlichen PEEK Materialien bestätigten, dass alle Materialien für den Einsatz als Restaura-tions- und Implantatmaterial geeignet sind. Alle untersuchten Materialien zeigten eine höhere Biegefestigkeit als die Mindestfestigkeit (65 MPa), die für den zahnmedizinischen Gebrauch gefordert wird. Selbst für das ungefüllte PEEK Material konnte in Bezug auf die maximale Bisskraft eines Molaren eine ausreichende Druckfestigkeit von 122,77 MPa ermittelt werden [3,4].

Neben dem PEEK Material und dem Anteil des TiO_2 Füllstoffgehaltes können Härtewerte auch durch die Bestrahlung mit Polymerisationslampen und entsprechend unterschiedlichen Wellenlängen beeinflusst werden. Dies ist wichtig zu beachten, da Restaura-tionsmaterialien im zahntechnischen (labside) und zahnärztlichen (chairside) Gebrauch häufig Licht aus unterschiedlichen Wellenlängen ausgesetzt sind. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung basierte die Auswahl der Wellenlängen, oder eher gesagt der Polymerisationslampen, zunächst auf dem Unterschied zwischen einer konventionell verwendeten Halogen-Polymerisationslampe und den immer häufigen eingesetzten, lichtemittierenden Dioden (LED) Polymerisationslampen. Letztgenannte zeichnen sich durch einen kleineren Wellenlängenbereich, höhere Lichtintensitäten, längere Lebensdauer und der Vermeidung von Wärme- und Geräuschentwicklung aus. Die Ergebnisse zeigen deutlich niedrigere Martenshärteparameter, wenn die Prüfkörperoberfläche im Vergleich zu einer Wellenlänge von 430-480 nm mit 380-500 nm bestrahlt wurde, unabhängig von der Dauer der Bestrahlung. Somit kann davon ausgegangen werden, dass entweder die Wellenlänge von 380-500 nm

(Halogen-Polymerisationslampe) die PEEK Matrix erweicht, oder dass die Wellenlänge von 430-480 nm (LED-Polymerisationslampe) eine Versprödung der PEEK Matrix hervorruft. Allgemein ist der Hochleistungsthermoplast PEEK zwar für seine hohe Beständigkeit gegenüber Gamma-Strahlung bekannt, dennoch haben Untersuchungen gezeigt, dass UV-Strahlung zu Oxidationsprozessen auf der Materialoberflächen führen können [37]. Der Aspekt, dass UV-Strahlung auch zur Oberflächenfunktionalisierung von Biomaterialien wie PEEK genutzt wird, unterstreicht die Wirkung der Strahlung [36]. In einer Untersuchung, bei welcher die photochemische Reaktion von PEEK unter Zugbelastung und nach der Bestrahlung mit UV-Strahlen im Wellenlängenbereich von 250-400 nm unter Verwendung einer Xenonlampe analysiert wurde, konnte ein Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften festgestellt werden [35]. Hier nahm die Härte von PEEK Folien nach der Bestrahlung mit UV-Strahlen zu. Diese Beobachtung wurde durch eine erhöhte Vernetzungsdichte des Materials gerichtet, welche durch die Bestrahlung mit UV-Licht verursacht wird [35]. Nach der Bestrahlung der PEEK Oberflächen im Wellenlängenbereich von 430-480 nm könnten die höheren Härtewerte somit auf eine höhere Vernetzung zurückgeführt werden, die durch die Polymerisationslampe hervorgerufen wurde. Die umgekehrte Annahme, dass die Wellenlänge von 350-500 nm die PEEK Oberfläche erweicht, ist jedoch weiterhin denkbar, da TiO_2 Partikel für ihren photokatalytischen Effekt bekannt sind, der durch Strahlung mit einer Wellenlänge kürzer als 415 nm verursacht wird [38,39]. In diesem Fall kann angenommen werden, dass die TiO_2 Füllstoffpartikel durch die Bestrahlung mit 380-500 nm in der PEEK Matrix aktiviert werden, wodurch sich das Polymernetzwerk lockert, somit eher nachgibt und weniger resistent gegen den Eindruck des Prüfstempels wird. Beide Wellenlängenbereiche, die zu unterschiedlichen Werten der Härteparameter führen, gehören zu den Polymerisationslampen für die chairside Anwendung. Die Tatsache, dass der Abstand zwischen Prüfkörperoberfläche und Lichtquelle bei Polymerisationslampen für die chairside Anwendung geringer ist, als bei Polymerisationslampen die laborseitig (labside) eingesetzt werden, kann bereits eine Erklärung dafür sein, dass die labside Polymerisationslampen keinen Unterschied in den Härtewerten zeigten. Der definierte Abstand von 5 mm zwischen der Lichtquelle und der Prüfkörperoberfläche basierte auf der Anwendung der chairside Polymerisationslampen in der klinischen Praxis. Eventuell kann ein noch kleinerer Abstand einen Energieverlust verhindern, welcher wiederum die Ergebnisse beeinflussen könnte. Um diese Annahme zu untersuchen, ist ein standardisierter Prüfaufbau notwendig.

Für weitere mögliche Erklärungen wurden die untersuchten Polymerisationslampen auf eine Temperaturzunahme an der Prüfkörperoberfläche für bis zu 90 s untersucht. Hierbei wurde die größte und vergleichbare Wärmeentwicklung bei den beiden Polymerisationslampen für die chairside Anwendung bei den Wellenlängen von 380-500 nm und 430-480 nm beobachtet, was in Übereinstimmung mit den Polymerisationslampen ist, die in Bezug auf die

Härteparameter zu unterschiedlichen Werten führten. Aus diesem Grund, ist ein Effekt der Wärmeentwicklung auf die Härteparameter weniger wahrscheinlich. Darüber hinaus sollte PEEK als Hochleistungsthermoplast mit einer Schmelztemperatur von nahezu 334°C der Wärmeentwicklung, die von dental eingesetzten Polymerisationslampen erzeugt wird, beständig sein.

Die initialen Werte der Martenshärte lagen für die untersuchten PEEK Materialien bei ungefähr 200 N/mm² und sind demnach in Übereinstimmung mit den Ergebnissen vorheriger Untersuchungen, in denen sich die Martenshärte von PEEK als vergleichbar mit der von PMMA-basierten Materialien erwies [44,45]. Ergänzend verglich die vorliegende Untersuchung die initialen Martenshärteparameter von PEEK mit denen von natürlichem, menschlichem Zahnschmelz und Dentin, und zeigte, dass die Werte nicht vergleichbar sind. Natürliches Dentin zeichnet sich durch einen Martenshärteparameter aus, der etwa zehnmal höher ist als die Werte von verschiedenen PEEK Materialien. Zusätzlich weist Dentin ein Elastizitätsmodul von 15 GPa auf. Für natürlichen Zahnschmelz steigt dieser sogar in den Bereich von 40-83 GPa [47]. Begründet werden diese Unterschiede durch die unterschiedliche chemische Zusammensetzung zwischen der natürlichen Zahnstruktur und synthetischen Polymeren. Während Schmelz und Dentin hauptsächlich aus anorganischen Mineralien wie Kalzium und Phosphat bestehen, wird das Polymernetzwerk von PEEK überwiegend aus Kohlenstoffatomen mit entsprechenden funktionellen Gruppen aufgebaut, und ist somit durch einen organischen Charakter gekennzeichnet. Darüber hinaus bilden die anorganischen Mineralien des natürlichen Zahnes eine kristalline Struktur, während ungefülltes PEEK als teilkristallines Material nur eine Kristallinität von etwa 35% aufweist [43]. Dieser Unterschied wird in den Eindringkurven während der Martenshärtemessung ersichtlich. Hier wird für alle getesteten Materialien, bis auf Zahnschmelz, bei maximaler Belastung eine geringe Abnahme der Kraft und der Eindringtiefe beobachtet. Da Schmelz in der vorliegenden Untersuchung das härteste Material mit der höchsten Kristallinität und der niedrigsten Elastizität ist, wird angenommen, dass die plastische Verformung hauptsächlich während des Eindringens des Prüfstempels erfolgt. Für Materialien mit einer höheren Elastizität wird ein geringerer Anteil der plastischen Verformung vermutet, sowie eine kurzweilige Verankerung des Eindringkörpers unter maximaler Belastung, welche auf die weicheren Oberflächeneigenschaften zurückzuführen ist.

Auch wenn die vorliegende Untersuchung gezeigt hat, dass die Martenshärteparameter von PEEK nicht mit denen von natürlicher, menschlicher Zahnhartsubstanz vergleichbar sind, zeichnet sich PEEK trotz des geringeren Elastizitätsmoduls und der geringen Härte durch eine exzellente Abrasionsbeständigkeit aus. Die Abrasionsbeständigkeit von PEEK ist mit der von metallischen Legierungen vergleichbar [48].

Basierend auf den vorliegenden Ergebnissen und im Hinblick auf die klinische Anwendung sollten weitere Untersuchungen durchgeführt werden, um wichtige Informationen und mögliche Konsequenzen zu überprüfen. Vor allem sollte geklärt werden, ob sich die PEEK Oberfläche durch die Bestrahlung mit ausgewählten Wellenlängen versprödet oder erweicht. Sind diese Effekte langfristig, verschwinden sie nach einer gewissen Zeit oder schreiten sie gar fort? Beide Phänomene könnten das Material langfristig schädigen und damit anfällig gegenüber externen Einflüssen machen. Es stellt sich die Frage, ob bereits die reguläre Anwendungszeit von Polymerisationslampen für die labside Anwendung die Materialeigenschaften beeinflusst. Für all diese Fragen können spektroskopische Analysen (z.B. FTIR und ATR) hilfreich sein, um mögliche Veränderungen der chemischen Eigenschaften zu analysieren. Hierfür sind standardisierte Prüfaufbauten und durchdachte Studiendesigns erforderlich.

3.2 Verbundfestigkeit zu unterschiedlichen PEEK Materialien unter dem Einfluss verschiedener Polymerisationslampen

Zuvor veröffentlichte Literatur hat bereits gezeigt, dass das Adhäsiv visio.link nach einer entsprechenden Vorbehandlung der PEEK Oberfläche zu höchsten Verbundfestigkeiten führt, wenn es entsprechend der Herstellerempfehlung verarbeitet wird. Nach aktuellem Stand, wurde der Einfluss auf die Verbundfestigkeit in Abhängigkeit von verschiedenen Polymerisationslampen zur Lichthärtung von visio.link in Kombination mit unterschiedlichen PEEK Materialien noch nicht untersucht.

Die höchsten Verbundfestigkeiten wurden unabhängig vom PEEK Material und dem indizierten Anwendungsbereich (chairside oder labside) mit den Halogen-Polymerisationslampen erzielt. Zum einen entspricht dieses Ergebnis den Beobachtungen, die in zuvor veröffentlichten Untersuchungen dargestellt wurden [12-16,44]. Zum anderen stimmt das Ergebnis auch mit den herstellerseitigen Empfehlungen zur Verarbeitung von visio.link überein. Die Begründung basiert auf der chemischen Zusammensetzung von visio.link, da der hier verwendete Photoinitiator (Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid) eine bestimmte Wellenlänge zur Initiierung der Polymerisationsreaktion, sowie deren erfolgreichen Ablauf benötigt. Für dentale Materialien ist der Photoinitiator Acrylphosphinoxid eines der am häufigsten verwendeten Initiatorsysteme, dessen zugehöriges Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 380 nm liegt. Die vorliegenden Ergebnisse, sowie die herstellerseitigen technischen Angaben verdeutlichen, dass dieser Wellenlängenbereich lediglich durch die Halogen-Polymerisationslampen abgedeckt wird, nicht aber durch die LED-Polymerisationslampen. Alternativ zu Acrylphosphinoxid, handelt es sich bei Campherchinon um einen weiteren gut etablierten Photoinitiator, der häufig in der Zahnmedizin eingesetzt wird.

Im Vergleich zu Acrylphosphinoxid liegt das Absorptionsmaximum von Campherchinon bei einer höheren Wellenlänge (468 nm). Dieser Wellenlängenbereich wird hingegen sowohl von LED- als auch von Halogen-Polymerisationslampen abgedeckt. Hierdurch wird deutlich, dass die Halogen-Polymerisationslampen einen größeren Wellenlängenbereich bereitstellen und somit zur erfolgreichen Lichthärtung unterschiedlicher Photoinitiatorsysteme eingesetzt werden können.

Darüber hinaus zeigen die Ergebnisse, dass die Verbundeigenschaften auch durch die unterschiedlichen PEEK Materialien beeinflusst werden, da das PEEK Material mit einem Füllstoffgehalt von 20% TiO_2 die höchsten Verbundfestigkeiten erzielte. In Bezug auf die Halogen-Polymerisationslampen könnte diese Beobachtung auf die Aktivierung der TiO_2 Füllstoffpartikel zurückzuführen sein, die bei einer Wellenlänge kleiner als 385 nm erfolgt. TiO_2 Partikel sind für ihre intensive UV-Absorption und ihre überlegende Hydrophilie bekannt [57]. In der medizinischen Anwendung sind vor allem die antibakteriellen Charakteristika von bestrahlten TiO_2 Materialien von Interesse [58]. Bei der Untersuchung der antibakteriellen Aktivität von nano- TiO_2 -verstärkten PEEK/PEI Mischungen gegen zwei ausgewählte Bakterienstämme, zeigte sich nach einer UV Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 365 nm eine reduzierte Überlebensrate der Bakterien [50]. Dieser Effekt kann auf die Bildung reaktiver Radikale (Sauerstoffspezies) zurückgeführt werden, die entstehen, wenn TiO_2 Materialien mit UV-Licht bestrahlt werden [59]. Da die Ergebnisse dieser Untersuchung jedoch in Bezug auf die unterschiedlichen PEEK Materialien nicht eindeutig waren, stellt sich die Frage, ob zahnärztliche Polymerisationslampen überhaupt den Spektralbereich und die notwendigen Fluenzraten bereitstellen, die erforderlich sind, um eine signifikante photokatalytische Wirkung von TiO_2 Partikel zu erzielen. Die Beobachtung, dass die Verbundfestigkeit von PEEK/>30%, die unter Verwendung der labside Halogen-Polymerisationslampe erzielt wurde, nicht mit den Ergebnissen von PEEK/20% vergleichbar ist, könnte auf Unterschiede in der Art, Morphologie, Partikelgröße oder mögliche Beschichtungen der TiO_2 Partikel zurückgeführt werden. Seitens der Hersteller liegen jedoch keine Informationen über die Füllstoffpartikel vor. Hinsichtlich der antibakteriellen Wirkung von TiO_2 Materialien wurden jedoch von einer höheren Bioaktivität berichtet, wenn TiO_2 Partikel im Nanobereich im Vergleich zu herkömmlichen Mikropartikeln verwendet wurden [60].

In Bezug auf die vorliegende Untersuchung lässt sich vermuten, dass die durch die Halogen-Polymerisationslampen erzeugten reaktiven Radikale auf der bestrahlten Oberfläche des mit 20% TiO_2 gefüllten PEEK Materials die Verbundeigenschaften zum anfänglich inerten Oberflächencharakter verbessern. Diese Annahme kann auch durch eine lokale Wärmeentwicklung gerechtfertigt werden, die bei Halogen-Polymerisationslampen als größer anzunehmen ist, als bei den LED-Polymerisationslampen. Die Wärmeentwicklung könnte mit einer höheren Umwandlungsrate der Verbundmonomere einhergehen, was wiederum zu

verbesserten Verbundfestigkeiten führt. Da der Abstand zwischen Lichtquelle und Prüfkörperoberfläche je nach indiziertem Anwendungsbereich für chairside und labside Polymerisationslampen variiert, sollte die Annahme der Wärmeentwicklung mit einem standardisierten Versuchsaufbau detailliert untersucht werden. Die Wärmeentwicklung sollte sowohl in Bezug auf das PEEK Material als auch in Kombination mit den unterschiedlichen Polymerisationslampen analysiert werden. Darüber hinaus wäre ein Vergleich der Leistungsspektren aller untersuchten Polymerisationslampen für nachfolgende Untersuchungen hilfreich. Im Allgemeinen zeigte die Messung der Lichtintensität der LED-Polymerisationslampe für die chairside Anwendung höhere Werte als für die chairside Halogen-Polymerisationslampe. Die individuellen Werte wiederum entsprachen den Herstellerangaben.

Nicht zuletzt ist der photokatalytische Abbau von PEEK ein weiterer wichtiger Aspekt, der bei der Bestrahlung der PEEK Oberfläche mit den jeweiligen Polymerisationslampen zur Lichthärtung des transparenten Adhäsives visio.link, berücksichtigt werden muss. Obwohl PEEK für seine gute Beständigkeit gegen Strahlung bekannt ist, haben Untersuchungen einen Einfluss von UV-Strahlung (250-400 nm) auf die mechanischen Eigenschaften von PEEK Folien gefunden [35]. Dies ist nachvollziehbar, da der photokatalytische Abbau von PEEK Kettenspaltungsreaktionen, höhere Vernetzungsdichten und die Bildung von Carbonyl- und Hydroxylgruppen verursacht [50,61]. Jedoch konnten in ATR-FTIR Spektren von bestrahlten nano-TiO₂-verstärkten PEEK/PEI Mischungen (356 nm) kaum Veränderungen festgestellt werden. Dies unterstützt zwar die hohe UV-Beständigkeit von PEEK Materialien; jedoch wurde UV-Bestrahlung kürzlich für die Funktionalisierung von PEEK Materialien eingesetzt [31], was wiederum für einen hohen Einfluss von UV-Strahlung auf PEEK Oberflächen spricht.

3.3 Verbundfestigkeit zwischen Zirkonoxid und Befestigungsmaterial unter dem Einfluss unterschiedlicher Oberflächenvorbehandlungen in Kombination mit unterschiedlichen Universaladhäsiven

Die Entwicklung von hoch transluzenten Zirkonoxid Materialien fordert eine zuverlässige Vorgehensweise für die adhäsive Befestigung von Restaurationen, die insbesondere für minimalinvasive Behandlungskonzepte, minimale Restaurationsschichtstärken, und eine herausragende optische Ästhetik von Vorteil ist. Hierfür wäre es wünschenswert auf die Oberflächenvorbehandlung mittels Korundstrahlen zu verzichten, um eine Schädigung des Materials zu vermeiden. Dieses Vorhaben gestaltet sich jedoch schwierig, da sich bereits in

vorherigen Untersuchungen gezeigt hat, dass die Oberflächenvorbehandlung mittels Korundstrahlen die höchsten Verbundfestigkeit erzielt [25].

Die Oberflächenaktivierung von Zirkonoxid mit Sauerstoffplasma zeigte im Vergleich zum Korundstrahlen eine höhere Oberflächenenergie und stimmt mit den Beobachtungen aus der Literatur überein [92,94]. Die Zunahme der Oberflächenenergie könnte auf funktionelle Gruppen und reaktiven Spezies auf der Zirkonoxidoberfläche zurückgeführt werden, was zu einer Verbesserung der Benetzbarkeit führt [96]. Aktuell erhobene Erkenntnisse konnten nach der Plasmabehandlung eine Zunahme von Sauerstoff und eine Abnahme von Kohlenstoff auf der Zirkonoxidoberfläche nachweisen [95]. Es wurde geschlussfolgert, dass die Oberflächenchemie des Zirkonoxids verändert wurde und dass das Applizieren von Kaltplasma gleichzeitig eine reinigende Wirkung hat, wodurch organische Verunreinigungen von der Zirkonoxidoberfläche entfernt werden [96,97]. Im Gegensatz hierzu, gab es von anderer Seite jedoch auch die Andeutung, dass es bei der Verwendung von Plasma zu einer Ablagerung von Verunreinigungen kommen kann [25].

In Übereinstimmung mit den vorliegenden Ergebnissen, wurde auch in vorherigen Untersuchungen kein Einfluss der Plasmabehandlung auf die Oberflächenrauigkeit beobachtet [25,26].

Im Hinblick auf die Ergebnisse der Verbundfestigkeit, konnte nach der Plasmavorbehandlung im Vergleich zur Gruppe ohne Oberflächenvorbehandlung ein leichter Anstieg der Verbundfestigkeit beobachtet werden. Da die Verbundfestigkeit nach der künstlichen Alterung abgenommen hat, besteht die Wahrscheinlichkeit, dass die plasmaaktivierte Oberfläche nicht beständig gegen Hydrolyse ist und durch thermische Spannungen in der Verbundzone während des Thermolastwechsels beeinflusst wurde. Aus diesem Grund wurde die Arbeitshypothese dieser Untersuchung widerlegt. Vorherige Untersuchungen bestätigen, dass der Verbund zwischen neu gebildeten Hydroxylgruppen und Befestigungskomposite nicht beständig gegen Hydrolyseprozesse ist. Es wird vermutet, dass der Grund in der Ablagerung von Verunreinigungen während der Plasmaapplikation auf der Zirkonoxidoberfläche liegen kann [25]. Basierend auf dieser Aussage, könnten Verunreinigungen auch der Grund für die Ausreißer sein, die in der vorliegenden Untersuchung nach der Plasmavorbehandlung beobachtet wurden. Kontrovers hierzu, wurde nach der Behandlung mit einem Methanplasma eine Verbesserung der Verbundfestigkeit beobachtet [90]. Fortlaufende Untersuchungen fanden heraus, dass mit einer plasmaverstärkten, sequenziellen Abscheidung von einem Organosilan (Tetramethylsilan) und Benzol im Vergleich zur Oberflächenvorbehandlung mit einem etablierten Zirkonoxid Primer doppelt so hohe Verbundfestigkeiten erzielt werden können [91]. Dies deutet daraufhin, dass

weitere Untersuchungen gerechtfertigt sind, die sich mit der Oberflächenvorbehandlung von Zirkonoxid durch Plasma beschäftigen.

Die Kombination von Korundstrahlen und der Applikation von phosphathaltigen funktionalisierten Monomeren ist einer der am meisten verbreiteten Methoden, um Zirkonoxid Restaurationen zu befestigen. Nichtsdestotrotz wird das Korundstrahlen von Zirkonoxid in der Literatur stark diskutiert [25,26,86-88,91]. Die hauptsächliche Funktion des Korundstrahlens besteht in der Reinigung und Vergrößerung der Oberfläche, sowie in der Bereitstellung der Bedingungen zur Bildung von chemischen Bindungen [73,74,80,89] und mikromechanischen Verankerungen [25]. Da höhere Verbundfestigkeiten erzielt wurden, wenn Zirkonoxidoberflächen nach dem Korundstrahlen keiner Reinigung im Ultraschallbad ausgesetzt wurden, ist anzunehmen, dass die Aluminiumoxidpartikel den Wirkungsgrad zur Adhäsion zwischen Zirkonoxid und Befestigungskomposite steigern [85]. Der allgemeine Effekt von Aluminiumoxidpartikeln auf die Verbundeigenschaften wurde mit der Reinigungsfähigkeit von verunreinigten Verbundflächen erklärt [24]. Nichtsdestotrotz wurde immer wieder eine Schädigung der Zirkonoxidoberfläche beobachtet, die in einer Phasenumwandlung von tetragonal zu monoklin resultiert, und wiederum mit einer Abnahme der Biegefestigkeit einhergeht [26]. Demnach können mutmaßlich strukturelle Defekte in der Zirkonoxidoberfläche als Ursache für abnehmende Verbundfestigkeiten nach einer Lagerung in Wasser angenommen werden, auch wenn die Zirkonoxidoberfläche zuvor bei geringem Abstrahlrdruck und mit einer Partikelgröße von 30 µm korundgestrahlt wurde [88].

Bei der Befestigung von Zirkonoxid Restaurationen ist die Verwendung von funktionellen Monomeren wie MDP zur Erzielung des klinischen Langzeiterfolgs essenziell [86]. Diese Aussage bestätigte sich in der vorliegenden Untersuchung insbesondere durch die Gruppen, bei denen keine Oberflächenkonditionierung durchgeführt wurde. Da die Oberflächenkonditionierung hier den größten Einfluss auf die Verbundfestigkeiten zeigte, wurde die Bedeutung zur Konditionierung mit MDP-haltigen Adhäsiven abermals betont. Im Vergleich zur positiven Kontrollgruppe, erzielten zwei der untersuchten Universaladhäsive, nämlich Scotchbond Universal und Adhese Universal, höhere Verbundfestigkeiten, während weitere fünf von insgesamt acht getesteten Universaladhäsiven in Bezug auf die Verbundfestigkeit mit der positiven Kontrollgruppe vergleichbar waren. Diese Beobachtung wird durch vorherige Ergebnisse gestützt, bei denen acht von zehn getesteten Universaladhäsiven nach Korundstrahlen die höchsten Verbundfestigkeiten erzielten [75]. Aktuell verwendete Universaladhäsive enthalten unterschiedliche funktionelle Monomere und haben demnach eine unterschiedliche Effektivität auf Zirkonoxid. Da Scotchbond Universal und Adhese Universal bessere Verbundfestigkeiten erzielten als andere Universaladhäsive, sollte ein Augenmerk auf die Bedeutung der MDP Konzentration in der chemischen Zusammensetzung der Adhäsive gelegt werden. Eine vorherige Untersuchung fand heraus,

dass die Werte der Verbundfestigkeit von einer Mindestkonzentration an MDP in Höhe von 1 ppm abhängen [76]. Im Vergleich von unterschiedlichen MDP Konzentrationen, konnte eine höhere Konzentration von Phosphor auf der Zirkonoxidoberfläche nachgewiesen werden, wenn diese mit einem experimentellen Primer, der einen Gehalt von 10 Gew.-% MDP hat, konditioniert wurde. Diese Konzentration (10 Gew.-% MDP) erzielte im Vergleich zu niedrigeren Konzentrationen (5 Gew.-%) höhere Scherverbundfestigkeiten, zeigte jedoch in Bezug zu noch höheren Konzentrationen keine Unterschiede. Somit scheint die Konzentration von 10 Gew.-% MDP für den Verbund zwischen Zirkonoxid und Befestigungskomposite optimal zu sein [78]. Um den Mechanismus der chemischen Bindung zwischen MDP und Zirkonoxid zu verstehen, wurde gezeigt, dass das MDP Monomer entweder durch Wasserstoffbindungen zwischen P=O und Zr-OH Gruppen oder auch durch ionische Wechselwirkungen zwischen partiell positiv geladenem Zr und deprotonierten MDP (P-O⁻), auf Zirkonoxidpartikeln absorbiert werden kann. Neben den Ionenbindungen, wurden auch die Wasserstoffbindungen nachgewiesen [76].

Clearfil Universal Bond resultierte in der geringsten Verbundfestigkeit. Auch wenn der Hersteller angibt, dass Clearfil Universal Bond MDP Monomere enthält, sind keine detaillierten Angaben über die exakte Konzentration verfügbar. Somit ist in Bezug auf [78] anzunehmen, dass die enthaltene Konzentration an MDP Monomeren in Clearfil Universal zur Befestigung von Zirkonoxid nicht optimal ist. Darüber hinaus ist anzumerken, dass die Hersteller von Adhäsiven generell davon abraten, Produkte wie Adhäsive, Opaquer, und Befestigungsmaterial von unterschiedlichen Herstellern kombiniert zu verwenden. Im dem Fall, dass ein Adhäsiv und ein Befestigungsmaterial von jeweils unterschiedlichen Herstellern zusammen verwendet werden, empfehlen einige Hersteller die Verwendung von so genannten Aktivatoren für die Universaladhäsive in Kombination mit dual-härtenden Befestigungskompositen [75]. Die Verwendung dieser Aktivatoren beabsichtigt eine hohe Umsetzungsrate der Radikale und der Konversion zu erzielen. Dieser Aspekt wurde in der vorliegenden Untersuchung allerdings nicht berücksichtigt. Somit könnte die kombinierte Verwendung von Produkten unterschiedlicher Hersteller eine weitere mögliche Erklärung für die niedrigen Verbundfestigkeiten sein, die mit Clearfil Universal Bond erzielt wurden, und wäre als Anwendungsfehler zu werten. Diese Annahme widerspricht sich jedoch mit den hohen Verbundfestigkeiten, die mit Scotchbond Universal erzielt wurden, da auch hier der Hersteller die Verwendung entsprechender Aktivatoren empfiehlt.

Auf Grundlage der vorliegenden Untersuchung können für Universaladhäsive verbesserte Verbundeigenschaften zu Zirkonoxid bestätigt werden. Um deren vorteilige Anwendung in Bezug auf Vielseitigkeit und Flexibilität zu unterschiedlichen Restaurationsmaterialien nachweisen zu können, sollten weitere Untersuchungen mit Fokus auf klinische Langzeitergebnisse durchgeführt werden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Auf Grundlage der hier zusammengefassten Untersuchungen und den daraus resultierenden Ergebnissen konnte festgestellt werden, dass sich derzeit verfügbare PEEK Materialien von unterschiedlichen Herstellern in Abhängigkeit vom TiO₂ Füllstoffgehalt in den mechanischen Eigenschaften, explizit der Martenshärte und dem elastischen Eindringmodul (E_{IT}), unterscheiden. Mit steigendem Füllstoffanteil war eine Zunahme der untersuchten Parameter zu erkennen, wodurch auch eine Verbesserung der allgemeinen mechanischen Eigenschaften anzunehmen ist. Im Vergleich zwischen den untersuchten PEEK Materialien und menschlicher Zahnhartsubstanz zeigte sich jedoch, dass selbst das PEEK Material mit dem höchsten Füllstoffanteil (>30Gew.-%) den Martenshärteparametern von Schmelz und Dentin unterliegt. Nichtsdestotrotz kann die hohe Elastizität und die daraus resultierenden dämpfenden Eigenschaften von PEEK vor allem für Antagonisten und das Kiefergelenk von Vorteil sein.

Im weiteren Kontext der Untersuchung wurde festgestellt, dass bestimmte Wellenlängenbereiche von untersuchten Polymerisationslampen einen entscheidenden Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der PEEK Materialien haben. Bei den betreffenden Polymerisationslampen handelt es sich um Geräte, die ursprünglich zur Polymerisation von lighthärtenden, polymerbasierten Dentalwerkstoffen, wie Adhäsiven und Befestigungskompositen, in der klinischen Praxis (chairside) angewendet werden. Auch in Bezug auf die Befestigung von unterschiedlichen PEEK Materialien war unter der Verwendung des Adhäsives visio.link ein Einfluss der untersuchten Wellenlängenbereiche auf die Verbundfestigkeit zu erkennen. Der beste Verbund wurde hierbei mit Halogen-Polymerisationslampen erzielt, wobei kein Unterschied zwischen dem chairside und dem labside Gerät zu erkennen war. Da es sich bei visio.link um ein Adhäsiv handelt, welches üblicherweise im zahntechnischen Labor (labside) verarbeitet wird, wird die Polymerisation von visio.link mit dem labside Gerät empfohlen, welches den Wellenlängenbereich von 370-500 nm abdeckt und in Bezug auf die Martenshärteparameter zu keiner Veränderung der mechanischen Eigenschaften führte. Neben der Wellenlänge zeigte sich jedoch auch eine Abhängigkeit der Verbundfestigkeit vom PEEK Material selbst.

Bei der Untersuchung der Oberflächenvorbehandlung und Oberflächenkonditionierung zur Befestigung von Zirkonoxid zeigte sich, dass die bislang etablierte Oberflächenvorbehandlung mittels Korundstrahlen nicht durch die Vorbehandlung mit dem hier untersuchten Sauerstoffplasma ersetzt werden kann. Zwar führte die Plasmabehandlung zu einer deutlichen Steigerung der Oberflächenenergie, konnte jedoch auch in Verbindung mit unterschiedlichen Universaladhäsiven keinen ausreichenden, langzeitstabilen Verbund zum Befestigungsmaterial erzielen. Da demnach zur Befestigung von Zirkonoxidrestorationen weiterhin die Vorbehandlung der Oberfläche durch Korundstrahlen notwendig ist, sollte stets

ein geringer Abstrahl Druck (0.5 bar) verwendet werden, um eine Schädigung des Zirkonoxids zu vermeiden. Zusätzlich sollte die Zirkonoxidoberfläche mit einem MDP-haltigen Primer oder Universaladhäsiv konditioniert werden. Da vor allem ausgewählte Universaladhäsive, wie Scotchbond Universal und Adhese Universal, einen besseren Verbund erzielen, als ein etablierter Zirkonoxid Primer, können diese für die Oberflächenkonditionierung von Zirkonoxid empfohlen werden.

Abschließend bleibt zu sagen, dass unabhängig vom Werkstoff, unterschiedliche Faktoren im Rahmen der Oberflächenvorbehandlung und Oberflächenkonditionierung bei der Befestigung einen entscheidenden Einfluss sowohl auf die initialen Eigenschaften des Restaurationsmaterials als auch auf die Verbundeigenschaften zum Befestigungsmaterial haben können. Um einen dauerhaften Verbund zu erzielen und gleichzeitig eine Schädigung des Restaurationsmaterials zu vermeiden, sollten so viele Einflussfaktoren wie möglich ausgeschlossen werden. Hier besteht insbesondere für den neuen Restaurationswerkstoff PEEK noch großer Forschungsbedarf.

Summary

Based on the present investigations and the results described above, it was found that currently available PEEK materials from various manufacturers differ in their mechanical properties, explicitly the Martens hardness (HM) and the elastic indentation modulus (E_{IT}), depending on the TiO_2 filler content. With increasing filler content, an increase of the investigated parameters was observed, which also leads to an improvement of the general mechanical properties. However, a comparison between the investigated PEEK materials and natural human tooth structure showed that even the PEEK material with the highest filler content (>30 w%) is subject to the Martens hardness parameters of enamel and dentin. Nevertheless, the high elasticity and the resulting damping properties of PEEK can be particularly advantageous for antagonists and the temporomandibular joint.

Further it was found that certain wavelength ranges of investigated light curing units have a decisive influence on the mechanical properties of PEEK materials. The light curing units in question are devices originally used for the polymerization of polymer-based dental materials, such as adhesives and resin composite cements, in clinical practice (chairside). Also with regard to the adhesive bonding of different PEEK materials, the influence of the investigated wavelength ranges on the bond strength could be observed using the adhesive visio.link. The highest bond strength was achieved with halogen light curing units, with no difference between the chairside and the labside device. Since visio.link is an adhesive which is usually processed in the dental laboratory (labside), the polymerization of visio.link with the labside device is recommended, which covers the wavelength range of 370-500 nm and did not affect the mechanical properties with respect to the Martens hardness parameters. In addition to the wavelength, the bond strength was also dependent on the PEEK material itself.

The investigation of surface pretreatment and surface conditioning for the adhesive bonding of zirconia showed that the previously established surface pretreatment with air-particle abrasion using alumina cannot be replaced by pretreatment with the oxygen plasma investigated here. Although the plasma treatment led to a significant increase in surface free energy, it was not possible to achieve a sufficient, long-term stable bond to the resin composite cement even in combination with varying universal adhesives. Since the pretreatment of the surface by air-particle abrasion is still necessary for the adhesive bonding of zirconia restorations, a low air-abrasion pressure (0.5 bar) should be used to prevent damage to the zirconia surface. In addition, the zirconia surface should be conditioned with an MDP-containing primer or universal adhesive. Since selected universal adhesives, such as Scotchbond Universal and Adhese Universal, resulted in higher bond strength values than an established zirconia primer, they can be recommended for the surface conditioning of zirconia restorations.

In conclusion, regardless of the material, different factors in surface pretreatment and surface conditioning can have a decisive influence on the initial properties of the restorative material as well as on the bonding properties to the resin composite cement. In order to achieve a durable bond and at the same time avoid damage to the restorative material, as many influencing factors as possible should be excluded. There is still a great need for research in this area, especially for the new restorative material PEEK.

Literaturverzeichnis

- [1] Kurtz SM, Devine JN. PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants. *Biomaterials* 2007;28:4845–69.
- [2] Toth JM, Wang M, Estes BT, et al. Polyetheretherketone as a biomaterial for spinal applications. *Biomaterials* 2006;27:324–34.
- [3] Schwitalla AD, Spintig T, Kallage I, et al. Flexural behavior of PEEK materials for dental application. *Dent Mater* 2015;31:1377–84.
- [4] Schwitalla AD, Spintig T, Kallage I, et al. Pressure behavior of different PEEK materials for dental implants. *J Mech Behav Biomed Mater* 2016;54:295–304.
- [5] Stawarczyk B, Beuer F, Wimmer T, et al. Polyetheretherketone—a suitable material for fixed dental prostheses? *J Biomed Mater Res Part B Appl Biomater* 2013;101:1209–16.
- [6] Stawarczyk B, Eichberger M, Uhrenbacher J, et al. Three-unit reinforced polyetheretherketone composite FDPs: influence of fabrication method on load-bearing capacity and failure types. *Dent Mater J* 2015;34:7–12.
- [7] Stawarczyk B, Thrun H, Eichberger M, et al. Effect of different surface pretreatments and adhesives on the load-bearing capacity of veneered 3-unit PEEK FDPs. *J Prosthet Dent* 2015;114:666–73.
- [8] Zoidis P, Papathanasiou I, Polyzois G. The use of a modified poly-ether-ether-ketone (PEEK) as an alternative framework material for removable dental prostheses. A clinical report. *J Prosthodont* 2016;25:580–84.
- [9] Zoidis P, Papathanasiou I. Modified PEEK resin-bonded fixed dental prosthesis as an interim restoration after implant placement. *J Prosthet Dent* 2016, 116:637–41.
- [10] Zoidis P, Bakiri E, Polyzois G. Using modified polyetheretherketone (PEEK) as an alternative material for endocrown restorations: A short-term clinical report. *J Prosthet Dent* 2017;117:335-9.
- [11] Keul C, Liebermann A, Schmidlin PR, et al. Influence of PEEK surface modification on surface properties and bond strength to veneering resin composites. *J Adhes Dent* 2014;16:383–92.
- [12] Stawarczyk B, Keul C, Beuer F, et al. Tensile bond strength of veneering resins to PEEK. Impact of different adhesives. *Dent Mater J* 2013;32:441–8.
- [13] Uhrenbacher J, Schmidlin PR, Keul C, et al. The effect of surface modification on the retention strength of polyetheretherketone crowns adhesively bonded to dentin abutments. *J Prosthet Dent* 2014;112:1489–97.
- [14] Silthampitag P, Chaijareenont P, Tattakorn K, et al. Effect of surface pretreatments on resin composite bonding to PEEK. *Dent Mater J* 2016;35:668–74.

- [15] Stawarczyk B, Bahr N, Beuer F, et al. Influence of plasma pretreatment on shear bond strength of self-adhesive resin cements to polyetheretherketone. *Clin Oral Investig* 2014;18:163–70.
- [16] Stawarczyk B, Jordan P, Schmidlin PR, et al. PEEK surface treatment effects on tensile bond strength to veneering resins. *J Prosthet Dent* 2014;112:1278–88.
- [17] Sax C, Hämmerle CHF, Sailer I. 10-year clinical outcomes of fixed dental prostheses with zirconia frameworks. *Int J Comput Dent* 2011;14:183–202.
- [18] Rinke S, Gersdorff N, Lange K, et al. Prospective evaluation of zirconia posterior fixed partial dentures: 7-year clinical results. *Int J Prosthodont* 2013;26:164–71.
- [19] Tartaglia GM, Sidoti E, Sforza C. Seven-year prospective clinical study on zirconia-based single crowns and fixed dental prostheses. *Clin Oral Investig* 2015;19:1137–45.
- [20] Lops D, Mosca D, Casentini P, et al. Prognosis of zirconia ceramic fixed partial dentures: a 7-year prospective study. *Int J Prosthodont* 2012;25:21–3
- [21] Vigolo P, Mutinelli S. Evaluation of zirconium-oxide-based ceramic single-unit posterior fixed dental prostheses (FDPs) generated with two CAD/CAM systems compared to porcelain-fused-to-metal single-unit posterior FDPs: a 5-year clinical prospective study. *J Prosthodont* 2012;21:265–9.
- [22] Ortorp A, Kihl ML, Carlsson GE. A 5-year retrospective study of survival of zirconia single crowns fitted in a private clinical setting. *J Dent* 2012;40:527–30.
- [23] Sailer I, Balmer M, Hüsler J, et al. Comparison of fixed dental prostheses with zirconia and metal frameworks: five-year results of a randomized controlled clinical trial. *Int J Prosthodont* 2017;30:426–8.
- [24] Blatz MB, Alvarez M, Sawyer K, et al. How to bond zirconia: the APC concept. *Compend Contin Educ Dent* 2016;37:611–7.
- [25] Hallmann L, Ulmer P, Lehmann F, et al. Effect of surface modifications on the bond strength of zirconia ceramic with resin cement resin. *Dent Mater* 2016;32:631–9.
- [26] Hallmann L, Ulmer P, Wille S, et al. Effect of surface treatments on the properties and morphological change of dental zirconia. *J Prosthet Dent* 2016;115:341–9.
- [27] Davis JR. *Handbook of materials for medical devices*. OH: Materials Park; 2003.
- [28] Zhang M, Matinlinna JP. E-glass fiber reinforced composites in dental applications. *Silicon* 2012;4:73–8.
- [29] Janda R. *Kunststoffverbundsysteme. Grundlagen, Anwendung, Verarbeitung, Prüfung*, Weinheim, 1990.
- [30] Shahdad SA, McCabe JF, Bull S, et al. Hardness measured with traditional Vickers and Martens hardness methods. *Dent Mater* 2007;23:1079–85.
- [31] Darvell BW. *A glossary of terms for dental materials science*. Hong Kong; 1999.

- [32] Blake A. Handbook of mechanics, materials, and structures;1985.
- [33] Oliver WC, Pharr GM. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology. *J Mater Res* 2014;19:1.
- [34] Goyal RK, Tiwari AN, Negi YS. Microhardness of PEEK/ceramic micro- and nanocomposites. Correlation with Halpin–Tsai model. *Mater Sci Eng A* 2008;491:230–6.
- [35] Nakamura H, Nakamura T, Noguchi T, et al. Photodegradation of PEEK sheets under tensile stress. *Polym Degrad Stab* 2006;91:740–6.
- [36] Zhou T, Zhu Y, Li X, et al. Surface functionalization of biomaterials by radical polymerization. *Prog Mater Sci* 2016;83:191–235.
- [37] Shard AG, Badyal JPS. Surface oxidation of polyethylene, polystyrol and PEEK: The Synthon Approach. *Macromolecules* 1992;25:2053–4.
- [38] Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, et al. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. *Chem Rev* 2014;114:9919–86.
- [39] Fujishima A, Rao TN, Tryk DA. Titanium dioxide photocatalysis. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev* 2000;1:1–21.
- [40] Zinelis S, Al Jabbari YS, Gaintantzopoulou M, et al. Mechanical properties of orthodontic wires derived by instrumented indentation testing (IIT) according to ISO 14577. *Prog Orthod* 2015;16:19.
- [41] BS EN ISO 14577-4:2007. Metallic materials – instrumented indentation test for hardness and materials parameters –part 4: test method for metallic and non-metall coatings; 77.040.10.
- [42] Greaves GN, Greer AL, Lakes RS, et al. Poisson's ratio and modern materials. *Nature Mater* 2011;10:823–37.
- [43] Wintermantel E, Ha S-W. *Medizintechnik Life Science Engineering; Interdisziplinarität, Biokompatibilität, Technologien, Implantate, Diagnostik, Werkstoffe, Zertifizierung*, Berlin, Heidelberg; 2009.
- [44] Liebermann A, Wimmer T, Schmidlin PR, et al. Physicomechanical characterization of polyetheretherketone and current esthetic dental CAD/CAM polymers after aging in different storage media. *J Prosthet Dent* 2016;115:321–8.
- [45] Zafar MS, Ahmed N. Nanoindentation and surface roughness profilometry of poly methyl methacrylate denture base materials. *Technol Health Care* 2014;22:573–81.
- [46] Mormann WH, Stawarczyk B, Ender A, et al. Wear characteristics of current aesthetic dental restorative CAD/CAM materials: two-body wear, gloss retention, roughness and Martens hardness. *J Mech Behav Biomed Mater* 2013;20:113–25.

- [47] Najeeb S, Zafar MS, Khurshid Z, et al. Applications of polyetheretherketone (PEEK) in oral implantology and prosthodontics. *J Prosthodont Res* 2016;60:12–9.
- [48] Zok FW, Miserez A. Property maps for abrasion resistance of materials. *Acta Mater* 2007;55:6365–71.
- [49] Modjarrad K, Ebnesajjad S. *Handbook of Polymer Applications in Medicine and Medical Devices*; Amsterdam, 2013.
- [50] Diez-Pascual AM, Diez-Vicente AL. Nano-TiO₂ reinforced PEEK/PEI blends as biomaterials for load-bearing implant applications. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015;7:5561–73.
- [51] Wimmer T, Huffmann AMS, Eichberger M, et al. Two-body wear rate of PEEK, CAD/CAM resin composite and PMMA: Effect of specimen geometries, antagonist materials and test set-up configuration. *Dent Mater* 2016;32:e127–e36.
- [52] Abdullah AO, Tsitrou EA, Pollington S. Comparative in vitro evaluation of CAD/CAM vs conventional provisional crowns. *J Appl Oral Sci Rev FOB* 2016;24:258–63.
- [53] Taufall S, Eichberger M, Schmidlin PR, et al. Fracture load and failure types of different veneered polyetheretherketone fixed dental prostheses. *Clin Oral Investig* 2016;20:2493–500.
- [54] Stock V, Schmidlin P, Merk S, et al. PEEK primary crowns with cobalt-chromium, zirconia and galvanic secondary crowns with different tapers—A comparison of retention forces. *Materials* 2016;9:187.
- [55] Wagner C, Stock V, Merk S, et al. Retention load of telescopic crowns with different taper angles between cobalt-chromium and polyetheretherketone made with three different manufacturing processes examined by pull-off test. *J. Prosthodont.* 2018;27:162-8.
- [56] Heimer S, Schmidlin PR, Stawarczyk B. Discoloration of PMMA, composite, and PEEK. *Clin Oral Investig* 2017;21:1191–200.
- [57] Chen X, Mao SS. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem Rev* 2007;107:2891–959.
- [58] Visai L, de Nardo L, Punta C, et al. Titanium oxide antibacterial surfaces in biomedical devices. *Int J Artif Org* 2011;34:929–46.
- [59] Neal AL. What can be inferred from bacterium-nanoparticle interactions about the potential consequences of environmental exposure to nanoparticles? *Ecotoxicology* 2008;17:362–71.
- [60] Gutwein LG, Webster TJ. Osteoblast and chondrocyte proliferation in the presence of alumina and titania nanoparticles. *J Nanopart Res* 2002;4:231–8.

- [61] Patel P, Hull TR, McCabe RW, et al. Mechanism of thermal decomposition of poly(ether ether ketone) (PEEK) from a review of decomposition studies. *Polym Degrad Stab* 2010;95:709–18.
- [62] Zhou T, Zhu Y, Li X, et al. Surface functionalization of biomaterials by radical polymerization. *Prog Mater Sci* 2016;83:191–235.
- [63] Johansson C, Kmet G, Rivera J, et al. Fracture strength of monolithic all-ceramic crowns made of high translucent yttrium oxide-stabilized zirconium dioxide compared to porcelain-veneered crowns and lithium disilicate crowns. *Acta Odontol Scand* 2014;72:145–53.
- [64] Zhang Y, Lee JJ-W, Srikanth R, et al. Edge chipping and flexural resistance of monolithic ceramics. *Dent Mater* 2013;29:1201–08.
- [65] Bömicke W, Rammelsberg P, Stober T, Schmitter M. Short-term prospective clinical evaluation of monolithic and partially veneered zirconia single crowns. *J Esthet Restor Dent* 2017;29:22–30.
- [66] Edelhoff D, Ozcan M. To what extent does the longevity of fixed dental prostheses depend on the function of the cement? Working group 4 materials: cementation. *Clin Oral Implants Res* 2007;18:193–204.
- [67] Kern M. Bonding to oxide ceramics—laboratory testing versus clinical outcome. *Dent Mater* 2015;31:8–14.
- [68] Kern M, Wegner SM. Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability. *Dent Mater* 1998;14:64–71
- [69] Özcan M, Bernasconi M. Adhesion to zirconia used for dental restorations: a systematic review and meta-analysis. *J Adhes Dent* 2015;17:7–26.
- [70] Blatz MB, Vonderheide M, Conejo J. The effect of resin bonding on long-term success of high-strength ceramics. *J Dent Res* 2017;22034517729134.
- [71] Blatz MB. Long-term clinical success of all-ceramic posterior restorations. *Quintessence Int* 2002;33:415–26.
- [72] Thompson JY, Stoner BR, Piascik JR, et al. Adhesion/cementation to zirconia and other non-silicate ceramics: where are we now? *Dent Mater* 2011;27:71–82.
- [73] Takeuchi K, Fujishima A, Manabe A, et al. Combination treatment of tribochemical treatment and phosphoric acid ester monomer of zirconia ceramics enhances the bonding durability of resin-based luting cements. *Dent Mater J* 2010;29:316–23.
- [74] Yang B, Barloi A, Kern M. Influence of air-abrasion on zirconia ceramic bonding using an adhesive composite resin. *Dent Mater* 2010;26:44–50.
- [75] Siqueira F, Cardenas AM, Gutierrez MF, et al. Laboratory performance of universal adhesive systems for luting CAD/CAM restorative materials. *J Adhes Dent* 2016;18:331–40.

- [76] Nagaoka N, Yoshihara K, Feitosa VP, et al. Chemical interaction mechanism of 10-MDP with zirconia. *Sci Rep* 2017;7:45563.
- [77] Chen Y, Tay FR, Lu Z, et al. Dipentaerythritol penta-acrylate phosphate—an alternative phosphate ester monomer for bonding of methacrylates to zirconia. *Sci Rep* 2016;6:39542.
- [78] Chen Y, Lu Z, Qian M, et al. Effect of 10-methacryloxydecyl dihydrogen phosphate concentration on chemical coupling of methacrylate resin to Yttrium-stabilized zirconia. *J Adhes Dent* 2017;19:349–55.
- [79] Papia E, Larsson C, Du Toit M, et al. Bonding between oxide ceramics and adhesive cement systems: a systematic review. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2014;102:395–413.
- [80] Kern M, Barloi A, Yang B. Surface conditioning influences zirconia ceramic bonding. *J Dent Res* 2009;88:817–22.
- [81] Kosmac T, Oblak C, Jevnikar P, et al. The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic. *Dent Mater* 1999;15:426–33.
- [82] Sato H, Yamada K, Pezzotti G, et al. Mechanical properties of dental zirconia ceramics changed with sandblasting and heat treatment. *Dent Mater J* 2008;27:408–14.
- [83] Aurélio IL, Marchionatti AME, Montagner AF, et al. Does air particle abrasion affect the flexural strength and phase transformation of Y-TZP? A systematic review and meta-analysis. *Dent Mater* 2016;32:827–45.
- [84] Zeighami S, Gheidari A, Mahgoli H, et al. Effect of sandblasting angle and distance on biaxial flexural strength of zirconia-based ceramics. *J Contemp Dent Pract* 2017;18:443–7.
- [85] Nishigawa G, Maruo Y, Irie M, et al. Various effects of sandblasting of dental restorative materials. *PLoS One* 2016;11:e0147077.
- [86] Özcan M, Volpato CAM. Adhesion to zirconium dioxide used for dental reconstructions: surface conditioning concepts, challenges, and future prospects. *Curr Oral Health Rep* 2015;2:190–4.
- [87] Khan AA, Al Kheraif AAA, Jamaluddin S, et al. Recent trends in surface treatment methods for bonding composite cement to zirconia: a review. *J Adhes Dent* 2017;19:7–19.
- [88] Salem R, Naggari GE, Aboushelib M, et al. Microtensile bond strength of resin bonded high translucency zirconia using different surface treatments. *J Adhes Dent* 2016;18:191–6.

- [89] Mattiello RDL, Coelho TMK, Insaurralde E, et al. A review of surface treatment methods to improve the adhesive cementation of zirconia-based ceramics. *ISRN Biomaterials* 2013;1–10.
- [90] Vechiato-Filho AJ, Matos AO, Landers R, et al. Surface analysis and shear bond strength of zirconia on resin cements after non-thermal plasma treatment and/or primer application for metallic alloys. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* 2017;72:284–92.
- [91] Han G-J, Kim J-H, Cho B-H, et al. Promotion of resin bonding to dental zirconia ceramic using plasma deposition of tetramethylsilane and benzene. *Eur J Oral Sci* 2017;125:81–7.
- [92] Vilas Boas Fernandes Júnior V, Barbosa Dantas DC, Bresciani E, et al. Evaluation of the bond strength and characteristics of zirconia after different surface treatments. *J Prosthet Dent* 2018;120:955–9.
- [93] Pott PC, Syväri TS, Stiesch M, et al. Influence of nonthermal argon plasma on the shear bond strength between zirconia and different adhesives and luting composites. *J Adhes Prosthodont* 2018;10:308–14.
- [94] Tabari K, Hosseinpour S, Mohammad-Rahimi H. The impact of plasma treatment of Cercon zirconia ceramics on adhesion to resin composite cements and surface properties. *J Lasers Med Sci* 2017;8:S56–S61.
- [95] Kaimal A, Ramdev P, Shruthi CS. Evaluation of effect of zirconia surface treatment, using plasma of argon and silane, on the shear bond strength of two composite resin cements. *J Clin Diagn Res* 2017;11:ZC39–ZC43.
- [96] Valverde GB, Coelho PG, Janal MN, et al. Surface characterisation and bonding of Y-TZP following non-thermal plasma treatment. *J Dent* 2013;41:51–9.
- [97] Piest C, Wille S, Strunskus T, et al. Efficacy of plasma treatment for decontaminating zirconia. *J Adhes Dent* 2018;20:289–297.

Danksagung

Ich danke PD Dr. Dipl. Ing. (FH) Bogna Stawarczyk und Marlis Eichberger aus der Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik, Klinikum der Universität München, LMU von Herzen für so vieles. Ich danke dafür, dass ich herzlich und bedingungslos in der Werkstoffkundeforschung aufgenommen wurde. Ich danke für den spannenden und herausfordernden Arbeitsalltag, den ich erleben durfte, die Möglichkeit zum Erlernen des wissenschaftlichen Arbeitens in all ihren Facetten, das Einweisen in unzählige Geräte, Maschinen und Methoden; außerdem gilt mein Dank der großzügigen Hilfsbereitschaft, Unterstützung, Zusammenarbeit, Gedankenfreiheit, und Wertschätzung, dem Vertrauen, guten Gesprächen, gemeinsamen Lachens, sowie ehrlichen als auch kritischen Worten; und nicht zuletzt danke ich besonders für den Zuspruch und das Zustandekommen dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. med. dent. Daniel Edelhoff aus der Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik, Klinikum der Universität München, LMU danke ich für das zur Verfügung stellen der Infrastruktur, die das Zustandekommen dieser Arbeit erst ermöglicht hat.

Mein Dank gilt der AiF Projekt GmbH als Projektträger des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie (BMWi) für die Finanzierung des Förderprojektes ZF4052001MU5 im Zentralen Innovationsprogramm Mittelstand (ZIM) in dessen Rahmen diese Arbeit zustande gekommen ist.

Ebenso gilt mein herzlicher Dank all denen, die ich in meiner Zeit an der Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik, Klinikum der Universität München, LMU näher kennenlernen durfte.