

Aus der Poliklinik für Zahnerhaltung und Parodontologie
Klinikum der Ludwig-Maximilians-Universität München
Direktor: Prof. Dr. med. dent. Reinhard HICKEL

**Einfluss optischer Eigenschaften einer Polymer-infiltrierten
Hybridkeramik auf den Polymerisationsgrad eines
dual-härtenden Befestigungskomposits**

Dissertation

zum Erwerb des Doktorgrades der Zahnmedizin

an der Medizinischen Fakultät der

Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Elias Panos Bamidis

aus

Bonn

Jahr

2021

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

Berichterstatter: Prof. Dr. med. dent. Karl-Heinz Kunzelmann

Mitberichterstatter: Prof. Dr. med. dent. Daniel Edelhoff

Dekan: Prof. Dr. med. Thomas Gudermann

Tag der mündlichen Prüfung: 09.12.2021

Meiner Familie gewidmet

Hinweis:

Die im nachfolgenden Text genannten Gebrauchsnamen, Handelsnamen und Warenbezeichnungen sind teilweise patent- und urheberrechtlich geschützt. Aus dem Fehlen eines besonderen Hinweises bzw. des Zeichens ® darf nicht geschlossen werden, dass kein Schutz besteht.

Abkürzungsverzeichnis

ABS:	Acrylnitril-Butadien-Styrol
Bis-GMA:	Bisphenolglycidylmethacrylat
CHPO:	Cumolhydroperoxid
FT-IR:	Fourier-Transformation Infrarotlicht
HEMA:	Hydroxyethylmethacrylat
HV:	Vickers-Härte
PTU:	Pyridylthiourea
TEGDMA:	Triethylenglycoldimethacrylat
UDMA:	Urethandimethacrylat

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Literaturübersicht	4
2.1. Dentalkeramik	4
2.1.1. Glas- und Oxidkeramik	4
2.1.2. Keramische Verbundwerkstoffe	5
2.2. Befestigungskomposite (Matrix und Füllkörper)	5
2.2.1. Polymerisation von dentalen Kompositen	9
2.2.2. Initiatoren und Additive	10
2.3. Polymerisationslampen	13
2.3.1. Begriffsdefinitionen der physikalischen Größen	14
2.4. Polymerisationsgrad bzw. Umsatzrate	15
2.4.1. Vickershärte	15
2.4.2. Fourier-Transformation-Infrarot (FT-IR) Spektrometer	16
2.5. Forschungsstand zur Fotopolymerisation von Befestigungskompositen durch indirekte Restaurationen	20
3. Ziel der Dissertation	22
4. Material und Methode	23
4.1. Materialcharakterisierung	23
4.2. Methoden	24
4.2.1. Herstellung der Prüfkörper	24

4.2.2	Messung der Lichtbestrahlungsstärke	24
4.2.3.	Messung der Vickershärte	26
4.2.4.	Messung der Konversionsrate mittels Fourier-Transformation-Infrarot (FT-IR) Spektrometrie	27
4.3.	Statistische Analyse.....	29
5.	Ergebnisse	30
5.1	Lichtbestrahlungsstärke.....	30
5.2.	Vickershärte	34
5.3	Umwandlungsrate.....	38
6.	Diskussion.....	42
6.1	Einfallende Lichtbestrahlungsstärke	42
6.2	Vickershärte und Umwandlungsrate	42
6.4	Dualer Aushärtungsmodus und maximale Schichtstärke der Hybridkeramik	45
6.5	Methodenkritik	47
7.	Zusammenfassung und Schlussfolgerung	50
8.	Literaturverzeichnis	52
	Danksagung	59
	Eidesstattliche Versicherung	60

1. Einleitung

Befestigungskomposite ersetzen aufgrund ihrer inhärenten ästhetischen und mechanischen Vorteile zunehmend konventionelle Zemente, insbesondere im Bereich der Vollkeramikrestaurationen (Hofmann, Papsthart et al. 2001) (Ilie and Hickel 2008).

Dualhärtende und lighthärtende Befestigungskomposite enthalten üblicherweise das Keton Kampherchinon als Fotoinitiator und ein tertiäres Amin als Co-Initiator (Moon and Shin 2012). Die gelbliche Farbe von Kampherchinon und den Nebenprodukten der tertiären Amine (Ilie 2017) kann das ästhetische Ergebnis einer Restauration beeinträchtigen (Ferracane 1985) – insbesondere bei unzureichender Polymerisation (Rasetto, Driscoll et al. 2001). Auch die Verwendung von Benzoylperoxid (BPO) als chemischer Initiator kann zu intrinsischen Verfärbungen führen, da es hohe Konzentrationen tertiärer Amine benötigt (De Souza, Braga et al. 2015). Daher wurden in letzter Zeit BPO- und aminfreie dualhärtende Befestigungskomposite auf den Markt gebracht, um die Farbstabilität zu erhöhen und laut Herstellerangaben den Selbsthärtungsmodus zu verbessern (Ural, Duran et al. 2016).

Neben ästhetischen Aspekten hängt der Langzeiterfolg einer Restauration hauptsächlich von ihrem adhäsiven Verbund mit dem Zahn ab. Die Polymerisation dual härtender Befestigungskomposite muss adäquat sein, um die mechanische Beständigkeit des kraftschlüssigen Verbundes zwischen Zahn und Restauration zu gewährleisten (De Souza, Braga et al. 2015). Die Polymerisation dualhärtender Komposite wird weitgehend durch den Strahlungsfluss der Photonen (W) bestimmt, der vom entsprechenden Absorptionsspektrum der Fotoinitiatoren aufgenommen wird (Arikawa, Takahashi et al. 2009). Ein unzureichender Polymerisationsgrad kann zu Degradation, Verfärbungen (Silva, Noronha-Filho et al. 2013), postoperativer Sensibilität oder Sekundärkaries führen, da nicht ausgehärtete Komposite ausgewaschen werden können (El-Mowafy and Rubo 2000).

Darüber hinaus kann die Freisetzung von zytotoxischen Monomeren die Pulpa schädigen (Goldberg 2008). Während einige argumentieren, dass sich der Selbsthärtungsmodus in den letzten 20 Jahren deutlich verbessert habe (Hofmann, Papsthart et al. 2001), ist die Wirksamkeit der chemischen Härtungskomponenten immer noch umstritten und materialabhängig (Hasegawa, Boyer et al. 1991, El-Mowafy and Rubo 2000, De Souza, Braga et al. 2015).

Mikrohärtemessungen sind die Standardmethode, um eine indirekte Annäherung an den Polymerisationsgrad von Kompositen zu erhalten (Blackman, Barghi et al. 1990). Ein direkterer Weg zur Bewertung des Polymerisationsgrads ist die Spektroskopie. Die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie wird am häufigsten verwendet (Venhoven, de Gee et al. 1996, Soares, da Silva et al. 2006, Tezvergil-Mutluay, Lassila et al. 2007, Borges, Agarwal et al. 2008, Faria-E-Silva, Piva et al. 2012, Souza, Borges et al. 2013, De Souza, Braga et al. 2015, Sulaiman, Abdulmajeed et al. 2015, Inokoshi, Pongprueksa et al. 2016, Scotti, Comba et al. 2016, Martins, Vasques et al. 2018, Oh, Shin et al. 2018). Sie kann genutzt werden, um den Prozentsatz der Doppelbindungen (C=C) der Monomere darzustellen, die in der Polymerkette in Einfachbindungen (C-C) umgewandelt wurden. Ferracane verglich bereits 1985 die Mikrohärte mit dem spektroskopisch bestimmten Polymerisationsgrad (Ferracane 1985). Allgemein wird davon ausgegangen, dass die beiden Messmethoden – zumindest für das gleiche Komposit – gut miteinander korrelieren (Hofmann, Papsthart et al. 2001, Meng, Yoshida et al. 2008, Cho, Lopez et al. 2015, De Souza, Braga et al. 2015).

Die Lichthärtung durch Keramiken verringert die Bestrahlungsstärke durch Streuung und Absorption der Lichtintensität. Diese Effekte hängen von der Art, Schichtstärke, Transluzenz und Farbton der Restauration ab (De Souza, Braga et al. 2015). Glaskeramiken und Zirkoniumdioxidkeramiken wurden hinsichtlich ihrer Lichtdurchlässigkeit und der Wirkung der durchgelassenen Lichtintensität auf die Polymerisation von Befestigungskompositen umfassend getestet (Borges, Agarwal et al. 2008, Sulaiman, Abdulmajeed et al. 2015, Inokoshi, Pongprueksa et al. 2016, Martins, Vasques et al. 2018). Die Assoziation zwischen transmittierter Bestrahlungsstärke und Keramiksichtstärke ist exponentiell (Ilie and Stawarczyk 2015). Transluzente Versionen der gleichen Farbtöne könnten dieses Problem abmildern und eine größere Bestrahlungsstärke bei höheren Schichtstärken ermöglichen. Dies war z.B. bei Lithium-Disilikat-Keramiken der Fall (Oh, Shin et al. 2018). Benzoylperoxid- und aminfreie Befestigungskomposite wurden in Kombination von bis zu 1,5 mm dicken Lithium-Disilikat-Keramiken untersucht (Cho, Lopez et al. 2015, Scotti, Comba et al. 2016).

Zu größeren Schichtstärken, die zum Beispiel bei prothetischen Bisserrhöhungen vorkommen, unterschiedlichen Transluzenzen und neu entwickelten Verbundkeramiken, wie z.B. polymerinfiltrierten Hybridkeramiken, liegen keine Daten vor (Facenda, Borba et al. 2018). Aufgrund der zweiphasigen Mikrostruktur mit unterschiedlichen Brechungsindizes und porösem Keramikanteil gibt es bei Hybridkeramiken potenziell viele Streuzentren (De Souza,

Braga et al. 2015). Auch die stark gefüllte Polymerphase selbst könnte die emittierte Lichtintensität abschwächen – Tagami et al. zeigten, dass Kompositscheiben die Intensität stärker reduzieren als Glaskeramiken (Tagami, Takahashi et al. 2017).

Daher ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, den Einfluss verschiedener Restaurationseigenschaften (Schichtstärke, Farbton und Transluzenz) von polymerinfiltrierten Hybridkeramiken auf ein BPO- und aminfreies Befestigungskomposit zu untersuchen.

2. Literaturübersicht

2.1. Dentalkeramik

2.1.1. Glas- und Oxidkeramik

Dentale Keramikwerkstoffe lassen sich danach einteilen, ob sie eine Glasphase als Hauptbestandteil enthalten. Diese einfache Unterscheidung ist auch von klinischer Relevanz, da sie das Protokoll bei der adhäsiven Eingliederung von Restaurationen maßgeblich bestimmt. Zu der Gruppe der Keramiken mit Glasphase gehören Silikatkeramik und glasinfiltrierte Keramik, während die Gruppe ohne Glasphase polykristalline Oxidkeramiken enthält (Kern 2015).

Die Glasphase stellt die amorphe Matrix da und besteht aus Siliziumdioxid (SiO_2). Als physikalische Eigenschaften sind eine hohe Druckfestigkeit bei gleichzeitig geringer Zugfestigkeit sowie ein Spröbruchverhalten mit subkritischen (also allmählichem) Risswachstum (Peters 2004) charakteristisch. Ein hoher Kristallgehalt führt zu einer erhöhten Festigkeit. Jedoch verhalten sich in Bezug auf den Kristallgehalt Festigkeit und Transluzenz (und folglich Ästhetik) umgekehrt proportional zueinander. Daher gibt es ein Kontinuum an „Glaskeramiken“ – je nachdem wie groß der Anteil an kristallinen Bestandteilen innerhalb der amorphen Glasphase ist (wie z.B. Leucit-verstärkte und Lithium-Disilikat verstärkte Glaskeramiken). Der kristalline Anteil dient nicht nur der Festigkeit während der Mastikation und/oder parafunktioneller Belastung, sondern auch der „Trübung der Glasphase, farblichen Anpassung an die Zahnhartsubstanz, Standfestigkeit beim Brennen (Sintern) und Steuerung des Wärmeausdehnungskoeffizienten“ (Kern 2015).

Die polykristalline Oxidkeramik sind aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung (es überwiegt die kristalline Struktur bei sehr geringer oder fehlender Glasphase) opak und wurden deshalb herkömmlicherweise für Gerüstkonstruktionen verwendet. Transluzentere Varianten der Oxidkeramik (ZrO_2) finden nun auch als monolithische Restaurationen Verwendung, jedoch im ästhetisch weniger anspruchsvollen Seitenzahnbereich (Kern 2015). Durch den höheren E-Modul kann ein im Vergleich mit Glaskeramik verbessertes kritisches Spröbruchverhalten festgestellt werden; zudem sind Oxidkeramiken röntgenopaker (Peters 2004).

2.1.2. Keramische Verbundwerkstoffe

Keramische Verbundwerkstoffe wurden entwickelt, um die positiven Eigenschaften von Silikat- und Oxidkeramiken (u.a. Ästhetik und günstige Oberflächenbeschaffenheit) mit denen von Kompositmaterialien (u.a. kaudruckdämpfende Wirkung) zu kombinieren (Kern 2015). Durch den niedrigeren E-Modul von keramischen Verbundwerkstoffen verspricht man sich eine gewisse Resilienz und Schonung der Antagonisten verglichen mit monolithischen Oxidkeramiken. Zudem wird ein Riss-Stopp-Mechanismus diskutiert (Ramos Nde, Campos et al. 2016).

Je nach durchgängig vorhandener Phase teilt man Verbundwerkstoffe in folgende Gruppen ein: Hybridkeramiken, bei der das Gerüst aus Silikatkeramik besteht und mit einem Polymer infiltriert wurde, oder Kompositen mit hohem anorganischen Füllkörperanteil, bei denen die Matrix aus einem Polymer besteht, welches mit Silikat- oder Oxidkeramikfüllkörpern versetzt wird (Kern 2015). Letztere werden oft als Verbundkeramik bezeichnet – jedoch ist diese Bezeichnung irreführend, da die Polymermatrix das Grundgerüst darstellt. Es handelt sich um ein klassisches Komposit und müsste als separate Kategorie behandelt werden. Die Werkstoffeigenschaften der Verbundwerkstoffe werden durch die durchgängig vorhandene Phase bestimmt.

Der Anteil an Füllkörpern, die dadurch bedingte hohe Viskosität, sowie das Ziel, eine möglichst gute, homogene und somit spannungsfreie Polymerisation zu erzielen, bedingen das Herstellungsverfahren: es muss aus industriell vorpolymerisierten Rohlingen mittels CAD/CAM erfolgen. Würde beispielsweise die Polymerisation nicht homogen und spannungsfrei erfolgen, könnte sich die Restauration nach dem Schleifen deformieren, wenn sich die Spannungen ausgleichen. Dadurch könnte die Restauration nicht mehr die erforderliche Passgenauigkeit aufweisen.

Das Indikationsspektrum dieser hochgefüllten Kompositblöcke umfasst neben Inlays, Onlays und Teilkronen auch monolithische Einzelkronen, Table-Top Restaurationen und Implantat-getragene Kronen (Kern 2015).

2.2. Befestigungskomposite (Matrix und Füllkörper)

Bei indirekten Restaurationen besteht neben der konventionellen Befestigung mit Zementen, die auf mikro-mechanischer Retention beruht, die Option der adhäsiven Eingliederung. Dabei

werden Befestigungskomposite verwendet, um einen kraftschlüssigen Verbund zwischen Restauration und Zahn zu erreichen. Komposite sind – wie der Name suggeriert – zusammengesetzte, viskose Werkstoffe, die nach Einbringen in die Mundhöhle chemisch oder durch Lichtzufuhr polymerisiert werden (Hellwig 2018). Die einzelnen Bestandteile sind in Tabelle 2.2.2.1 am Kapitelende nochmals zusammengefasst. Die folgenden Ausführungen basieren auf zwei Artikeln von Kunzelmann (Kunzelmann 2007, Kunzelmann 2008). Die chemischen Strukturformeln wurden mit der Software ChemDraw (20.0) anhand der IUPAC-Nomenklatur erstellt.

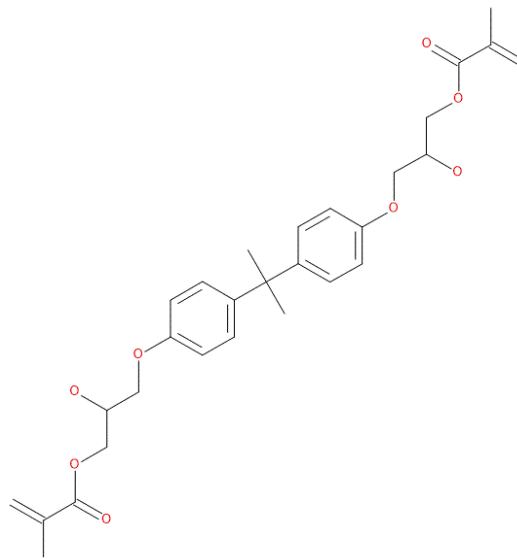


Abbildung 2.2.1) Bisphenol-A-glycidyl-methacrylat (Bis-GMA).

Komposite bestehen aus organischer Matrix und anorganischen Füllstoffen, die für den chemischen Verbund silanisiert sind. Daneben enthalten sie Initiatoren, die die Polymerisation starten und Inhibitoren, die ein vorzeitige Polymerisation verhindern sollen (Kunzelmann 2007). Bei der Darstellung der Komposite beschränke ich mich auf die reinen Methacrylate, säuromodifizierte Acrylate (wie bei Compomeren) und Komposite auf Epoxidbasis (Silorane) werden nicht berücksichtigt, da sie nicht Gegenstand der Versuchsreihe waren.

Die Entwicklung eines zahntechnisch nutzbaren Kunststoffes aus Methacrylaten (Kulzer 1936), wie dem heute noch genutzten PMMA, und die spätere Entdeckung des Bowen-Monomers Bisphenol-A-glycidyl-methacrylat (kurz BisGMA) (Bowen 1962) sind zwei Wegmarken, auf denen heutige Dentalkomposite aufbauen. BisGMA ist das aromatische „Additionsprodukt eines Epoxidharzes und einer Methylmethacrylsäure“ (Hellwig 2018). Die beiden Phenolringe im Bis-GMA (Abbildung 2.2.1) bedingen eine relativ geringe Flexibilität

und somit einen hohen E-Modul und gesteigerte Härte im synthetisierten Polymer. Die hohe Viskosität (500 – 800 Pa s) ergibt sich aus den Wasserstoffbrückenbindungen, die die beiden Hydroxylgruppen in den Seitenketten ausbilden können. Daher werden andere Monomere, wie TEGDMA mit einer Viskosität von 0,1 Pa s (Abbildung 2.2.2) als Verdünner zugegeben (Kunzelmann 2008).

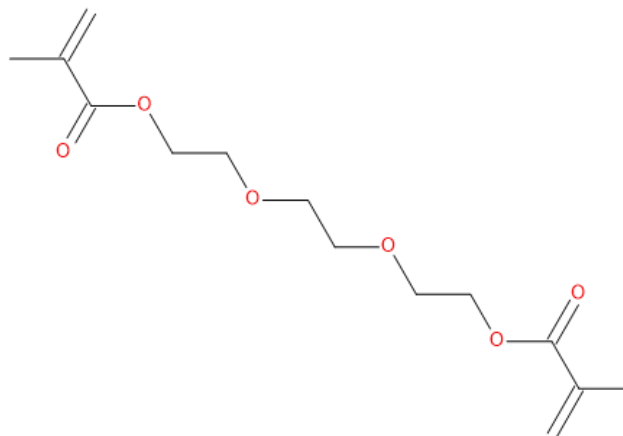


Abbildung 2.2.2) Triethylenglycol-dimethacrylat (TEGDMA).

Trotz der Komplexität und der Vielzahl an möglichen Monomeren gibt es eine Reihe von Heuristiken, die die Zusammenhänge verständlich machen [nach (Moszner 2001)]:

- Bei kleineren Molekülen steigt die Volumenschrumpfung.
- Aliphatische Moleküle sind i.d.R. flexibler als aromatische Moleküle.
- Aliphatische Monomere können mehr Doppelbindungen eingehen, haben aber im Polymer einen geringeren E-Modul als aromatische Moleküle.

Urethandimethacrylat (UDMA) (Abbildung 2.2.3) kann alternativ zu Bis-GMA verwendet werden (Kunzelmann 2008) und hat im Gegensatz zu Bis-GMA keine starre Ringstruktur sondern flexible Seitenketten. Die Volumenschrumpfung ist entsprechend der obigen Faustregel geringer als die von TEGDMA, während die Viskosität aufgrund der Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Amino- und Carbonyl-Gruppen größer ist (Sideridou, Tserki et al. 2002). Die Wasserstoffbrückenbindungen steigern nicht nur die Viskosität, sie resultieren auch in einem vergleichsweise hohem E-Modul, obwohl es sich um ein aliphatisches Molekül handelt (Kunzelmann 2008). Die Faustregeln sind also nur als Näherungswerte bei der Interpretation der komplexen Matrix-Chemie zu verstehen.

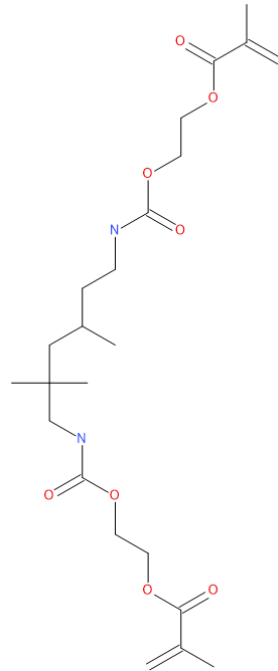


Abbildung 2.2.3) Urethandimethacrylat (UDMA).

Das Monomer Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) (Abbildung 2.2.4) ist in kommerziell erhältlichen Befestigungskompositen und Adhäsiven weit verbreitet (Ahmed, Yoshihara et al. 2021). Es ist aufgrund seiner Hydroxylgruppe hydrophil, verbessert wegen seiner geringen Größe die Oberflächenbenetzung (Nakabayashi and Takarada 1992) und wird aus beiden Gründen als Co-Lösungsmittel für die i.d.R. genutzten, hydrophoben Monomere verwendet. Dementsprechend ist die Viskosität mit 0,061 Pa s relativ niedrig. Jedoch ist der Polymerisationsumwandlungsgrad gering (Van Landuyt, Snauwaert et al. 2008). Durch seine Hydrophilie und erhöhte Löslichkeit (Salz, Zimmermann et al. 2005) kann zudem die Polymerisation beeinträchtigt werden und eine hydrolytische Degradation an der Dentin-Adhäsiv Grenzfläche entstehen (Spencer and Wang 2002, Van Landuyt, Snauwaert et al. 2007). Es kommt zu einer Einlagerung von Wassermolekülen innerhalb des Polymers, was ein zu einem Aufquellen und der Abnahme der mechanischen Eigenschaften führt. Das eingelagerte Wasser kann sogar die Silanverbindung zwischen der Matrix und den Füllkörpern angreifen (Kunzelmann 2008).

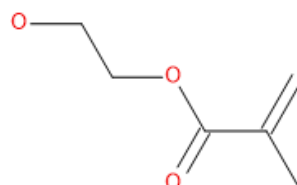


Abbildung 2.2.4) Hydroxyethylmethacrylat (HEMA).

Neben der Matrix enthält ein dentales Komposit unter anderem Füllkörper. Die Füllkörper lassen sich nach den historisch möglichen Mahlgraden hinsichtlich ihrer Größe in Makro-, Midi-, Mini- und Nanofüller einteilen. Je nach Stand der Mahltechnologie und dem Alter der entsprechenden Publikation werden diesen deskriptiven Begriffen unterschiedliche, zum Teil erheblich voneinander abweichende numerische Werte zugeordnet. Heute ist es sinnvoller eine dekadische Einteilung vorzunehmen (Kunzelmann 2007). Füllkörper dienen primär der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, wie Reduktion der Polymerisationsschrumpfung, besserer Polierbarkeit, Viskositätssteuerung, der optischen Eigenschaften oder der Röntgenopazität (Kunzelmann 2007). Mischoxide, gemahlene Keramiken und Präpolymerisate können dazu verwendet werden.

Polymere zeichnen sich durch ein viskoelastisches Verhalten aus. Dabei kommt es zu einem gleichzeitigen Auftreten von viskosen bzw. plastischen (vollständig irreversible Deformationsprozesse) und elastischen Effekten. Bei elastischen Prozessen besteht ein mechanisch und thermodynamisch eindeutig reversibler Zusammenhang zwischen Spannungszustand und Deformation (Grellmann 2015). Das viskoelastische Verhalten bedingt die charakteristische Zeitabhängigkeit der Eigenschaften, z.B. Relaxationserscheinungen (Grellmann 2015).

2.2.1. Polymerisation von dentalen Kompositen

Prinzipiell werden bei einer Polymerisation freie Radikale durch die Foto- oder chemischen Initiatoren gebildet, Doppelbindungen der Monomere dadurch aktiviert, und schließlich eine Vernetzung der Monomere ausgebildet (Polymer). Die Reaktion verläuft mehrstufig mit den Phasen Inhibierungsphase, Initiation, Propagation und Termination.

Initial kommt es zu einer Inhibierungsphase, bei der die beigemengten chemischen Inhibitoren vernichtet werden. Während der Initiationsphase bindet der Initiator sich an ein Monomer, „indem es die Doppelbindung öffnet und das freiwerdende Elektron an das Ende der sich bildenden Kette transferiert“ (Peters 2004). Während der Propagation reagiert das so aktivierte Monomer mit weiteren Monomeren. Innerhalb kürzester Zeit bildet sich ein Makroradikal. Dentale Komposite sind aufgrund der multifunktionellen Monomere hochgradig vernetzt, d.h. es besteht eine Verbindung zwischen den einzelnen Ketten (Peters 2004). Wenn alle Radikale gebunden sind oder sterisch bedingt sie keinen Reaktionspartner

mehr erreichen können, bricht die Verkettungsreaktion ab (Peters 2004). Dies entspricht dann der „Termination“ der radikalischen Polymerisation.

Die Polymerisation weist aufgrund der höheren Ordnung des Polymerisationsproduktes im Vergleich zu den Monomeren eine Volumenschrumpfung auf. Wenn das Komposit während der Polymerisation in Kontakt zu Oberflächen steht, wird die freie Schrumpfung durch diese Randbedingungen eingeschränkt und es bauen sich in dem Verbund Zahn-Komposit biomechanisch relevante Spannungen auf.

Auf die Inhibierungsphase folgt die Prä-Gel Phase, in der die Monomere noch beweglich sind. Der Gelpunkt wird ab einer bestimmten Polymerlänge erreicht, da die Viskosität durch Vernetzung zunimmt (Hellwig 2018). Die Diffusion der Monomere kann dann die Schrumpfung des Komposits nicht mehr ausgleichen. In der Post-Gel Phase entsteht dadurch der Spannungsaufbau (engl. „stress“) (Lenhard 2013).

2.2.2. Initiatoren und Additive

Die chemische Härtung erfolgt durch freie Radikale, die durch die Redox-Reaktion von Initiatoren wie tertiären Aminen und Peroxiden gebildet werden. 1942 hat Kulzer dies mit Methacrylaten bei Raumtemperatur demonstriert (Peters 2004). Das organische Peroxid Benzoylperoxid (BPO) (Abbildung 2.2.2.1) wird häufig als Radikalinitiator genutzt und kann somit Polymerisationsreaktionen mit Kettenwachstum auslösen. Es wird durch ein tertiäres Amin (den sogenannten Akzelerator) aktiviert, wodurch Radikale freigesetzt werden (Hellwig 2018).

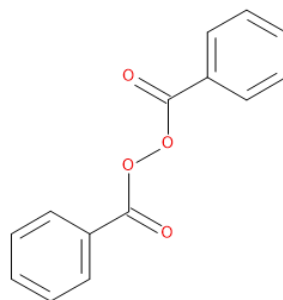


Abbildung 2.2.2.1) Benzoylperoxid (BPO).

Die Verwendung von Benzoylperoxid kann jedoch zu intrinsischen Verfärbungen führen, da es hohe Konzentrationen tertiärer Amine benötigt (De Souza, Braga et al. 2015). Daher

wurden Benzoylperoxid- und aminfreie dualhärtende Befestigungskomposite eingeführt, um die Farbstabilität zu erhöhen und laut Herstellerangaben den Selbsthärtungsmodus zu verbessern (Ural, Duran et al. 2016).

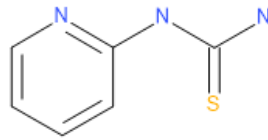


Abbildung 2.2.2.2) Pyridylthiourea (PTU).

Die Thioharnstoffverbindung Pyridylthiourea (PTU) (Abbildung 2.2.2.2) kann in Kombination mit einer Hydroperoxidverbindung als Bestandteil eines Initiatorkomplexes dienen (Sun 2006). Als Hydroperoxidverbindung kann z.B. Cumolhydroperoxid (CHPO) (Abbildung 2.2.2.3) ausgewählt werden. CHPO kann Kunststoffe mittels des Radikalkettenmechanismus polymerisieren (Butruk, Trzaskowski et al. 2012) und in dentalen Kompositen in Kombination mit PTU BPO ersetzen. Die Kombination aus PTU und CHPO wird im untersuchten Befestigungskomposit verwendet.

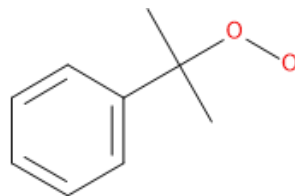


Abbildung 2.2.2.3) Cumolhydroperoxid (CHPO).

Klinisch wäre eine kürzere und vom Behandler gesteuerte Aushärtungszeit sinnvoller. Daher wurden Ende der 1970er Jahre foto-sensitive Initiatoren eingeführt. Als Fotoinitiator kann ein Diketon (z.B. Kampferchinon mit einem Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 468 nm) verwendet werden (Hellwig 2018). Durch die Energie der Photonen wird es angeregt und bildet einen Triplettzustand durch Intersystemkreuzung aus. Das angeregte Diketon reagiert anschließend mit dem tertiären Amin (Reduktionsagens). Dieser Komplex ist instabil und zerfällt in Radikale (Peters 2004). In der Regel sind in einem Komposit 0,1 – 0,4 Gew.% der Matrix Fotoinitiator und tertiäres Amin enthalten (Hellwig 2018). Alternativ wird auch Lucerin TPO als Fotoinitiator verwendet (370 – 380 nm) mit einer geringeren gelblichen Färbung (Hellwig 2018).

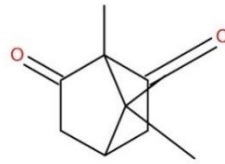


Abbildung 2.2.2.4) Kampferchinon (CQ).

In den 1980er Jahren wurden dualhärtende Befestigungskomposite eingeführt, die sowohl durch Licht als auch chemisch aushärten können. Die chemische Komponente soll für eine vollständige Aushärtung sorgen, die nach Ende der Belichtung fortgesetzt wird (Peters 2004). Kurze oder ungenügende Lichtzufuhr können die Initiation beeinträchtigen – trotz eines zusätzlichen chemischen Initiator-Komplexes (Hasegawa, Boyer et al. 1991). Monomermoleküle sind nämlich bei Erreichen des Gelpunkts nicht mehr beweglich und können einen höheren Umwandlungsgrad verhindern (Peters 2004). Der Zusatz chemischer Initiatoren ist also nur dann sinnvoll, wenn der Gelpunkt noch nicht erreicht wurde. Zudem können sich Initiatoren gegenseitig eliminieren und somit die Umwandlungsrate beeinträchtigen. Inhibitoren, wie substituierte Phenole oder Hydrochinone, verhindern eine frühzeitige Polymerisation und sorgen für eine bessere Lagerbarkeit der Komposite (Hellwig 2018). Pigmente dienen der Farbsteuerung, während zusätzliche Additiva als „Weichmacher, Lichtschutzmittel und optische Aufheller“ (Hellwig 2018) fungieren. Die Bestandteile und ihre Zusammensetzung sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

Tabelle 2.2.2.1) Zusammensetzung dentaler Komposite [nach Ilie 2004].

Bestandteil	Zusammensetzung
Matrix	(Multifunktionelle) Acrylate
Füllkörper	Keramiken, Quarz, Silikate
Lösemittel	TEGDMA, HEMA
Haftvermittler	Silane
Initiatoren	Peroxide, tertiäre Amine, PTU, Diketone
Inhibitoren	Substituierte Phenole, Hydrochinone
Sonstige Additive	Farbstoffe, Pigmente, Konservierungsmittel

2.3. Polymerisationslampen

Bei Halogenlichtpolymerisationsgeräten wird ein Wolfram-Draht (Glühwendel) in Halogenatmosphäre auf 2600 – 2900 °C erhitzt. Die hohe Temperatur würde normalerweise zu einem Abdampfen des Wolframs und letztlich zum schnellen Durchbrennen des Drahts führen (Ernst 2013). Der Halogenzusatz (Brom und Jod) sorgt jedoch dafür, dass abgedampftes, gasförmiges Wolfram eingefangen wird (als Wolframhalogenid) und sich an der Glühwendel als Wolfram abscheidet. Ein Kreislauf ist somit in Gang gesetzt. Aufgrund der hohen Temperatur und dazu notwendigen hohen Leistung ist es nicht verwunderlich, dass rund 92 % der eingesetzten Energie in Form von Wärme emittiert werden (Peters 2004) – es werden sogar nur 0,7 % für die Fotopolymerisation genutzt. Vorteilhaft ist jedoch das breite Emissionsspektrum, das sich mit sämtlichen Absorptionsspektrum gängiger Fotoinitiatoren deckt. Es ist ein IR-Filter notwendig, der das Wellenlängenspektrum auf die gängigen 400 – 520 nm eingrenzt und eine pulpschädigende Wärmezufuhr verhindert (Ernst 2013).

Bei der in den 1980er Jahren entwickelten Plasmabogenlampen (oder Xenon-Kurzbogenlampe) sind auch Filter notwendig. Jedoch ist das Wellenlängenspektrum im Vergleich zu Halogenlampen schmaler (440 – 500 nm). Es gibt ebenfalls eine Edelgasatmosphäre (hier Xenon); jedoch keinen Draht, der die beiden Elektroden miteinander verbindet. Beim Anlegen einer Spannung kommt es zu einem Lichtbogen mit einer hohen Lichtintensität, der die Belichtungszeit reduzieren soll (Ernst 2013). Als Nachteile müssen der hohe Preis und die starke Temperaturentwicklung genannt werden (Ilie 2004).

Argonlaser konnten sich trotz diverser Vorteile wie geringer Absorption, geringer Streuung, größerer und einstellbarer Aushärtetiefe oder geringerer Temperaturentwicklung in der Pulpa aus Kostengründen klinisch nicht durchsetzen (Peters 2004). Halogen- und Plasmageräte wurden heutzutage durch LED-Leuchten weitestgehend ersetzt (Rueggeberg 2011).

Bei Leuchtdioden (LEDs) basiert die Lichterzeugung auf der Elektrolumineszenz von Halbleitern. 4-wertige Elemente wie Silizium oder Germanium bilden Halbleiter, die bei tiefen Temperaturen als Isolator fungieren, da das Gitter (im Teilchenmodell) dann als Tetraeder aufgebaut ist (Ernst 2013). Dadurch sind die Valenzelektronen sämtlicher Atome an die Valenzelektronen benachbarter Atome gebunden – es können keine Ladungen fließen. Die Leitfähigkeit kommt erst bei höheren Temperaturen zum Tragen. Durch Dotieren mit Fremdatomen (wie Aluminium, Gallium oder Indium) können die Eigenschaften und die

Leitfähigkeit temperaturunabhängig geändert werden. Elektronen fließen nun aufgrund der angelegten Spannung durch das Kristallgitter des Halbleiters, wodurch die Fremdatome angeregt werden (Ernst 2013). Durch Rekombination zweier Aufladungen wird beim Rückfall vom Leitungsband in das Valenzband Energie in Form von Photonen freigesetzt (Facenda, Borba et al. 2018). Der Wirkungsgrad ist mit 7 – 15 % erheblich größer, mobile Versionen einer Polymerisationslampe mit Akku sind somit technisch möglich. Das Energiestahlprofil ist jedoch oftmals ungünstig und das Emissionsspektrum enger gefasst (430 – 490 nm). Moderne Multi-Peak Geräte sollen diese Nachteile ausgleichen (Rueggeberg 2011).

2.3.1. Begriffsdefinitionen der physikalischen Größen

Im Folgenden werden die Begriffe erläutert, die zur Charakterisierung von Polymerisationsleuchten verwendet werden. Die Strahlungsenergie hat die Einheit Joule. Bezogen auf eine Fläche bzw. auf ein Volumen wird sie Strahlungsexposition (J/cm^2) bzw. Strahlungsenergiedichte (J/cm^3) genannt. Die Lichtleistung (auch Strahlungsleistung oder Strahlungsfluss bezeichnet) beschreibt die Energiemenge (J) die pro Zeiteinheit (s). Die Einheit ist somit Watt (W). Die Lichtintensität ist die Leistung bezogen auf eine Fläche (mW/cm^2) und wird je nach Messort unterschiedlich bezeichnet. Als Strahlungsexitanz oder Strahlungsemission (mW/cm^2) wird sie direkt am Austrittsfenster gemessen. Es ist also die Strahlungsleistung, die von einer Oberfläche der Polymerisationsleuchte abgestrahlt wird. Die Fläche entspricht bei dentalen Polymerisationslampen dem Lichtaustrittsfenster. Die (einfallende) Bestrahlungsstärke (mW/cm^2) spiegelt den Durchschnittswert über die gesamte Fläche mit bekannten Dimensionen wider. In dieser Untersuchung war die einfallende Bestrahlungsstärke ausschlaggebend, da sie durch Abstandänderungen (in der Kontrollgruppe) und die verschiedenen Prüfkörper-Parameter (in den Behandlungsgruppen) variierte. Da Polymerisationslampen oft inhomogen strahlen und ein begrenztes Spektrum aufweisen (Price, Labrie et al. 2010), kann es sinnvoll sein, die Messgrößen auf die einzelnen Wellenlängen zu beziehen. Somit ergibt sich die Spektrale Strahlungsleistung (mW/nm) und die spektrale Bestrahlungsstärke ($\text{mW}/\text{cm}^2/\text{nm}$). Der Ebenheitsfaktor (ISO 13694) beschreibt das Verhältnis der mittleren Wirkleistung zur maximalen Leistung (Price, Ferracane et al. 2015). Die Lichtdosis ist definiert als Zeit (s) mal Intensität (mW/cm^2).

2.4 Polymerisationsgrad bzw. Umsatzrate

Die Umsatzrate (auch Umwandlungsrate) beschreibt den Polymerisationsgrad des Komposits. Es gibt indirekte und direkte Messverfahren. Bei Mikrohärtmessungen wird die Härte als ableitbare Größe des Polymerisationsgrads verstanden. Man geht also davon aus, dass die mechanischen Eigenschaften und damit die Mikrohärt mit einer höheren Umsatzrate positiv korrelieren. Das „gilt aber nur für die jeweils gegebene, gleiche Monomermischung“ (Kunzelmann 2008). Sideridou et al. (Sideridou, Tserki et al. 2002) ermittelten folgende Rangordnung der Umsatzrate: Bis-GMA < UDMA < TEGDMA, während der E-Modul (und damit die mechanischen Eigenschaften) sich genau umgekehrt dazu verhält. Direkte Messverfahren wie FT-IR Spektroskopie oder RAMAN Spektroskopie arbeiten mit Spektrometern, die die Anzahl der reagierenden Doppelbindungen vor und nach der Polymerisation miteinander vergleichen können. Die maximal erreichbare Polymerisationsrate wird durch die eingesetzten Monomere limitiert. Sobald ein Monomer mit einer Doppelbindung reagiert hat, kann es sich nicht mehr frei bewegen, da es ab diesem Zeitpunkt in das dreidimensionale Polymernetzwerk fest eingebunden ist. Bei multifunktionellen Monomeren können weitere Doppelbindungen nur noch reagieren, wenn innerhalb des Beweglichkeitsradius des Moleküls eine andere freie Doppelbindung für die Reaktion zur Verfügung steht. Mitunter können gezielt kleine, diffusionsfreudige monofunktionale Moleküle hinzugefügt werden, um die Umsatzrate zu erhöhen ohne dass es zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften kommt. Diese kleinen Moleküle können durch die Maschen des Polymers diffundieren. Treffen sie dabei auf eine Doppelbindung, die noch nicht reagieren konnte, reagieren sie mit dieser und die Zahl der Doppelbindungen reduziert sich, ohne dass die Reaktion einen Beitrag zu den mechanischen Eigenschaften leistet. Die Tatsache, dass in dem Polymernetzwerk Monomere nur mit einer Bindungsstelle eingebaut sind, erklärt, dass die maximale Konversionsraten in einem konventionellen Komposit bei 70 – 75 % liegt (Ernst 2013).

2.4.1 Vickershärte

Härte wurde 1908 von Martens als „Widerstand, den ein Körper dem Eindringen eines anderen, härteren Körpers entgegensetzt“ definiert (Grellmann 2015). Das Messverfahren der Vickershärte kommt ursprünglich aus dem Bereich der Metallprüfung – es wurde also für duktile Werkstoffe eingeführt, die sich bei Scherbelastung plastisch verformen (Grellmann 2015). Bei dem Messverfahren dringt eine Diamantpyramide mit einem Winkel von 136°

zwischen gegenüberliegenden Flächen senkrecht in den Prüfkörper ein. Dies geschieht für eine definierte Zeit mit einer konstanten Kraft. Im Prüfkörper hinterlässt sie einen Spannungszustand. Die Länge der Diagonalen des Eindrucks wird gemessen (Peters 2004). Der quadrierte Mittelwert der Eindruckdiagonalen wird für die Berechnung genutzt:

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{1,8544 F}{d^2} \quad (\text{Formel 1})$$

<i>HV</i>	Vickers-Härte in N/mm ²
<i>F</i>	Prüfkraft (N)
<i>A</i>	Eindruckoberfläche (mm ²)
<i>d</i>	Mittelwert der Eindruckdiagonalen (mm)

2.4.2 Fourier-Transformation-Infrarot (FT-IR) Spektrometer

Die Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) basiert auf der Wechselwirkung zwischen Materie und infraroter Strahlung. Licht setzt sich aus elektrischen und magnetischen Wellen zusammen, die senkrecht zueinanderstehen. Die Amplitude des elektromagnetischen Lichts hat die Form einer Sinuswelle, deren Wellenlänge (λ) definiert ist. Die Wellenzahl W ist definiert als der Kehrwert der Wellenlänge; sie verhält sich proportional zur Energie (Smith 2011):

$$E = h \times c \times W \quad (\text{Formel 2})$$

<i>E</i>	Lichtenergie
<i>c</i>	Lichtgeschwindigkeit
<i>h</i>	Planck'sches Wirkungsquantum
<i>W</i>	Wellenzahl

IR ist elektromagnetische Strahlung mit einer größeren Wellenlänge (780 nm bis 1 mm) und kleineren Wellenzahl (10 bis 12.800 cm⁻¹) als sichtbares Licht. Sie trägt also weniger Energie. Je nach Wellenlänge wird die Strahlung in nahes (NIR), mittleres (MIR) und fernes (FIR) Infrarotlicht unterteilt. Für die IR-Spektroskopie wird i. d. R. MIR verwendet.

Das FT-IR-Spektrum wird genutzt um Materialien zu charakterisieren oder unbekannte Proben zu identifizieren. Es ist wird neben der Forschung auch in der Industrie und der

Produktentwicklung genutzt (Griffiths 2007). Die IR-Strahlung wird von einer Lichtquelle erzeugt und auf die Probe gerichtet. Während ein Teil des Lichts reflektiert wird, absorbiert die Probe eine bestimmte Menge. Dadurch können chemischen Bindungen zum Schwingen gebracht werden (Smith 2011). Unabhängig vom Aufbau der untersuchten Moleküle absorbieren funktionelle Gruppen bestimmte Wellenlängen. Die Streckung der Carbonylgruppe (C=O) liegt z.B. bei 1700 cm^{-1} (Smith 2011). Diese Wechselwirkung wird technisch ausgenutzt, um den chemischen Aufbau von Molekülen zu charakterisieren. Je nach Energiestufe werden verschiedene Schwingungsmodi der Molekülbindungen ausgelöst, z.B. symmetrische bzw. anti-symmetrische Valenzschwingungen oder Deformationsschwingungen mit komplexen Bewegungen. Das verbleibende Licht wird von einem Detektor aufgefangen, um ein elektronisches Signal zu erzeugen, welches in ein Spektrum umgewandelt wird. Jedes Molekül hat etwas andere Schwingungsmodi; somit ist jedes erzeugte Spektrum charakteristisch für das jeweilige Molekül (Griffiths 2007).

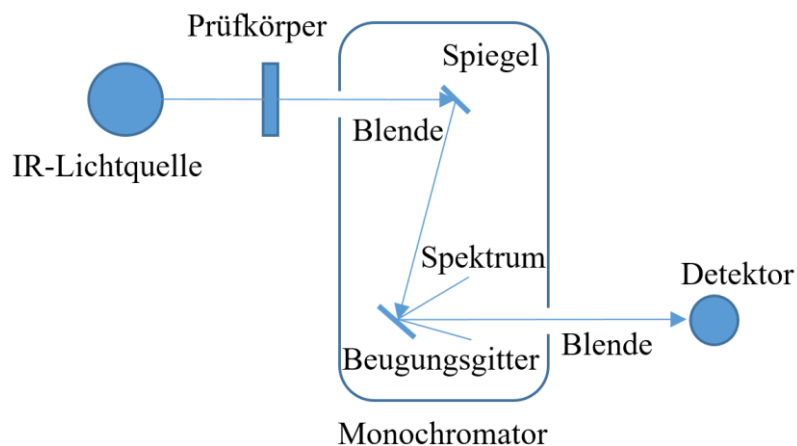


Abbildung 2.4.1.1) Dispersives Infrarot Transmissions-Spektrometer nach (Smith 2011). Der Monochromator zerlegt das Licht in seine einzelnen Wellenlängen und wählt über die Blende einen engen Wellenlängenbereich aus, der dann auf den Detektor trifft.

Ursprünglich wurden disperse Messinstrumente verwendet (Abbildung 2.4.1.1). Das Licht wurde zunächst durch den Prüfkörper in den Monochromator geleitet und auf über einen Spiegel Beugungsgitter gelenkt. Dadurch wurde es in Strahlen mehrerer Wellenlängen aufgeteilt, die in unterschiedliche Richtungen liefen. Diese Strahlen wurden dann mechanisch durch eine Blende geleitet und auf die Probe gerichtet. Jede Wellenlänge wurde einzeln untersucht. Mit der Entwicklung verbesserter Hard- und Software löste die FT-IR

Spektroskopie diese traditionelle Methode ab (Smith 2011). Sie bietet neben der simultanen und dadurch viel schnelleren Erfassung von Spektren auch ein verbessertes Signal-Rausch-Verhältnis, welches eine genauere Messung der Absorption ermöglicht (Smith 2011).

Der zentrale Bestandteil des FT-IR-Spektrometers ist ein Interferometer (z.B. das Zwei-Strahlen Michelson-Interferometer, Abbildung 2.4.1.2). Ein Strahlenbündel wird in zwei Strahlen aufgeteilt und nach einer Pfaddifferenz wieder zusammengeführt (Griffiths 2007): Während der Messung tritt der IR-Strahl in das Interferometer ein und wird von einem Strahlteiler geteilt und auf einen festen bzw. beweglichen Spiegel gerichtet. Die Strahlen wandern zurück zum Strahlteiler, wo sie kombiniert werden, was zu Interferenzen führt. Dann werden sie auf das Probenmaterial gerichtet. Die spektrale Information aller Wellenlängen wird somit gleichzeitig erfasst, was die Zeitersparnis erklärt. Die Änderung der Intensität des aus dem Interferometer austretenden Strahls wird als Funktion der Spiegelposition bzw. Wegdifferenz von einem Detektor erfasst (Griffiths 2007).

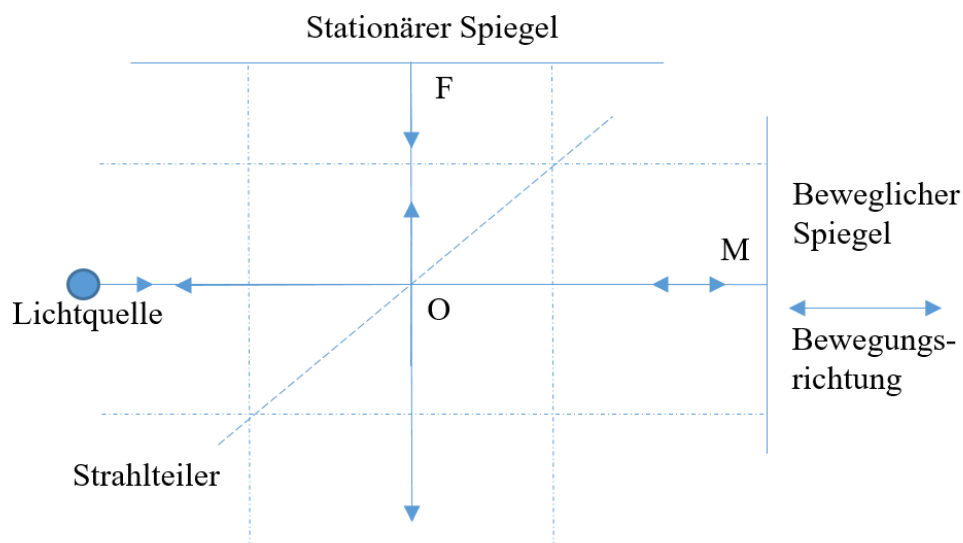


Abbildung 2.4.1.2) Michelson Interferometer nach (Griffiths 2007). Die durchgezogene Linie stellt den mittleren Strahlenverlauf dar; die Extremwerte des kollimierten Strahls werden durch die gestrichelten Linien angezeigt. Der Detektor ist nicht abgebildet und befindet sich unterhalb des Strahlteilers.

Um das IR-Spektrum einer Probe zu erhalten, wird zunächst ein Referenzspektrum gemessen, das ohne Einbringen einer Probe gewonnen wird. Dadurch werden Umwelteinflüsse wie CO₂- oder H₂O-Moleküle herausgefiltert. Das Probenspektrum wird dann durch das Referenzspektrum geteilt, um schließlich das Transmissionsspektrum zu erhalten.

Im Gegensatz zu oben dargestellten Transmissionsspektroskopie gibt es die abgeschwächte Totalreflexionsspektroskopie (ATR). Hierbei wird der Lichtstrahl auf einen optisch dichten Kristall (z.B. aus Germanium oder Diamant) gerichtet, wodurch evaneszente Wellen hervorgerufen werden (Abbildung 2.4.1.2). Diese Wellen interagieren dann mit den obersten Mikrometern der Probe (Bradley 2021). Bestimmte Wellenlängen werden bei Interaktion mit dem Prüfkörper abgeschwächt und zum Detektor weitergeleitet. Das Verfahren erlaubt sämtliche Aggregatzustände des Prüfkörpers ohne Verdünnung oder spezielle Vorbereitungsschritte zu untersuchen (Bradley 2021).

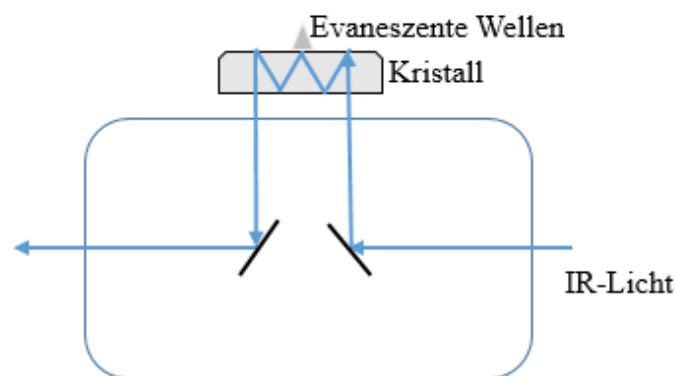


Abbildung 2.4.1.3) Schema einer abgeschwächten Totalreflexionsspektroskopie nach (Bradley 2021).

Bei der Fourier Transformation wird aus zeitlichen bzw. aperiodischen Signalen der Frequenzanteile errechnet. Aus dem Interferogramm im FT-IR Spektrometer wird mithilfe der Fourier-Transformation ein Spektrum erzeugt. Ein anschaulicheres Beispiel der Fourier-Transformation ist die Zerlegung von Tönen in ihre Frequenzen. Misst man den Luftdruck eines reinen C mit 523 Hertz als Funktion der Zeit, ergibt sich eine Schallwelle mit 523 Schwingungen pro Sekunde. Fügt man andere Töne hinzu (z.B. ein E und G um einen Dreiklang zu erzeugen) kommt es zu einer Kombination aus verschiedenen Schallwellen mit eigenen Frequenzen. Diese Schallwellen addieren sich oder löschen sich gegenseitig aus. Mithilfe der Fourier Transformation könnte man nun dieses Signal in seine einzelnen Frequenzanteile zerlegen. Formel 3 zeigt die Fourier Transformation in der allgemeinen Form:

$$g(f) = \int_{t_1}^{t_2} g(t)e^{-2\pi ift} dt \quad \text{(Formel 3)}$$

2.5 Forschungsstand zur Fotopolymerisation von Befestigungskompositen durch indirekte Restaurationen

Der Langzeiterfolg indirekter Restaurationen hängt unmittelbar von der adäquaten Polymerisation des verwendeten Befestigungskomposits ab. Aus diesem Grund wurden schon früh Keramiken in Bezug auf ihre Lichtdurchlässigkeit und die Wirkung der durchgelassenen Lichtbestrahlungsstärke auf die Polymerisation untersucht (Hickel 1992, Heid 1993). Ein geringer Polymerisationsgrad kann zu Verfärbungen (Silva, Noronha-Filho et al. 2013), postoperativer Sensibilität oder Sekundärkaries führen, da unzureichend polymerisiertes Komposit ausgewaschen werden kann (El-Mowafy and Rubo 2000). Darüber hinaus können Monomere freigesetzt werden (Goldberg 2008). Hickel et al. zeigten, dass die Schichtstärke der durchstrahlten Keramik der wichtigste Faktor ist, der die Polymerisation beeinträchtigen kann (Hickel 1992). Unabhängig von der untersuchten Materialklasse und dem untersuchten Produkt besteht nämlich eine exponentielle Beziehung zwischen Keramikschichtstärke und transmittierter Bestrahlungsstärke (Ilie and Stawarczyk 2015). Eine Erhöhung der Lichtdosis durch verlängerte Fotopolymerisation über 20 s hinaus zeigt in einer aktuellen Meta-Analyse keine Verbesserung der Umwandlungsrate, während Polymerisationslampen mit höheren Bestrahlungsstärken einen positiven Effekt auf die Umwandlungsrate haben (Martins, Vasques et al. 2018).

Glaskeramiken (Flury, Lussi et al. 2013, Souza, Borges et al. 2013, Flury, Lussi et al. 2014, Runnacles, Correr et al. 2014, Scotti, Comba et al. 2016, Faria-E-Silva and Pfeifer 2017, Martins, Vasques et al. 2018) und Zirkoniumdioxidkeramiken (Borges, Agarwal et al. 2008, Sulaiman, Abdulmajeed et al. 2015, Inokoshi, Pongprueksa et al. 2016) wurden in einer Vielzahl von Studien untersucht – mit teils konträren Aussagen bezüglich der maximal empfohlenen Schichtstärke der Restauration. Sie reichen von 1,0 bis 3,0 mm. Wenn viel Zahnhartsubstanz prothetisch ersetzt werden muss, könnten daher transluzente Versionen des jeweiligen patientenindividuellen Farbtons eingesetzt werden. Sie würden eine größere Bestrahlungsstärke bei höheren Schichtstärken ermöglichen – dies war z.B. bei Lithium-Disilikat Keramiken der Fall (Oh, Shin et al. 2018).

Die Entwicklung dualhärtender Komposite wurde seit den 1990er Jahren gefordert, da der negative Effekt der Keramiken bei Lichthärtung deutlich wurde (Hickel 1992). Jedoch ist die Effektivität des Selbsthärtungsmodus umstritten und materialabhängig (Hasegawa, Boyer et al. 1991, El-Mowafy and Rubo 2000, Hofmann, Papsthart et al. 2001, De Souza, Braga et al. 2015).

Auch in der aktuellsten Literatur konnte gezeigt werden, dass die rein chemische Härtung kommerziell erhältlicher Befestigungskomposite insuffizient ist (Yang, Huang et al. 2020, Inokoshi, Nozaki et al. 2021). Außer den Unterschieden in der Zusammensetzung der Matrix und des Füllergehalts ist auch das verwendete Initiatorsystem von Bedeutung. Aufgrund ästhetischer (Ferracane, Moser et al. 1985, De Souza, Braga et al. 2015, Ilie 2017) und möglicherweise mechanischer Einschränkungen wurden Kamperchinon-, Benzoylperoxid- und aminfreie dualhärtende Befestigungskomposite propagiert (Rasetto, Driscoll et al. 2001, Moon and Shin 2012, Ural, Duran et al. 2016). Sie wurden in Kombination mit bis zu 1,5 mm dicken Lithium-Disilikat Keramikenscheiben untersucht (Cho, Lopez et al. 2015, Scotti, Comba et al. 2016).

Zu neu entwickelten Verbundkeramiken in verschiedenen Transluzenzen und größeren Schichtstärken liegen keine Daten vor (Facenda, Borba et al. 2018). Aufgrund des porösen Keramikanteils und der zweiphasigen Struktur mit ihren unterschiedlichen Brechungsindizes gibt es viele mögliche Streuzentren (De Souza, Braga et al. 2015). Auch die stark gefüllte Polymerphase könnte die Lichtbestrahlungsstärke stärker abschwächen als vergleichbare Glaskeramiken – Tagami et al. zeigten schließlich, dass Kompositscheiben einen stärkeren negativen Effekt haben als gleichdimensionierte- und -farbige Glaskeramiken (Tagami, Takahashi et al. 2017).

3. Ziel der Dissertation

Daher ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, den Einfluss verschiedener Restaurationseigenschaften (Schichtstärke, Farbton und Transluzenz) von Polymer-infiltrierten Hybridkeramiken auf ein BPO- und aminfreies Befestigungskomposit zu untersuchen. Die mikromechanischen (HV) und chemischen (FT-IR) Eigenschaften des dualhärtenden Befestigungskomposits wurden bestimmt. Das untersuchte Befestigungskomposit arbeitet mit einem alternativen chemischen Initiator-Komplex aus PTU und CHPO und einem unbekanntem Fotoinitiator. Diese Fragestellung wurde noch nicht wissenschaftlich untersucht (PubMed Recherche: Stand Mai 2021).

Die getesteten Nullhypothesen waren, dass die Variable Nachpolymerisation (bestimmt als Zeit nach erfolgter Fotopolymerisation) (i) die mechanischen und chemischen Eigenschaften nicht signifikant erhöht. Ferner, dass die Variable Schichtstärke der Restauration (ii) und die Variable Farbton der Restauration (iii) die endgültigen mechanischen und chemischen Eigenschaften trotz der reduzierten ankommenden Lichtintensität nicht signifikant verringern.

Dies könnte auf die chemische Härtungskomponente im Befestigungskomposit zurückzuführen sein, die die reduzierte Bestrahlungsstärke ausgleicht. Die Wirksamkeit der selbsthärtenden Komponente im Befestigungskomposit soll durch die Bewertung und den Vergleich der mechanischen und chemischen Eigenschaften nach erfolgter Fotopolymerisation und Dunkellagerung beurteilt werden.

4 Material und Methode

4.1 Materialcharakterisierung

Für den Versuch wurden CAD/CAM Rohlinge von Vita Enamic (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Deutschland) in den Farbtönen 1M2 (~ B1, hell) und 3M2 (~ A3/D3, dunkel) ausgewählt (Tabelle 4.1.1). Für beide Farbtöne wurde je eine transluzente (T) und eine hoch transluzente (HT) Version untersucht

Tabelle 4.1.1) Materialien, die in den Versuchsreihen verwendet wurden.

Material	Hersteller	Zusammensetzung	Farbton	Lot Nummer
Vita Enamic CAD/CAM	Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, DE	Anorganischer Anteil: (86 m%, 75 vol%): poröse Feldspathkeramik mit Aluminiumoxid angereichert, amorph (Ramos Nde, Campos et al. 2016). Organischer Anteil: (14 m%, 25 vol%): Polymere durch Kapillarkräfte infiltriert: UDMA and TEGDMA.	1M2 HT	44330
			1M2 T	45400
			3M2 HT	50660
			3M2 T	48030
Nexus 3 DC	Kerr, Orange, CA, USA	Bis-GMA, Dimethacrylat, HEMA, PTU, CHPO, Ester Monomere, Titandioxid, Pigmente (Ural, Duran et al. 2016), Füllergehalt: 43,3 vol%.	Clear	6607815 6757709 6650452

Die genaue Zusammensetzung basiert auf den Herstellerangaben sofern nicht anders angegeben. Für die Erklärung der Abkürzungen siehe Abkürzungsverzeichnis.

4.2 Methoden

4.2.1 Herstellung der Prüfkörper

Die CAD/CAM Rohlinge wurden mit einer langsam laufenden Diamantsäge (IsoMet, Bühler, Illinois Tool Works, Lake Bluff, IL, USA.) geschnitten, um Platten (14 x 12 mm) unterschiedlicher Schichtstärke (0,5, 1,0, 2,0, 3,0 und 4,0 mm, siehe Abbildung 4.2.1.1) zu erhalten. Die Oberseite jeder Platte wurde auf nassem Siliziumkarbid Schleifpapier in den Körnungen 600, 800, 1200, 1500 und 2000 nach CAMI bearbeitet (Sankyo-Rikagaku Co., Fujistar, Saitama, Japan). Die letztendliche Schichtstärke jeder Platte wurde mit einem digitalen Messschieber gemessen (Mitutoyo, Kawasaki, Japan); nur Prüfkörper im Bereich von $\pm 0,05$ mm wurden in diese Studie aufgenommen. Die Prüfkörper wurden 5 min im Ultraschallbad mit destilliertem Wasser gereinigt.

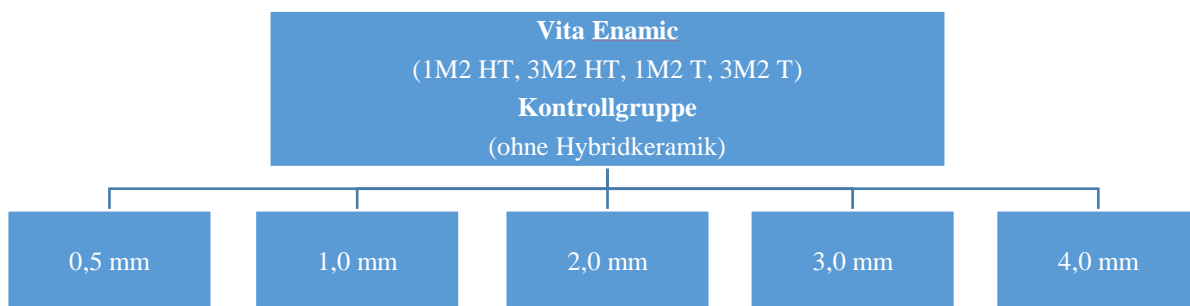


Abbildung 4.2.1.1 Verschiedene Schichtstärken der Prüfkörper, hergestellt aus den CAD/CAM Blöcken der polymerinfilierten Hybridkeramik. In den Kontrollgruppen wurde der Abstand von der Polymerisationslampe zum Befestigungskomposit analog variiert.

4.2.2 Messung der Lichtbestrahlungsstärke

Jede Keramikscheibe wurde zwischen dem Lichtleiter ($d = 9,6$ mm) der LED-Polymerisationsleuchte (VALO, Ultradent, South Jordan, UT, USA, Seriennummer: V45431) und dem Sensor ($d = 6,0$ mm) des Spektralradiometers für Laboranwendungen platziert. Das Radiometer USR-45DA (Ushio, Tokio, Japan) wurde zur Messung der transmittierten und einfallenden Emissionsspektren der Polymerisationsleuchte genutzt. Die Polymerisationslampe wurde im Standardmodus (1000 W/cm^2) für 20 s verwendet. Als Positivkontrolle wurden Emissionsspektren in verschiedenen Abständen (0 mm, 0,5 mm, 1,0 mm, 2,0 mm, 3,0 mm, 4,0 mm) ohne dazwischenliegende Keramikscheiben aufgenommen. Als Negativkontrolle wurde ein Metallring zwischen den Sensor und die Polymerisationslampe platziert. Ein Metallträger

wurde verwendet, um die unterschiedlichen Abstände zu sichern. Er war mit einer verstellbaren Klemme ausgestattet, die die Polymerisationslampe fixierte. Das resultierende Lichtspektrum wurde fünf Mal gemessen. Die Werte der Lichtbestrahlungsstärke (mW/cm^2) wurden im Bereich von 380–525 nm mit der eingebauten Software berechnet.

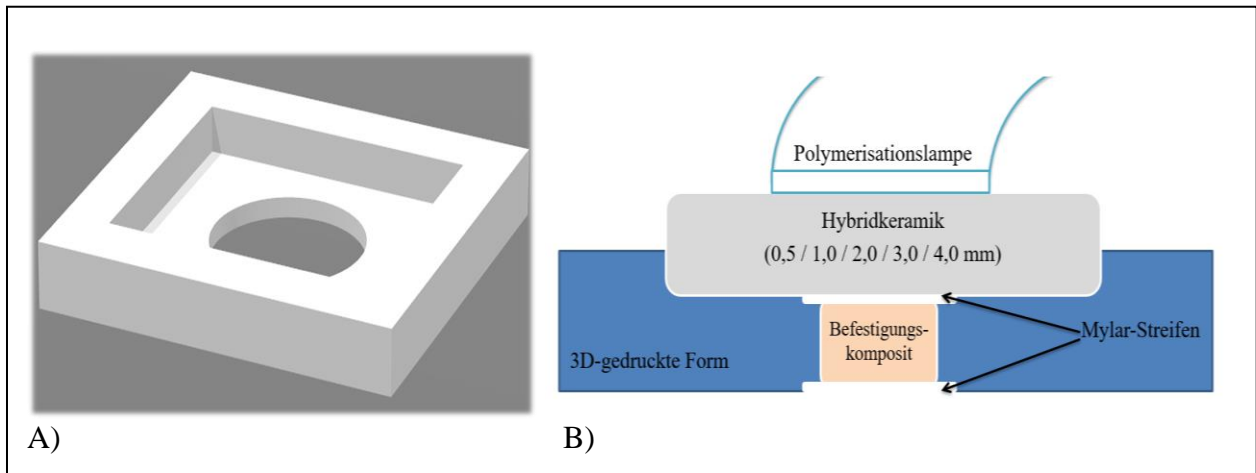


Abbildung 4.2.2.1 Herstellung der Befestigungskomposit-Prüfkörper.
(A) 3D Modell der Form (19,7 x 18,7 x 3,0 mm) mit einer quaderförmigen Aussparung für die Hybridkeramikplättchen und einem zentralen Zylinder für das Befestigungskomposit (d = 7,0 mm, h = 1,0 mm);
(B) Schematische Zeichnung der Lichtpolymerisation.

4.2.3. Messung der Vickershärte

Die Formen (Innendurchmesser: 8,0 mm, Höhe: 1,0 mm, Abbildung 4.2.2.1) wurden mit einem 3D-Drucker (Mutoh MF 1100, Mutoh, Tokio, Japan) unter Verwendung von ABS-Filamenten bedruckt. Die STL-Datei wurde mit der Open-Source-Software freeCAD (Version 0.17, LGPLv2+) erstellt.

Das dualhärtende Befestigungskomposit (Tabelle 4.1.1) wurde gemäß den Empfehlungen des Herstellers verarbeitet. Er wurde gemischt in die Form eingebracht (Abbildung 4.2.2.1) und sofort durch eine Hybridkeramik-Platte 20 s mit der Polymerisationslampe im Standardmodus (1000 mW/cm²) ausgehärtet. Je nach Versuchsgruppe wurde die Lichthärtung entweder in unterschiedlichen Abständen der Polymerisationslampe von dem Prüfkörper (als Positivkontrolle) oder durch unterschiedliche Schichtstärken der Hybridkeramik durchgeführt. In beiden Fällen wurde ein Mylarstreifen (Kerr, Orange, CA, USA) auf das Befestigungskomposit gelegt, um eine glatte Oberfläche zu gewährleisten. Die Spitze des Lichtleiters war in Kontakt mit der Hybridkeramikplatte oder wurde entsprechend der Abmessungen der Hybridkeramikplatte variiert. Hierzu wurde ein Metallträger zur Befestigung der Polymerisationsleuchte verwendet. Somit wurde das Abstandsgesetz $1/r^2$ in der Kontrollgruppe berücksichtigt.

Insgesamt wurden 125 (25 Gruppen, n = 5) Proben hergestellt. Unmittelbar nach der Lichthärtung und Entnahme der Proben aus der Form wurde die Mikrohärtung gemessen (t1). Die Messungen wurden an drei zufällig ausgewählten Stellen auf einem Drittel der Oberfläche mit einem Vickers-Härte Messgerät (HM-102, Mitutoyo Corp.) durchgeführt. Der Abstand zwischen den Eindringkörpern betrug > 1,0 mm. Eine Kraft von 490,3 mN wurde 15 s lang aufgebracht und die Diagonalen der Eindrücke wurden bei 40-facher Vergrößerung gemessen. Die Vickershärte wurde von der Software des Geräts automatisch berechnet. Die Proben wurden in lichtdichten Behältern (trocken) bei 37 °C gelagert. Nach 24 h Lagerung (t2) und nach 14 Tagen (t3) wurde die Mikrohärtung an drei zufällig ausgewählten Stellen auf den anderen Dritteln der Oberfläche erneut gemessen.

4.2.4. Messung der Konversionsrate mittels Fourier-Transformation-Infrarot (FT-IR) Spektrometrie

125 neue Kompositproben wurden analog zu 4.2.3 hergestellt (25 Gruppen, n = 5). Die Umwandlungsrate wurde aus den Absorptionsspektren berechnet, die mit dem ATR-Aufsatz eines FT-IR-Spektrometers (Nicolet iS50, Thermo Fisher, Waltham, MA, USA) gemessen wurden.

Es wurden 32 Scans mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} durchgeführt, wobei ein Bereich von 350 bis 4000 cm^{-1} gescannt wurde. Die Intensität des Absorptionspeaks für die Vibrationsschwingung der C=C Doppelbindung des aliphatischen Methacrylats (1637 cm^{-1}) und die Phenyl-C=C-Streckung der aromatischen Vinylbindungen von Bisphenol (1608 cm^{-1}) wurden ausgewählt. Beide funktionelle Gruppen können in Bis-GMA gefunden werden, das eines der Basismonomere des getesteten Befestigungskomposits ist. Es wurden fünf Scans der nicht-polymerisierten Form des Komposits (vor der Aushärtung) durchgeführt, und ihre Mittel wurden zur Berechnung des Polymerisationsgrades jeder Probe verwendet. Jede neu hergestellte Probe wurde gescannt, um das Absorptionsspektrum der polymerisierten Form direkt nach der Lichthärtung zu erhalten (t1). Die FT-IR Spektroskopie wurde zu zwei weiteren Zeitpunkten durchgeführt: nach 24 h (t2) und nach 14 d (t3) lichtdichter und trockener Lagerung (37°C). Die Software Fityk (Version 0.9.8, GNU GPL) wurde verwendet, um die Intensitäten der beiden Peaks zu integrieren (Basislinientechnik) und so die entsprechenden Absorptionswerte zu erhalten (Rueggeberg, Hashinger et al. 1990, Sato, Hosaka et al. 2017). Dann wurde die folgende Gleichung verwendet, um die Umwandlungsrate zu den jeweiligen Zeitpunkten zu berechnen:

$$\text{Umwandlungsrate (\%)} = 100 \times \left[1 - \frac{\frac{1637 \text{ cm}^{-1} \text{ polymerisiert}}{1608 \text{ cm}^{-1} \text{ polymerisiert}}}{\frac{1637 \text{ cm}^{-1} \text{ unpolymerisiert}}{1608 \text{ cm}^{-1} \text{ unpolymerisiert}}} \right] \quad (\text{Formel 4})$$

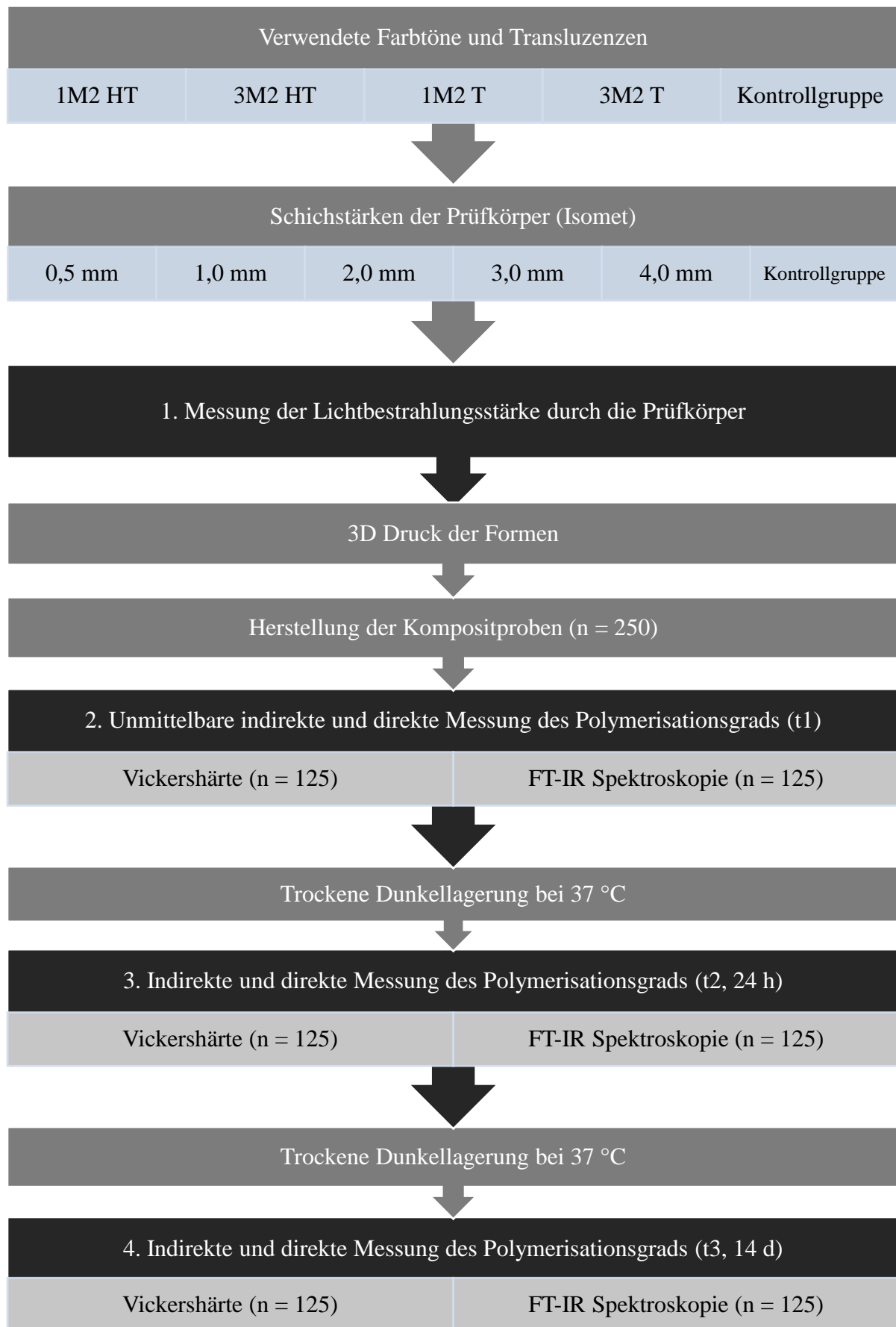


Abbildung 4.2.4.2) Flussdiagramm des Studienaufbaus.

4.3. Statistische Analyse

Die Messwerte wurden im Programm Excel (Microsoft, Redmond, WA, USA) gespeichert. Die statistische Analyse wurde mithilfe der Software SPSS 21.0 (IBM, Armonk, NY, USA) durchgeführt. Neben der deskriptiven Statistik erfolgte eine induktive statistische Analyse der Variablen. Als unabhängige Variablen wurden Farbton/Transluzenz, Schichtstärke des Prüfkörpers und verstrichene Zeit nach erfolgter Fotopolymerisation definiert. Lichtbestrahlungsstärke, Vickershärte und Umwandlungsrate wurden als abhängige Variablen definiert. Die Normalverteilung der Daten wurde durch den Shapiro-Wilk und Kolmogorov-Smirnov Test unter Verwendung der Lilliefors Signifikanzkorrektur bestätigt. Die Lichtbestrahlungsstärke wurde mittels zweifaktorieller Varianzanalyse (ANOVA) und Bonferroni Post-hoc Test analysiert, um signifikante Unterschiede aufzuzeigen und zu vergleichen. Die Messwerte der Vickershärte und Umwandlungsrate wurden mittels dreifaktorieller Varianzanalyse (ANOVA) und Bonferroni Post-hoc Test analysiert. Bei den paarweisen Vergleichen wurden die p-Werte für multiples Testen mit der Bonferroni-Korrektur korrigiert. Als Signifikanzniveau wurde $\alpha = 0,05$ angenommen.

5. Ergebnisse

5.1 Lichtbestrahlungsstärke

Die einfallende Lichtbestrahlungsstärke nimmt mit zunehmender Schichtstärke der Hybridkeramikproben in jedem gegebenen Farbton und bei zunehmendem Abstand der Polymerisationslampe in der Kontrollgruppe ab (Abbildung 5.1.1). Es zeigt sich eine exponentielle Beziehung – anhand der logarithmischen Skalierung der Ordinate (Abbildung 5.1.1B) kann man dies verdeutlichen. In Abbildung 5.1.2 ist diese Relation exemplarisch für den transluzenten Farbton 1M2 HT gezeigt.

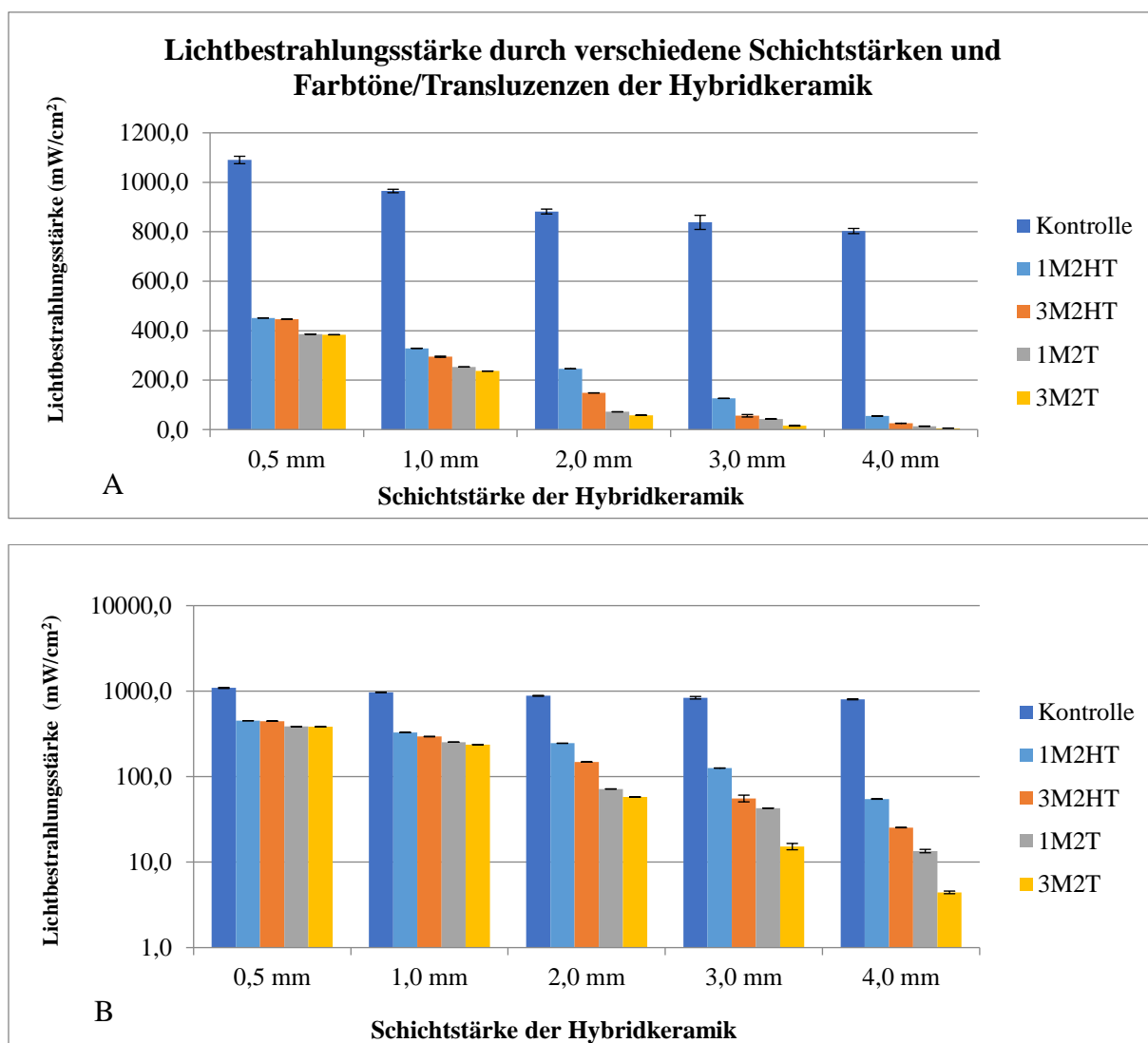


Abbildung 5.1.1) Lichtbestrahlungsstärke (mW/cm^2) als $\mu \pm \sigma$ durch verschiedenen Schichtstärken und Farböne/Transluzenzen der Hybridkeramik mit linearer (A) und logarithmischer (B) Skalierung der Ordinate. Man erkennt deutlich die Abnahme der Lichtbestrahlungsstärke als Funktion der Schichtstärke.

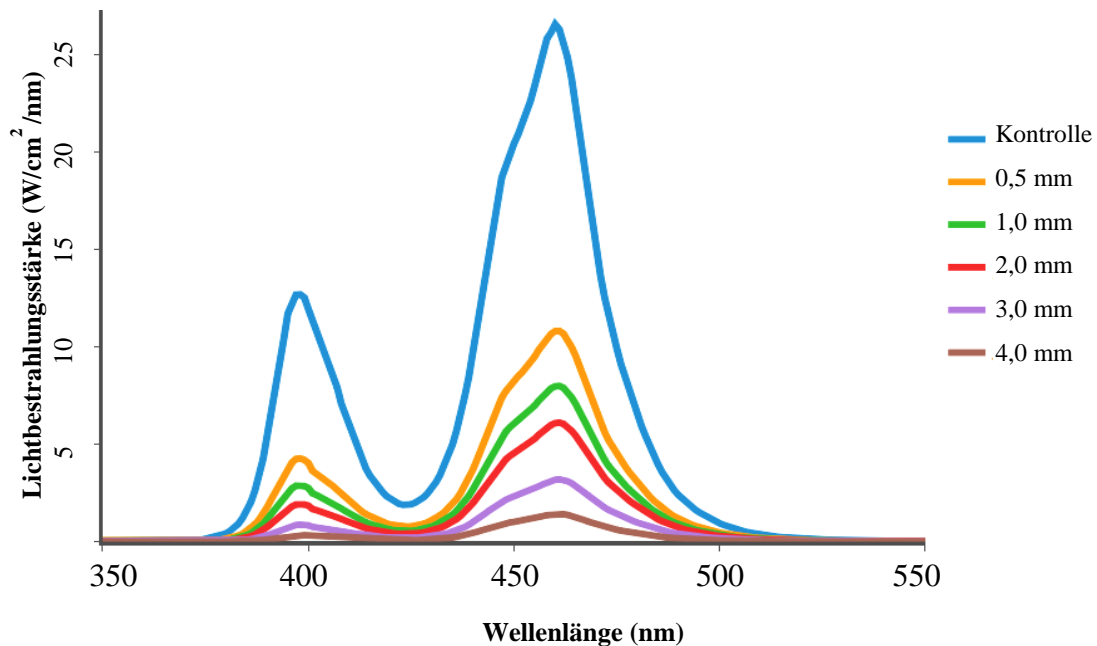


Abbildung 5.1.2) Emissionsspektren der gemessenen Lichtbestrahlungsstärke durch verschiedene Schichtstärken der Hybridkeramik am Beispiel von 1M2 HT. Deutlich sind in den Emissionsspektren die zwei Scheitelpunkte bei 400 nm und 460 nm und die gleichmäßige Reduktion der Scheitelpunkte mit zunehmender Schichtstärke zu erkennen. In der Polymerisationslampe sind drei Farbchips verbaut, die jeweils mit 400, 445 und 460 nm Licht emittieren. Dadurch können verschiedene Fotoinitiatoren angeregt werden (Rueggeberg, Giannini et al. 2017). Mutmaßlich wird das Spektrum neben der reinen Exzitation durch eine fluoreszierende Zwischenschicht breitbandiger gemacht. Im Vergleich zu konventionellen, rein blau leuchtenden Geräten könnte jedoch eine geringere Bestrahlungsstärke den jeweiligen Fotoinitiator erreichen – mit negativen Folgen für den Polymerisationsgrad. Daher wird eine höhere Intensität empfohlen.

Insgesamt wurde die Lichtbestrahlungsstärke signifikant durch die unabhängigen Variablen Farbton/Transluzenz ($p < 0,001$), Schichtstärke ($p < 0,001$) und deren Zwei-Wege Interaktion ($p < 0,001$) beeinflusst.

Die Ergebnisse der paarweisen Vergleiche sind in Tabelle 5.1.1 vermerkt. Die Variable Schichtstärke führte zu signifikanten Unterschieden zwischen allen Gruppen bei allen Farbton/Transluzenz-Untergruppen, während die Variable Farbton/Transluzenz nur in den Untergruppen $\geq 2,0$ mm signifikante Unterschiede zwischen allen Farbtönen erzeugte (mit Ausnahme von 3M2 T bei 4,0 mm, Tabelle 5.1.1).

Tabelle 5.1.1) Lichtbestrahlungsstärke (mW/cm²) durch verschiedenen Schichtstärken und Farbtöne/Transluzenzen der Hybridkeramik.

Farbton/ Transluzenz	Schichtstärke (mm)				
	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
Kontrolle	1090,2 (15,0) ^{aA}	964,7 (7,0) ^{aB}	881,8 (9,8) ^{aC}	837,9 (28,5) ^{aD}	802,9 (10,5) ^{aE}
1M2 HT	451,4 (0,3) ^{bA}	328,6 (0,3) ^{bB}	245,5 (0,2) ^{bC}	125,98 (0,1) ^{bD}	54,65 (0,3) ^{bE}
3M2 HT	446,0 (0,2) ^{bA}	294,4 (2,2) ^{cB}	148,3 (0,1) ^{cC}	55,71 (5,0) ^{cD}	25,35 (0,1) ^{cE}
1M2 T	385,7 (0,4) ^{cA}	253,0 (0,2) ^{cB}	71,7 (0,3) ^{dC}	42,83 (0,1) ^{dD}	13,48 (0,6) ^{dE}
3M2 T	383,4 (0,3) ^{cA}	236,4 (0,2) ^{dB}	57,8 (0,1) ^{eC}	15,23 (1,3) ^{eD}	4,43 (0,2) ^{dE}

Alle Werte sind als arithmetisches Mittel (Standardabweichung) angegeben. Homogene Untergruppen wurden mit dem Bonferroni Post-hoc-Korrektur nach zweifaktorieller ANOVA berechnet und tragen identische Buchstaben. Innerhalb jeder Zeile sind Werte mit verschiedenen Großbuchstaben statistisch unterschiedlich ($p \leq 0,001$). Innerhalb einer Spalte unterscheiden sich Werte mit unterschiedlichen Kleinbuchstaben signifikant voneinander ($p \leq 0,001$). Bei den paarweisen Vergleichen wurden die p-Werte für multiples Testen mit der Bonferroni-Korrektur korrigiert.

Man erkennt, dass der Farbton der Hybridkeramik den geringsten Einfluss hat. Vermutlich ist überwiegend die Lichtstreuung durch die Opazität des Prüfkörpers für die Attenuation der Lichtbestrahlungsstärke verantwortlich (vgl. Abbildung 5.1.3).

Der Prozentsatz der durchgelassenen Bestrahlungsstärke (in Relation zur Kontrollgruppe) reichte von 34–41 % bei 0,5 mm Schichtstärke bis zu 1–5 % bei einer Schichtstärke von 4,0 mm. Für alle Schichtstärken war die Rangfolge in Bezug auf die Lichtbestrahlungsstärke für die verschiedenen Farbtöne: Kontrolle > 1M2HT > 3M2HT > 1M2T > 3M2T (vgl. Abbildung 5.1.2).

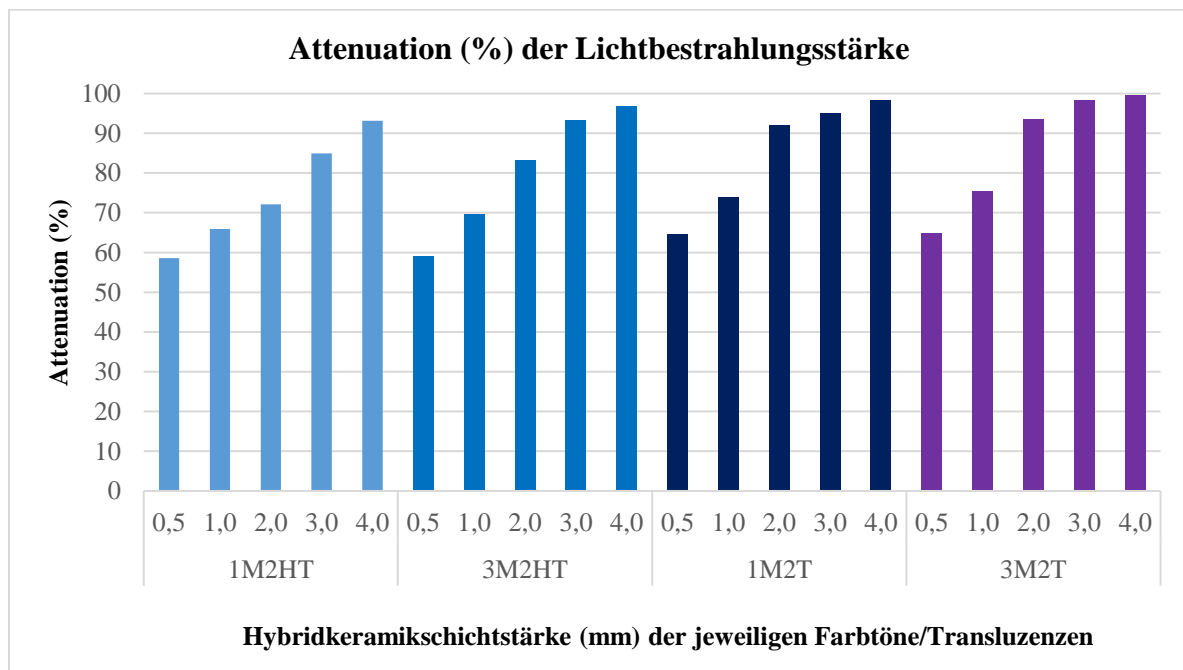


Abbildung 5.1.3) Attenuation (%) der Lichtbestrahlungsstärke (mW/cm^2) hervorgerufen durch die verschiedenen Keramikparameter relativ zu den Werten der jeweiligen positiven Kontrollgruppen.

Um herauszufinden, ob Absorption oder Lichtstreuung einen größeren Beitrag zur Attenuation der Bestrahlungsstärke leisten, wurden Extinktionskoeffizienten mit dem Lambert-Beersche Gesetz (Formel 5) errechnet. In der Theorie müsste der Extinktionskoeffizient bei reiner Absorption für alle Schichtstärken eines Farbtönen identisch sein.

$$E = \log_{10}(I_0/I_1) = \varepsilon \times c \times d \quad \text{(Formel 5)}$$

E: Extinktion/Absorbanz

I_1 : Intensität des transmittierten Lichts

I_0 : Intensität des einfallenden Lichts

c: Konzentration der absorbierenden Substanz in der Flüssigkeit (hier als 1 angenommen)

ε : Extinktionskoeffizient (wird gesucht)

d: Schichtdicke des durchstrahlten Prüfkörpers (unabhängige Variable)

Tabelle 5.1.2) Extinktionskoeffizienten ($\text{m}^2\text{mol}^{-1}$) der verschiedenen Kombinationen aus Schichtstärken und Farbton/Transluzenz der untersuchten Hybridkeramik.

Farbton/ Transluzenz	Schichtstärke (mm)				
	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
1M2 HT	35,4	18,2	9,3	6,4	4,9
3M2 HT	35,4	18,4	9,6	6,6	5,0
1M2 T	36,2	18,7	9,8	6,6	5,0
3M2 T	36,2	18,8	9,9	6,6	5,0

Für jede Schichtstärke konnten unterschiedliche Extinktionskoeffizienten berechnet werden, während die Koeffizienten bei gegebener Schichtstärke nahezu unabhängig von der Variable Farbton/Transluzenz sind (Tabelle 5.1.2). Dies ist ein Hinweis darauf, dass nicht die Absorption, sondern vor allem die Streuung für die Lichtschwächung verantwortlich ist.

5.2. Vickershärte

Die Vickershärte Messwerte nehmen bei zunehmendem Abstand der Polymerisationslampe in der Kontrollgruppe (Abbildung 5.2.1) und mit zunehmender Schichtstärke der Hybridkeramikproben in jedem gegebenen Farbton (Abbildung 5.2.2) ab. Für jede Farbe/Transluzenz-Untergruppe besteht zu jedem Zeitpunkt eine umgekehrte Beziehung zwischen Schichtstärke und Mikrohärtigkeit. Jedoch nehmen im Laufe der Zeit die Vickershärte Messwerte bis zum Messzeitpunkt t_3 (14 Tage nach Fotopolymerisation) zu (Abbildungen 5.2.1 und 5.2.2).

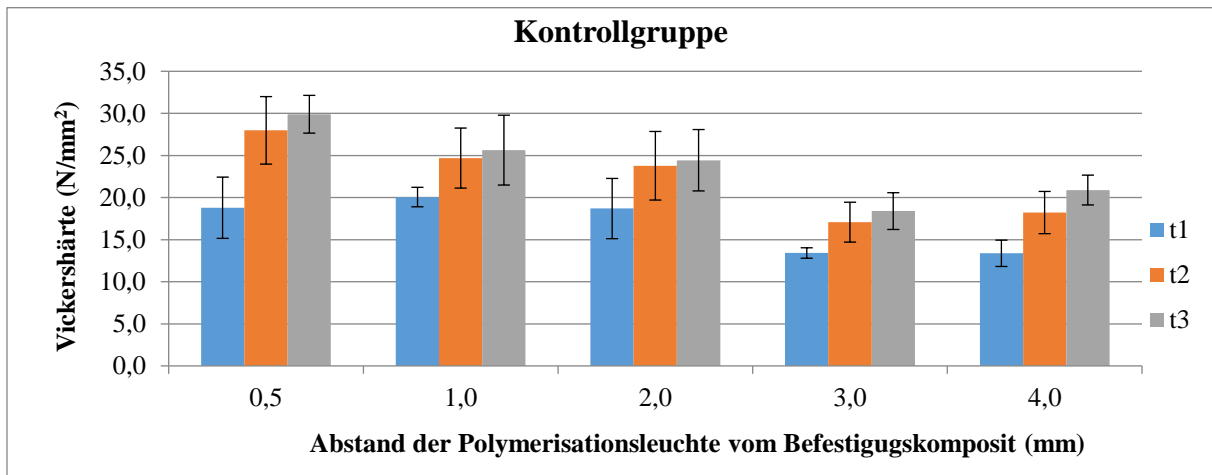


Abbildung 5.2.1) Vickershärte als $\mu \pm \sigma$ des Befestigungskomposits in der Kontrollgruppe bei steigender Schichtstärke zu den verschiedenen Messpunkten.

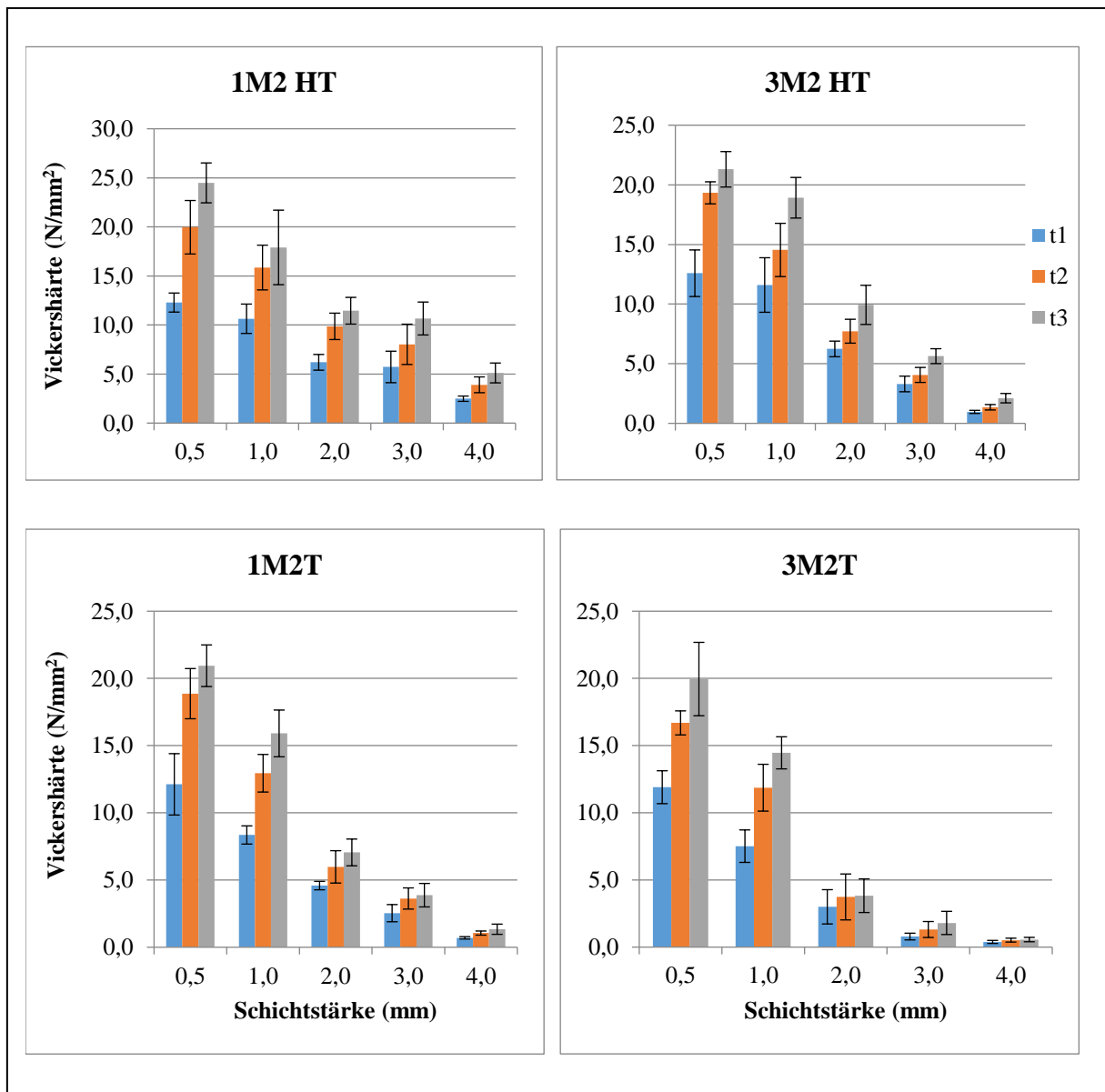


Abbildung 5.2.2) Vickershärte als $\mu \pm \sigma$ des Befestigungskomposits für die untersuchten Restaurationsfarbtöne bei steigender Schichtstärke zu den verschiedenen Messpunkten.

Ergebnisse

Insgesamt hatten die Variablen Zeit, Farbton/Transluzenz und Schichtstärke jeweils einen signifikanten Einfluss auf die Vickershärte Messwerte ($p < 0,001$). Im Laufe der Zeit ($t_1 - t_3$) nimmt die Vickershärte zu. Es gibt jedoch keinen statistisch signifikanten Anstieg der Vickershärte in den 3,0 mm und 4,0 mm Untergruppen jedes Farbtons mit der Ausnahme von 1M2 HT bei einer Schichtstärke von 3,0 mm (Tabellen 5.2.1 – 5.2.3). Nach 14 Tagen (t_3) werden die Vickershärte-Messwerte von Schichtstärken $\geq 0,5$ mm und allen Farbtonen/Transluzenzen signifikant beeinflusst (Tabelle 5.2.3). Bei Schichtstärken $> 2,0$ mm war die Rangfolge der Vickershärte-Werte analog zu der Lichtbestrahlungsstärke für die verschiedenen Farbtonen: Kontrolle $>$ 1M2HT $>$ 3M2HT $>$ 1M2T $>$ 3M2T.

Tabelle 5.2.1 - Vickershärte (N/mm²) unmittelbar nach der Fotopolymerisation (t1).

Farbton/ Transluzenz	Schichtstärke (mm)				
	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
Kontrolle	18,8 (3,6) ^{aAX}	20,1 (1,2) ^{aAX}	18,7 (3,6) ^{aAX}	13,4 (0,6) ^{aBX}	13,4 (1,6) ^{aBX}
1M2 HT	12,3 (1,0) ^{bAX}	10,6 (1,5) ^{bAX}	6,2 (0,8) ^{bBX}	5,7 (1,6) ^{bBCX}	2,5 (0,3) ^{bCX}
3M2 HT	12,6 (1,9) ^{bAX}	11,6 (2,3) ^{bAX}	6,2 (0,7) ^{bBX}	3,3 (0,7) ^{bcBCX}	1,0 (0,1) ^{bCX}
1M2 T	12,1 (2,3) ^{bAX}	8,4 (0,7) ^{bBX}	4,6 (0,3) ^{bcCX}	2,5 (0,6) ^{cCDX}	0,7 (0,1) ^{bDX}
3M2 T	11,9 (1,2) ^{bAX}	7,5 (1,2) ^{bBX}	3,0 (1,3) ^{cCX}	0,8 (0,3) ^{cCX}	0,4 (0,1) ^{bCX}

Werte sind als arithmetisches Mittel (Standardabweichung) angegeben. Homogene Untergruppen wurden mit dem Bonferroni Post-hoc-Test nach dreifaktorieller-ANOVA berechnet und tragen identische Buchstaben. Innerhalb einer Spalte sind die Mittelwerte mit unterschiedlichen Kleinbuchstaben statistisch verschieden ($p \leq 0,001$). Innerhalb einer Zeile trifft dies auf Großbuchstaben zu ($p \leq 0,001$). Tabellenübergreifend (5.2.1-5.2.3) sind Messwerte mit verschiedenen X, Y, Z für jede Farbton-Schichtstärke Kombination statistisch verschieden ($p \leq 0,001$). Bei den paarweisen Vergleichen wurden die p-Werte für multiples Testen mit der Bonferroni-Korrektur korrigiert.

Ergebnisse

Tabelle 5.2.2 - Vickershärte (N/mm²) 24 h nach der Fotopolymerisation (t₂).

Farbton/ Transluzenz	Schichtstärke (mm)				
	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
Kontrolle	28,0 (4,0) ^{aAY}	24,7 (3,6) ^{aBY}	23,8 (4,1) ^{aBY}	17,1 (2,4) ^{aCXY}	18,2 (2,5) ^{aCY}
1M2 HT	20,0 (2,7) ^{bAY}	15,9 (2,3) ^{bBY}	9,9 (1,3) ^{bCY}	8,0 (2,1) ^{bCXY}	3,9 (0,8) ^{bDX}
3M2 HT	19,3 (0,92) ^{bAY}	14,5 (2,2) ^{bcBX}	7,7 (1,0) ^{bcCXY}	4,1 (0,6) ^{cDX}	1,3 (0,2) ^{bcDX}
1M2 T	18,9 (1,9) ^{bAY}	12,9 (1,4) ^{bcBY}	7,1 (1,0) ^{cdCX}	3,9 (0,87) ^{cCDX}	1,1 (0,2) ^{bcDX}
3M2 T	16,7 (0,9) ^{bAY}	11,9 (1,7) ^{cBY}	3,7 (1,7) ^{dCX}	1,3 (0,6) ^{cCX}	0,5 (0,1) ^{cCX}

Tabelle 5.2.3 - Vickershärte (N/mm²) 14 d nach Fotopolymerisation (t₃).

Farbton/ Transluzenz	Schichtstärke (mm)				
	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
Kontrolle	29,9 (2,2) ^{aAY}	25,6 (4,1) ^{aBY}	24,4 (3,6) ^{aBY}	18,4 (2,2) ^{aCY}	20,9 (1,8) ^{aCY}
1M2 HT	24,5 (2,0) ^{bAZ}	17,9 (3,8) ^{bcBY}	11,5 (1,4) ^{bcCY}	10,7 (1,7) ^{bBCY}	5,1 (1,0) ^{bDX}
3M2 HT	21,3 (1,5) ^{cAY}	18,9 (1,7) ^{bAY}	9,9 (1,6) ^{bBY}	5,6 (0,6) ^{dCX}	2,1 (0,4) ^{cDX}
1M2 T	20,9 (1,5) ^{cAY}	15,9 (1,7) ^{cdBY}	7,1 (1,0) ^{cCX}	3,9 (0,9) ^{cdDX}	1,3 (0,4) ^{cDX}
3M2 T	20,0 (2,7) ^{cAZ}	14,5 (1,2) ^{dBY}	3,8 (1,3) ^{dCX}	1,8 (0,9) ^{cdDX}	0,6 (0,2) ^{cDX}

5.3 Umwandlungsrate

Abbildung 5.3.1 zeigt repräsentative FT-IR Spektren des Farbtons 1M2 HT, die zur Berechnung der Umwandlungsrate genutzt wurden.

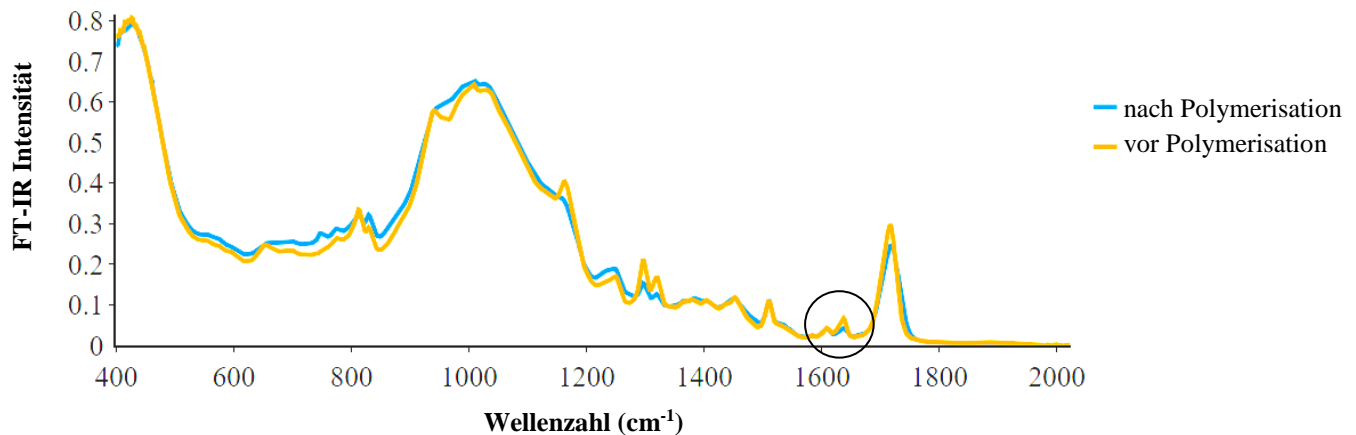


Abbildung 5.3.1) Ausschnitt von repräsentativen FT-IR-Spektren, die die Emissionsprofile vor und nach Fotopolymerisation des Befestigungskomposits durch 2,0 mm Schichtstärke der Hybridkeramik (1M2 HT) verglichen. Der Ausschnitt zeigt die beiden Gipfel bei 1637 cm⁻¹ und 1608 cm⁻¹.

In der Kontrollgruppe zeigt sich keine eindeutige Tendenz in den Messwerten der Umwandlungsrate bei zunehmendem Abstand der Polymerisationsleuchte (Abbildung 5.3.2). Für jede Farbton/Transluzenz-Untergruppe besteht jedoch zu jedem Zeitpunkt eine umgekehrte Beziehung zwischen Schichtstärke und der gemessenen Umwandlungsrate (Abbildung 5.3.3). Die Umwandlungsrate nimmt zudem im Laufe der Zeit tendenziell zu (Abbildungen 5.3.2 & 5.3.3).

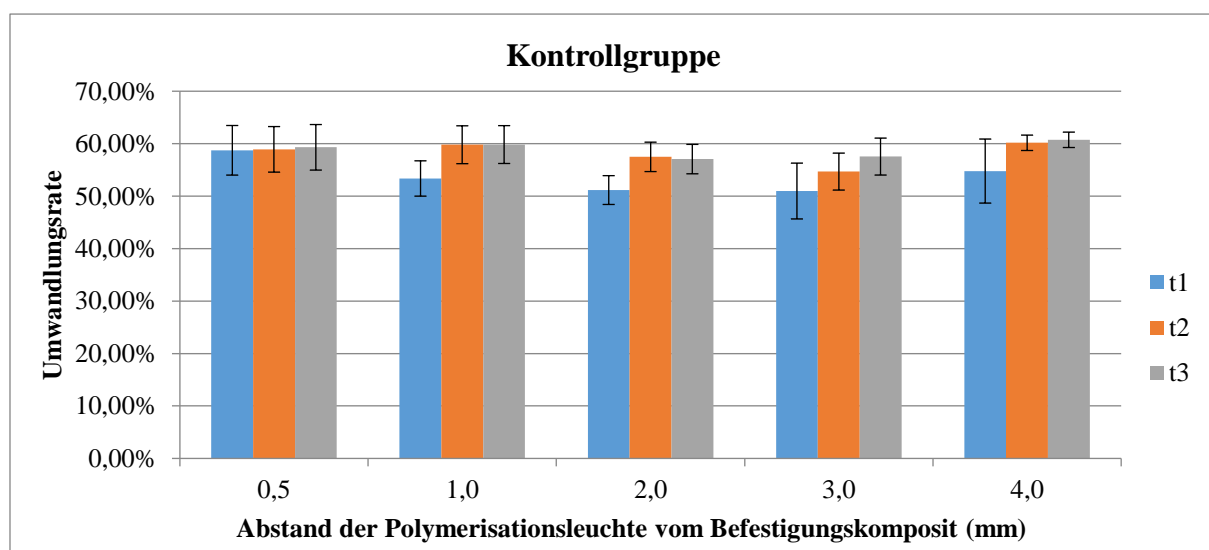


Abbildung 5.3.2) Umwandlungsrate des Befestigungskomposits in der Kontrollgruppe als $\mu \pm \sigma$ bei steigender Schichtstärke zu den verschiedenen Messzeitpunkten.

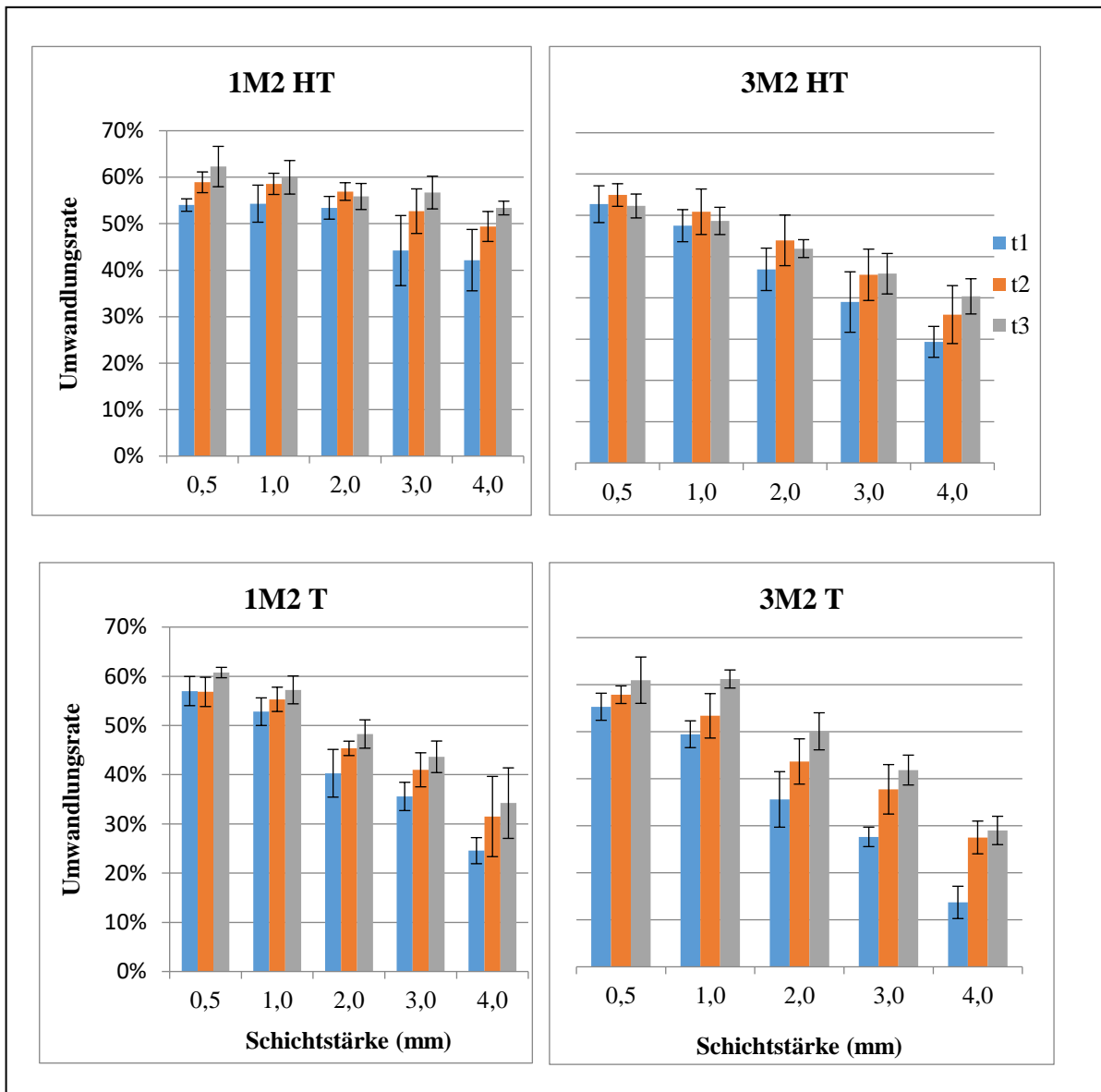


Abbildung 5.3.3) Umwandlungsrate (%) des Befestigungskomposits für die untersuchten Restaurationsfarbtöne als $\mu \pm \sigma$ bei steigender Schichtstärke zu den verschiedenen Messpunkten.

Insgesamt hatten die Variablen Zeit, Farbton/Transluzenz und Schichtstärke jeweils einen signifikanten Einfluss auf die Umwandlungsrate des Befestigungskomposits ($p < 0,001$). Der Anstieg der Umwandlungsrate als Funktion der Zeit ist nur bei größeren Schichtstärken und in Abhängigkeit von des Farbtons signifikant (4 mm für 3M2 HT, ≥ 3 mm für 1M2 HT mit der Ausnahme 0,5 mm, ≥ 2 mm für 1M2 T und ≥ 1 mm für 3M2 T) (Tabellen 5.3.1 & 5.3.2). Darüber hinaus gibt es keinen statistisch signifikanten Unterschied in der Umwandlungsrate nach einem Tag (t2) und 14 Tagen (t3) in allen Farbtongruppen (Tabelle 5.3.2 & 5.3.3).

Ergebnisse

Schichtstärken $\geq 2,0$ mm führten zu signifikant niedrigeren Werten der Umwandlungsrate für jeden Farbton/Transluzenz (mit Ausnahme von 1M2 HT) ($p \leq 0,001$). Erst ab einer Schichtstärke von 2,0 mm hat der Farbton einen signifikanten Einfluss auf die Umwandlungsrate nach 14 Tagen (Tabelle 5.3.3). Bei 3,0 mm und 4,0 mm zeigte nur die hochtransluzente Version von 1M2 keinen signifikanten Unterschied zur Kontrollgruppe. Dennoch hatte 3M2 HT signifikant höhere Umwandlungsraten als die opaken Farbtöne (1M2 T; 3M2 T). Bei Schichtstärken > 2 mm war die Rangfolge der Umwandlungsrate für die verschiedenen Farbtöne: Kontrolle $>$ 1M2 HT $>$ 3M2 HT $>$ 1M2 T $>$ 3M2 T.

Tabelle 5.3.1 - Umwandlungsrate (%) unmittelbar nach Fotopolymerisation (t1).

Farbton/ Transluzenz	Schichtstärke (mm)					Korrigierter p-Wert
	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	
Kontrolle	58,7 (4,7) ^{AabX}	53,3 (3,4) ^{AaX}	51,1 (2,8) ^{AaX}	51,0 (5,3) ^{AaX}	54,8 (6,1) ^{AaX}	$> 0,114$
1M2 HT	54,02 (1,3) ^{AbX}	54,3 (4,0) ^{AaX}	53,4 (2,4) ^{AaX}	44,2 (7,5) ^{BabX}	42,2 (6,6) ^{BbX}	$< 0,017$
3M2 HT	62,7 (4,5) ^{AaX}	57,5 (3,9) ^{AaX}	46,9 (5,1) ^{BabX}	39,0 (7,3) ^{BbcX}	29,3 (3,8) ^{CcX}	$< 0,011$
1M2 T	57,0 (3,0) ^{AabX}	52,8 (2,8) ^{AaX}	40,3 (4,9) ^{BbcX}	35,6 (2,9) ^{BcdX}	24,6 (2,7) ^{CcX}	$< 0,003$
3M2 T	55,3 (2,9) ^{AabX}	49,5 (2,9) ^{AaX}	35,6 (5,9) ^{BcX}	27,6 (2,1) ^{BdX}	13,7 (3,4) ^{CdX}	$< 0,001$
Korrigierter p-Wert	0,26	$\geq 0,9$	$< 0,01$	$< 0,05$	0,003	

Werte sind als arithmetisches Mittel (Standardabweichung) angegeben. Homogene Untergruppen wurden mit dem Bonferroni Post-hoc-Test nach dreifaktorieller ANOVA berechnet und tragen identische Buchstaben. Innerhalb einer Spalte sind die Mittelwerte mit unterschiedlichen Kleinbuchstaben statistisch verschieden. Innerhalb einer Zeile trifft dies auf Großbuchstaben zu. Tabellenübergreifend (5.3.1-5.3.3) unterscheiden sich Messwerte mit verschiedenen X, Y, Z für jede Farbton-Schichtstärke Kombination ($p \leq 0,001$). Bei den paarweisen Vergleichen wurden die p-Werte für multiples Testen mit der Bonferroni-Korrektur korrigiert.

Diskussion

Tabelle 5.3.2 - Umwandlungsrate (%) 24 h nach Fotopolymerisation (t2).

Farbton/ Transluzenz	Schichtstärke (mm)					Korr. p-Wert
	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	
Kontrolle	58,9 (4,3) ^{AaX}	59,8 (3,6) ^{AaX}	57,5 (2,8) ^{AaX}	54,7 (3,5) ^{AaX}	60,2 (1,5) ^{AaX}	> 0,6
1M2 HT	58,9 (2,3) ^{AaXY}	58,6 (2,3) ^{AaX}	56,9 (1,9) ^{ABaX}	52,7 (4,8) ^{ABabY}	49,4 (3,2) ^{BbXY}	0,014
3M2 HT	64,9 (2,7) ^{AaX}	60,9 (5,5) ^{ABaX}	53,9 (6,1) ^{BCaX}	45,6 (6,2) ^{CbX}	35,9 (7,0) ^{DcXY}	< 0,01
1M2 T	56,8 (3,0) ^{AaX}	55,3 (2,5) ^{AaX}	45,4 (1,5) ^{BbXY}	41,0 (3,5) ^{BCbXY}	31,5 (8,2) ^{CcY}	< 0,01
3M2 T	57,9 (1,9) ^{AaX}	53,4 (4,7) ^{AaXY}	43,7 (4,8) ^{BbY}	37,8 (5,3) ^{BbXY}	27,51 (3,5) ^{CcXY}	< 0,01
Korrigierter p-Wert	≥ 0,074	≥ 0,318	≥ 0,040	≤ 0,021	< 0,01	

Tabelle 5.3.3 - Umwandlungsrate (%) 14 Tage nach Fotopolymerisation (t3).

Farbe/ Transluzenz	Schichtstärke (mm)					Korr. p-Wert
	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	
Kontrolle	59,3 (5,1) ^{AaX}	59,8 (4,0) ^{AaX}	57,1 (3,4) ^{AaX}	57,6 (3,7) ^{AaX}	60,7 (3,5) ^{AaX}	0,8
1M2 HT	62,3 (2,9) ^{AaY}	60,0 (3,3) ^{AaX}	55,9 (2,2) ^{AabX}	56,7 (4,9) ^{AaY}	53,4 (4,3) ^{AaY}	0,05
3M2 HT	62,3 (2,6) ^{AaX}	58,6 (4,6) ^{ABaX}	51,9 (5,2) ^{BCabX}	45,9 (6,7) ^{CDbX}	40,4 (5,1) ^{DbY}	≤ 0,001
1M2 T	60,8 (1,1) ^{AaX}	57,2 (2,8) ^{ABaX}	48,3 (2,9) ^{BCbY}	43,6 (3,2) ^{CbY}	34,2 (7,2) ^{DbcY}	≤ 0,001
3M2 T	61,0 (4,9) ^{AaX}	61,2 (1,9) ^{AaY}	50,1 (3,9) ^{BabY}	41,8 (3,2) ^{BbY}	29,0 (3,0) ^{CcY}	≤ 0,001
Korrigierter p-Wert	0,8	0,7	0,01	≤ 0,001	≤ 0,001	

6. Diskussion

Die drei Nullhypothesen wurden abgelehnt. Die Variablen Schichtstärke, Farbton/Transluzenz und Zeit nach Fotopolymerisation hatten jeweils einen signifikanten Einfluss auf die Lichtbestrahlungsstärke, die Vickershärte und die Umwandlungsrate ($p < 0,001$).

6.1 Einfallende Lichtbestrahlungsstärke

Die Reduktion der Lichtbestrahlungsstärke durch die getestete Hybridkeramik ist vergleichbar mit der Reduktion der Lichtbestrahlungsstärke durch Silikatkeramiken. Faria et al. testeten die Lichtbestrahlungsstärke beim Durchleuchten von Lithium-Disilikat-Keramiken bei Verwendung der gleichen Polymerisationslampe (Faria-E-Silva and Pfeifer 2017). Bei einer Schichtstärke von 2 mm wurde die Lichtbestrahlungsstärke um 82,3% reduziert, was dem in dieser Studie gemessenen Bereich von 72,2 – 93,0 % (3M2T–1M2HT) nahekommt. Die gemessene Lichtbestrahlungsstärke bei Fotopolymerisation durch Zirkoniumdioxid führt bis zu einer Schichtstärke von 3,0 mm zu niedrigeren Lichtbestrahlungsstärken (Borges, Agarwal et al. 2008, Ilie and Stawarczyk 2015). Wenn man die Zusammensetzung der getesteten Hybridkeramik mit der von Oxidkeramiken vergleicht, wird der Unterschied auch verständlich. Hauptbestandteil der Hybridkeramik ist die anorganische, amorphe Polymerphase (Ramos Nde, Campos et al. 2016), während Zirkoniumdioxid hauptsächlich aus einer polykristallinen Phase besteht. Diese Phase führt durch ausgeprägte Lichtstreuung an den Korngrenzen der polykristallinen Anteile zu einer reduzierten Transluzenz, die für Oxidkeramiken charakteristisch ist. Eine geringere Transluzenz verringert schließlich die auf das Komposit einfallende Lichtbestrahlungsstärke. Die Lichtstreuung durch die Opazität des Prüfkörpers war für die Attenuation verantwortlich. In der Einleitung geäußerte Bedenken, dass die unterschiedlichen Brechungsindizes, porösen Keramikbestandteile sowie die Polymerphase (aus UDMA und TEGDMA) selbst die Streuzentren erhöhen, das Licht stark reflektieren und die Lichtbestrahlungsstärke stärker als bei Glaskeramiken beeinträchtigen könnten, erwiesen sich als unbegründet.

6.2 Vickershärte und Umwandlungsrate

Die Daten bestätigen die Ergebnisse anderer Studien, die eine Abnahme der Mikrohärtewerte mit zunehmender Schichtstärke zeigen (El-Mowafy and Rubo 2000, Meng, Yoshida et al. 2006, Soares, da Silva et al. 2006, Kilinc, Antonson et al. 2011, Cho, Lopez et al. 2015). Im

Allgemeines ist die Variable Schichtstärke wichtiger als der Farbton der Restauration (Hickel 1992, Kilinc, Antonson et al. 2011, Ozturk, Bolay et al. 2015), was durch diese Studie ebenfalls bestätigt wurde. Auch eine Verbesserung der Mikrohärtigkeit nach der Fotopolymerisation durch Lagerung (Tabelle 5.2.3) steht im Einklang mit den Ergebnissen anderer Studien (Borges, Agarwal et al. 2008). In dieser Untersuchung war ebenfalls nach dem zweiten Messzeitpunkt die Endhärtigkeit (bis auf wenige Ausnahmen) erreicht. Es ist allgemein bekannt, dass Komposite nach der Fotopolymerisation in einem Zeitraum von 24 h eine Nachhärtigkeit zeigen (Hellwig 2018). Nach 14 Tagen gab es in dieser Studie nur noch graduelle Verbesserungen – womöglich aufgrund von Kettenumlagerungen bedingt durch „Annealing“ (de Gee, Pallav et al. 1990). Diese fallen höher aus, wenn die Proben warm im Inkubator gelagert werden und dadurch nachvergütet. Bei der Polymerisation werden Spannungen durch Überschreiten des Gelpunkts erzeugt. Durch viskoelastische Umlagerung können die Molekülketten im Laufe der Zeit eine neue, spannungsärmere Konformation finden. Dadurch kann es sein, dass sie zufällig einen neuen Reaktionspartner finden und sich somit die Zahl der Doppelbindungen reduziert. Wenn anfangs mehr nicht-konvertierte Doppelbindungen vorhanden sind, sind die Änderungen durch „Annealing“ ausgeprägter. Bei einer Schichtstärke von 4,0 mm gab es z.B. eine deutliche Steigerung der Umwandlungsrate von 13,7 auf 29,0 % für den (dunkelsten) Farbton 3M2 T, während in der Kontrollgruppe nur eine leichte Steigerung von 54,8 auf 60,7 % zu sehen war (Tabelle 5.3.1–5.3.3)

Während es eine signifikante Zunahme bei geringeren Schichtstärken und allen Kontrollgruppen gibt, zeigt sich keine signifikante Zunahme der Mikrohärtigkeit bei höheren Schichtstärken (> 2,0 mm). Dies könnte man so interpretieren, dass die Komponente der chemischen Aushärtung nicht funktioniert, wenn sie am meisten benötigt wird. Eine mögliche Erklärung dafür berücksichtigt den Gelpunkt des Komposits. Sobald sich ein Gelpunkt gebildet hat sind die chemischen Initiatoren „eingemauert“; die mangelnde Mobilität der Doppelbindungen führt dazu, dass es nicht zu einer weiteren Polymerisation kommt.

Jedoch sollte man die Aussagekraft der Vickershärtigkeit bei Kompositen nicht überbewerten, schließlich wurde das Messverfahren für duktile Prüfkörper entwickelt. Obwohl eine Vielzahl an Studien das Vickershärtigkeit Messverfahren für Komposite verwendet haben (Hofmann, Papsthart et al. 2001, Soares, da Silva et al. 2006, Ilie and Simon 2012, Shiomuki, Minami et al. 2013, Ozturk, Bolay et al. 2014, Lopes Cde, Rodrigues et al. 2015, Ozturk, Bolay et al. 2015, Scotti, Comba et al. 2016, Ilie 2017) und es daher auch in dieser Dissertation

ausgewählt wurde, würden sich andere Messverfahren besser eignen. Wie in der Einleitung bemerkt, haben Komposite viskoelastische Eigenschaften. Die Vickershärte misst die plastische bzw. viskose Deformation, also nur den irreversiblen Anteil.

Die Messwerte der Umwandlungsrate (Tabellen 5.3.1–5.3.3) zeigen signifikante Unterschiede bei höheren Schichtstärken, was scheinbar im Widerspruch zu den Ergebnissen der Mikrohärtetechnik steht. Dies stellt neben den oben erwähnten methodischen Einschränkungen die generelle Eignung der Vickershärte zur Beurteilung der chemischen Aushärtungsleistung in Frage. Jedoch ist auch die Ermittlung der Umsatzrate mittels FTIR-Spektrometrie nicht fehlerfrei und lässt sich nicht 1:1 auf die mechanischen Eigenschaften des Befestigungskomposits übertragen. Der Vergleich ist nur innerhalb eines Materials möglich, zudem kann durch Sättigung der Doppelbindungen mit kleinen Monomerbestandteilen die Umsatzraten künstlich erhöht werden.

Eine weitere mögliche Erklärung für die Divergenz zwischen Mikrohärtetechnik und Konversionsgrad hat Ferracane 1985 gegeben. Er mutmaßte, dass die Vernetzungsdichte nicht gleich der Gesamtumwandlung des Polymers ist (Ferracane 1985). Da es keinen statistisch signifikanten Unterschied beim Konversionsgrad zwischen 24 h (t_2) und 14 Tagen (t_3) gibt (Tabellen 5.3.2 & 5.3.3), kann man schlussfolgern, dass die chemische Aushärtung den Umwandlungsgrad nach 24 h (t_2) nicht signifikant erhöht. Analog zu den Vickershärte Messwerten ist eine mögliche Erklärung, dass der Gelpunkt bereits erreicht ist und nur noch eine graduelle Verbesserung des Konversionsgrads durch Umlagerung erfolgt, da keine freie Beweglichkeit mehr vorhanden ist. Die Diskrepanzen implizieren, dass die Vickershärte Messwerte den negativen Effekt der verringerten Lichtbestrahlungsstärke auf den Polymerisationsgrad überbewerten. Entweder sollte eine Lastanpassung in Betracht gezogen werden oder ein geeigneteres Härteverfahren (z.B. Universalhärte) angewandt werden.

Das Universalhärtemessverfahren ist unabhängig von der elastischen Rückstellung des Materials. Zudem können die subjektiven Einflüsse beim Messen der Diagonalen oder der willkürlichen Wahl der Last durch das Universalhärtemessverfahren weitestgehend eliminiert werden, da es nur über die Eindringtiefe definiert ist. Wie der Name suggeriert ist es für sämtliche Werkstoffe gültig und erlaubt auch einen Vergleich zwischen spröden und elastischen Werkstoffen (Ilie 2004). Auch Methoden der Thermischen Analyse (TA), wie z.B. die dynamisch mechanische Analyse (DMA), würden die viskoelastischen Eigenschaften berücksichtigen. Man könnte anhand von Speicher- und Verlustmodul und dem daraus

errechneten Dämpfungsfaktor ($\tan \delta$) die viskoelastischen Eigenschaften quantifizieren und auf die Umsatzrate bzw. den Restmonomergehalt des Komposits rückschließen (Fleischmann 2010).

6.4 Dualer Aushärtungsmodus und maximale Schichtstärke der Hybridkeramik

Die chemische Aushärtungsleistung des Vorläufers des getesteten Befestigungskomposits (Nexus 2), welches ein konventionellen BPO- und Amin-Initiatorsystem hatte, war umstritten. Während einige Autoren argumentierten, es biete keine signifikante Kompensation (Meng, Yoshida et al. 2006), argumentierten andere, es gebe eine ausreichende Kompensation für die reduzierte Bestrahlungsstärke (Hofmann, Papsthart et al. 2001). Die neue Generation scheint dies bis zu Schichtstärken von 2,0 mm oder höher zu erreichen, wenn hohe Transluzenzen verwendet werden. Die Umwandlungsrate des Farbtons 1M2 nach 14 Tagen unterschied sich bei allen getesteten Schichtstärken nicht von der Kontrollgruppe. Dies könnte man zumindest teilweise auf die chemische Aushärtungsleistung zurückführen oder darauf, dass genügend Initiator vorhanden ist, um auch mit unzureichendem Lichtangebot eine ausreichende Polymerisation zu ermöglichen (Tabellen 5.3.1 – 5.3.3). Selbst die hochtransluzente (HT) Version der Farbtons 3M2 wies bei höheren Schichtstärken (3,0 mm und 4,0 mm) signifikant höhere Umwandlungsraten auf als die normale Version (T) ($p < 0,001$). Mit 46 % bzw. 40 % liegt sie deutlich unter dem maximalen Wert. Im Allgemeinen liegt er bei etwa 60 % (De Souza, Braga et al. 2015), was mit den Ergebnissen der Kontrollgruppen übereinstimmt (59–62 % bei t_3 , Tabelle 5.3.3).

Die aus den Ergebnissen anderer Studien abgeleiteten Empfehlungen bezüglich der maximalen Schichtstärke von Glaskeramiken unterscheiden sich erheblich. Während Kilnic et al. bei Schichtstärken von 3,0 mm keine signifikanten Unterschiede feststellen konnten (Kilinc, Antonson et al. 2011), sind andere bei einer Spanne der Schichtstärke von 1,4 mm (Pazin, Moraes et al. 2008, Cho, Lopez et al. 2015) bis 1,0 mm (Runnacles, Correr et al. 2014, Martins, Vasques et al. 2018) zurückhaltender in ihrer Einschätzung. Beim Vergleich verschiedener Befestigungskomposite muss man jedoch vorsichtig sein. Die Werte der Vickershärte sind nicht ausreichend, da die Zusammensetzung der Komposite variiert. Selbst die Mikrohärtewerte von rein licht- und dualhärtenden Befestigungskompositen der gleichen Produktlinie unterscheiden sich aufgrund des unterschiedlichen Füllergehalts stark voneinander (Cho, Lopez et al. 2015). Auch anhand der Umsatzraten unterschiedlicher

Komposite lässt sich nicht auf die mechanischen Eigenschaften schließen, da Matrixmonomer voneinander abweichen (Kunzelmann 2008).

Zudem kann man bezweifeln, ob die chemische Aushärtung derart gemessen werden kann. Wenn Fotoinitiatoren und chemischen Initiatoren gemischt werden, ergeben sich folgende Möglichkeiten: wird nach dem Mischen der beiden Komponenten lange mit der Lichtzufuhr gewartet, kann die chemische Komponente die Aushärtung dominieren. Dann wird durch die Belichtung bloß der Fotoinitiator zerstört. Wenn man sehr kurz nach dem Mischen belichtet, dann bildet sich das Polymernetzwerk durch die Fotopolymerisation aus. Sobald der Gelpunkt überschritten ist, können sich die Monomere nicht mehr bewegen. Dann ist es irrelevant, ob chemischer Initiator vorhanden ist oder nicht. Der Umwandlungsgrad wird nicht größer – die chemischen Initiatorbestandteile können sogar zu einer Schwächung des Polymernetzwerkes führen. Wie eingangs in der Literaturübersicht besprochen bringen die chemischen Initiatoren nur dann einen Vorteil, wenn sich durch Lichtpolymerisation noch kein Gelpunkt einstellt. In welcher Konstellation bzw. ob dies in der Untersuchung der Fall war ist spekulativer Natur.

Die alleinige chemische Härtung des dualen Befestigungskomposits ist aufgrund des geringen Anteils der Initiatoren nicht zu erwarten. Diese Annahme wurde durch ein einfaches Experiment verifiziert, das im Anschluss an die Messreihen durchgeführt wurde: Eine weitere Kontrollgruppe, bei der das Befestigungskomposit dunkel im Inkubator gelagert wurde ($37\text{ }^{\circ}\text{C}$), zeigte initial keine messbare Mikrohärtung und nach 14 Tagen eine Vickershärtung von $0,1 \pm 0,02\text{ N/mm}^2$ bzw. eine Umwandlungsrate von $12,0 \pm 1,3\%$. Dies ist ein Indiz dafür, dass die chemische Härtung bei dualen Befestigungskompositen nicht ausreicht um das Komposit hinreichend zu polymerisieren. Inokoshi et al. konnten ebenfalls bei drei weiteren, kommerziell erhältlichen dual-härtenden Befestigungskompositen eine signifikant schlechtere Polymerisationsleistung der rein chemischen Aushärtung aufzeigen (Inokoshi, Nozaki et al. 2021).

Daher könnte man indirekte Restaurationen mit vergleichbaren optischen Eigenschaften bei Schichtstärken bis 2,0 mm direkt mit rein lighthärtenden Kompositen befestigen. Zur Viskositätsreduktion könnte man diese in einem Ofen erwärmen. Bei Veneers wird dies mit erwärmten klassischen dünnfließenden Füllungskompositen praktiziert (Almeida, Schmitt et al. 2015, Tomaselli, Oliveira et al. 2019). Die Arbeitsgruppe um Krejci setzt auch Inlays und Teilkronen rein lighthärtend u.a. mit konventionellen Kompositen ein (Bortolotto, Guillaume et al. 2013). Für Restaurationen mit Schichtstärken von mehr als 2,0 mm sind auch Bulk-Fill

Materialien vorstellbar, bei denen kein signifikanter Unterschied im Polymerisationsgrad zwischen geringer und hoher Lichtbestrahlungsstärke besteht (Bin Nooh, Nahedh et al. 2020). Alternativ könnte man für indirekte Restaurationen mit größeren Schichtstärken rein chemisch härtende Systeme verwenden. Jedoch fallen die Nachteile wie fehlende Behandler-gesteuerte Polymerisation (wie bei lighthärtenden Systemen) und Blasen bzw. Fehlerstellen durch inhomogene Mischung ins Gewicht. Dies erklärt auch warum sich dualhärtende Befestigungskomposite im klinischen Alltag durchgesetzt haben. In bestimmten Grenzsituationen können sie durch den chemischen Initiator von Vorteil sein.

6.5 Methodenkritik

Der Versuchsaufbau hatte gewisse Einschränkungen. Während in älteren Studien dentale Spektrometer verwendet wurden, kam in dieser Studie ein Spektroradiometer im Labormaßstab (USR-45DA) zum Einsatz. Auch dieses genauere Messgerät hat einige Nachteile. Aufgrund seiner relativ kleinen Blende misst der Sensor nicht die gesamte Lichtemission der Polymerisationslampe. Die Verwendung einer Ulbricht-Kugel wäre genauer gewesen. Die Umwandlungsrate und die Mikrohärtewerte wurden mit unterschiedlichen Prüfkörpern gemessen. Idealerweise hätten dieselben Proben gleichzeitig gemessen werden sollen, was physikalisch jedoch unmöglich ist. Dennoch wurden die Aushärtungsbedingungen standardisiert, was dazu führte, dass im Mittel in jeder Versuchsgruppe die gleiche übertragene Lichtbestrahlungsstärke das Befestigungskomposit erreichte. Die ABS-Filamente der 3D gedruckten Formen weisen einen Dentin-ähnlichen Farbton auf und simulieren die intraoralen Bedingungen. Der schwarze Boden im Versuchsaufbau spiegelt nicht die intraoralen Bedingungen wider, bei denen das pulpanahe Dentin die ankommenden Photonen zum Teil reflektieren würde.

Die Umwandlungsraten sind bei den Schichtstärken 0,5 und 1,0 mm mitunter größer als in der Kontrollgruppe – auch wenn dieser Unterschied statistisch nicht signifikant ist. Möglicherweise beeinflussen Fokuseffekt diese Beobachtung. Wenn die Lampe einen Fokus unter der Oberfläche des Komposits hat, wandert dieser mit zunehmender Keramikschichtstärke bzw. Abstand näher an die Oberfläche. Dadurch könnte die höhere Umsatzrate erklärt werden. Zudem kommt das Licht nicht gleichmäßig aus dem Lichtleiter – LED-Leuchten haben keinen homogenen Strahl. Daher könnte eine geringe Keramikschichtstärke bewirken, dass das Licht gestreut wird, wodurch das Licht in der Probenoberfläche gleichmäßiger verteilt wird und mehr Photonen oberflächennah mit den

Initiatormolekülen interagieren können. Die inhomogene Strahlform könnte also durch die Keramikschichten über die größere Zahl an Streuzentren ausgeglichen werden – die Keramik würde dann wie ein Diffusor wirken.

De Souza et al. mutmaßen, dass eine zu hohe Lichtbestrahlungsstärke zu einer Verringerung der Umwandlungsrate durch plötzliche Viskositätserhöhung und zu frühes Erreichen des Gelpunkts führe (De Souza, Braga et al. 2015). Um dies zu berücksichtigen, wurde eine LED-Polymerisationslampe der dritten Generation (VALO) im Standardmodus (1000 mW/cm^2) anstelle der hochintensiven Modi verwendet. Die Aushärtungszeit wurde auf 20 s festgelegt, da eine Erhöhung über diesen Punkt hinaus die Konversionswerte nicht verbessert (Martins et al. 2018). Die Polymerisationslampe bietet zwei Intensitätspeaks (es sind drei Farbchips verbaut) über ein für LED-Geräte relativ breites Spektrum (Abbildung 5.1.2), (Faria-E-Silva and Pfeifer 2017). Sie wurde ausgewählt, da der Hersteller den im Komposit verwendeten Fotoinitiator nicht angibt. Jedoch ist die Lichtemission aus dem Strahlenleiter oftmals inhomogen, was dazu führen kann, dass Umwandlungsrate und Mikrohärtung negativ beeinflusst werden (Price, Ferracane et al. 2015).

Die Schichtstärke des Komposits wurde auf 1,0 mm festgelegt. Dies ist um den Faktor 4 größer als der klinisch realistische Bereich von 0,25 mm (Sokolowski, Krasowski et al. 2021). Die Schichtstärke wurde jedoch überdimensioniert, damit die Kompositprobe dem Prüfkörper bei der Mikrohärtungsmessung und der Fixierung während der Messung mit dem ATR-Aufsatz des FT-IR Spektrometers standhält. Zudem wurde die der Keramik zugewandte, „okklusale“ Seite des Befestigungskomposits ausgewählt und gemessen. Sie ist unabhängig von der Schichtstärke der Klebefugenstärke. In der Literatur sind auch Linienhärteprofile beschrieben (Ilie 2004), wobei die Probe aufgeschnitten und senkrecht zur Oberfläche entlang einer Linie gemessen wird. Die der Polymerisationslampe abgewandten, „pulpalen“ Seite des Befestigungskomposits kann auch vermessen werden (McCabe and Carrick 1989, Hickel 1992). Bei geringer Polymerisation versagt die Klebung nämlich vor allem durch vollständiges adhäsives Versagen an der Grenzfläche zwischen Komposit und Dentin (Kanamori, Takahashi et al. 2019). Daher wäre es theoretisch von Vorteil die der Polymerisationslampe abgewandten Seite zu untersuchen. Zudem misst die ATR nur oberflächennah – dies beeinflusst das Ergebnis auch, da das eigentliche Reaktionsvolumen auf eine Fläche reduziert wird. Um die Messung der Umwandlungsrate mittels ATR und Vickershärtung vergleichbar zu machen, wurde dieser Versuchsaufbau gewählt. Bei FT-IR

Messungen mittels Transmissionsverfahren wären Härteprofile als Vergleich angebracht gewesen.

Der intraorale feuchte Zustand wird durch die trockene Lagerung der Proben nicht angemessen dargestellt. Klinisch sind jedoch zumindest die Restaurationsränder den intraoralen Bedingungen ausgesetzt. Daher könnte man die *in vitro* Methode unter Verwendung einer gesättigten Dampfatmosphäre ändern (Ilie 2017), z.B. in einem Hygrophor wie er klassischerweise für die Lagerung von Alginatabformungen angewandt wird. In der Mehrheit der Publikationen wird jedoch die Trockenlagerung bevorzugt, wodurch die Ergebnisse besser vergleichbar sind (Ferracane, Moser et al. 1985, Meng, Yoshida et al. 2006, Lee, Cha et al. 2011). Zudem hat die feuchte Lagerung einen Einfluss auf den Brechungsindex des Komposits. Die Lagerung müsste sehr lange erfolgen, um auch in der Tiefe eine ausreichende Wasseraufnahme zu erzielen. Da Komposite unterschiedlich hydrophob sind und die Wasseraufnahme bevorzugt entlang der Füllkörpergrenzen erfolgt, hat auch das Füllersystem einen Einfluss. Aus diesen Gründen wurde die Trockenlagerung in diesem Versuch durchgeführt.

Es gibt neben dem Restaurationsfarbton und der Schichtstärke weitere Variablen, die die Umwandlungsrate und die Mikrohärte beeinflussen. Der Farbton des Befestigungskomposits und verschiedene Polymerisationslampen und Modi könnten untersucht werden. Weitere Studien zur Bewertung der Haftfestigkeit und der klinischen Langlebigkeit von Hybridkeramik-Restaurationen sind notwendig. Schließlich kann eine geringere Vernetzungsdichte zu schlechteren mechanischen Eigenschaften führen – selbst bei ähnlichen Umwandlungsraten. All diese Untersuchungen könnten die Hypothese untermauern, dass bei der untersuchten Kombination aus Polymerisationslampe und Restaurationsmaterial 2,0 mm der Schwellenwert für die Schichtstärke ist, ab dem die Umwandlungsrate des getesteten Befestigungskomposits negativ beeinflusst wird.

7. Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Die Reduktion der Lichtbestrahlungsstärke als Funktion der Schichtstärke der Hybridkeramikprüfkörper erfolgte exponentiell. Die Reduktion der auf das Komposit einfallenden Lichtbestrahlungsstärke durch die untersuchte Hybridkeramik war vergleichbar mit Ergebnissen von Glaskeramiken. Neben der Schichtstärke der Restauration hatten der Farbton und die Transluzenz ebenfalls einen signifikanten negativen Effekt auf die einfallende Lichtbestrahlungsstärke. Der Farbton der Hybridkeramik hatte jedoch den geringsten Einfluss. Für jede Schichtstärke konnten gemäß dem Lambert-Beer Gesetz unterschiedliche Extinktionskoeffizienten berechnet werden. Daher scheint nicht die Absorption, sondern vor allem die Streuung für die Lichtschwächung (Attenuation) verantwortlich zu sein.

Die Reduktion der einfallenden Lichtbestrahlungsstärke hatte in dieser Studie einen stärkeren negativen Effekt auf die Vickershärte-Messwerte als auf die mittels FT-IR Spektroskopie gemessene Umwandlungsrate. Innerhalb der Grenzen dieser Studie konnte jedoch gezeigt werden, dass die Mikrohärtigkeit bis zu einer Schichtstärke von 2,0 mm bei jeder Kombination aus Farbton und Transluzenz im Verlauf der Zeit zunimmt. Die Nullhypothese war, dass dies der Beitrag der chemisch härtenden Initiatoren des Befestigungskomposits ist, welche die reduzierte Lichtbestrahlungsstärke kompensieren. Jedoch ist nach Erreichen des Gelpunkts nicht mehr mit einem positiven Effekt der chemischen Initiatoren zu rechnen. Sobald sich der Gelpunkt gebildet hat sind die Doppelbindungen nicht mehr mobil und der chemische Initiator kann kaum eine weitere Polymerisation bewirken. Daher ist es wahrscheinlicher, dass die Nachvergütung des Komposits (Annealing) durch warme Trockenlagerung im Inkubator dieses Phänomen erklärt. Eine Temperaturerhöhung führt thermodynamisch gesehen zu einer gesteigerten Beweglichkeit der Molekülketten. Diese resultieren in einem Abbau bzw. homogeneren Verteilung des Spannungsstresses. Bei einer weiteren extremen Steigerung der Temperatur bis über die Glasübergangstemperatur (T_g) hinaus (die natürlich klinisch nicht realistisch ist) wäre dieser Effekt im entropieelastischen Bereich vermutlich noch ausgeprägter. Neben den reinen Wärmeschwingungen würden sich dann auch ganze Kettensegmente umlagern (Fleischmann 2010).

Bei Schichtstärken $> 2,0$ mm gab es bis auf eine Ausnahme keine signifikante Zunahme der Mikrohärtigkeit als Funktion der Zeit. Dies könnte man so interpretieren, dass die Komponente der chemischen Aushärtung nicht funktioniert, wenn sie am meisten benötigt wird. Das Erreichen des Gelpunkts wäre hier ebenfalls eine plausible Erklärung für dieses Phänomen.

Wahrscheinlicher ist jedoch die methodische Unzulänglichkeit des Vickershärte-Messverfahrens. Die Vickershärte misst nämlich nur die viskose Deformation des Prüfkörpers. Entgegen seiner häufigen Anwendung ist das Vickershärte-Messverfahren für viskoelastische Stoffe nur bedingt geeignet. Die direkte Messung der Umwandlungsrate mittels FT-IR Spektroskopie konnte diese Trends nämlich nicht feststellen. Jedoch lässt sich auch die mittels FT-IR Spektroskopie ermittelte Umwandlungsrate nicht 1:1 auf die mechanischen Eigenschaften übertragen. Vergleiche der Umsatzraten sind nur innerhalb des gleichen Komposits möglich. Eine künstliche Steigerung der Umsatzrate durch gezielten Monomer-Beimischung ist möglich ohne dass es zu mechanischen Vorteilen kommt. Diese sind jedoch für den Erfolg bzw. die Langlebigkeit der indirekten Restauration entscheidend.

Unabhängig von den vorangegangenen Überlegungen sind basierend auf den Messwerten der FT-IR Spektrometrie bei Restaurationsschichtstärken $> 2,0$ mm hochtransluzente Versionen vorzuziehen. Ihre erhöhte Durchlicht-Bestrahlungsstärke führt in der Folge zu einer größeren Polymerisationsrate des Befestigungskomposits. Klinisch könnte man diese Empfehlung besonders in ästhetisch weniger anspruchsvollen Regionen, wie z.B. im Seitenzahnbereich, umsetzen.

8. Literaturverzeichnis

Ahmed, M. H., K. Yoshihara, C. Yao, Y. Okazaki, K. Van Landuyt, M. Peumans and B. Van Meerbeek (2021). "Multiparameter evaluation of acrylamide HEMA alternative monomers in 2-step adhesives." Dent Mater **37**(1): 30-47.

Almeida, J. R., G. U. Schmitt, M. R. Kaizer, N. Boscato and R. R. Moraes (2015). "Resin-based luting agents and color stability of bonded ceramic veneers." J Prosthet Dent **114**(2): 272-277.

Arikawa, H., H. Takahashi, T. Kanie and S. Ban (2009). "Effect of various visible light photoinitiators on the polymerization and color of light-activated resins." Dental Materials Journal **28**(4): 454-460.

Bin Nooh, A. N., H. A. Nahedh, M. AlRefeai and F. Alkhudhairy (2020). "The Effect of Irradiance on the Degree of Conversion and Volumetric Polymerization Shrinkage of Different Bulk-Fill Resin-Based Composites: An In Vitro Study." Eur J Dent.

Blackman, R., N. Barghi and E. Duke (1990). "Influence of ceramic thickness on the polymerization of light-cured resin cement." J Prosthet Dent **63**(3): 295-300.

Borges, G. A., P. Agarwal, B. A. Miranzi, J. A. Platt, T. A. Valentino and P. H. dos Santos (2008). "Influence of different ceramics on resin cement Knoop Hardness Number." Oper Dent **33**(6): 622-628.

Borges, G. A., P. Agarwal, B. A. S. Miranzi, J. A. Platt, T. A. Valentino and P. H. Santos (2008). "Influence of Different Ceramics on Resin Cement Knoop Hardness Number." Operative Dentistry **33**(6): 622-628.

Bortolotto, T., D. Guillarme, D. Gutemberg, J. L. Veuthey and I. Krejci (2013). "Composite resin vs resin cement for luting of indirect restorations: comparison of solubility and shrinkage behavior." Dent Mater J **32**(5): 834-838.

Bradley, M. (2021). "FTIR-Probentechniken: Abgeschwächte Totalreflexion (ATR)." abgerufen 03.2021, von: <https://www.thermofisher.com/de/de/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-sample-handling-techniques/ftir-sample-handling-techniques-attenuated-total-reflection-atr.html>

Butruk, B., M. Trzaskowski and T. Ciach (2012). "Fabrication of biocompatible hydrogel coatings for implantable medical devices using Fenton-type reaction." Mater Sci Eng C Mater Biol Appl **32**(6): 1601-1609.

Cho, S. H., A. Lopez, D. W. Berzins, S. Prasad and K. W. Ahn (2015). "Effect of Different Thicknesses of Pressable Ceramic Veneers on Polymerization of Light-cured and Dual-cured Resin Cements." J Contemp Dent Pract **16**(5): 347-352.

de Gee, A. J., P. Pallav, A. Werner and C. L. Davidson (1990). "Annealing as a mechanism of increasing wear resistance of composites." Dent Mater **6**(4): 266-270.

De Souza, G., R. R. Braga, P. F. Cesar and G. C. Lopes (2015). "Correlation between clinical performance and degree of conversion of resin cements: a literature review." J Appl Oral Sci **23**(4): 358-368.

El-Mowafy, O. M. and M. H. Rubo (2000). "Influence of composite inlay/onlay thickness on hardening of dual-cured resin cements." J Can Dent Assoc **66**(3): 147.

Ernst, C. P. (2013). Lichtpolymerisation. Adhäsive Zahnheilkunde - Wissenschaft und Praxis. R. Frankenberger. Köln, Deutscher Zahnärzte Verlag: 35-80.

Facenda, J. C., M. Borba and P. H. Corazza (2018). "A literature review on the new polymer-infiltrated ceramic-network material (PICN)." J Esthet Restor Dent.

Faria-E-Silva, A. L. and C. S. Pfeifer (2017). "Effectiveness of high-power LEDs to polymerize resin cements through ceramics: An in vitro study." J Prosthet Dent **118**(5): 631-636.

Faria-E-Silva, A. L., E. Piva, G. S. Lima, L. C. Boaro, R. R. Braga and L. R. Martins (2012). "Effect of immediate and delayed light activation on the mechanical properties and degree of conversion in dual-cured resin cements." J Oral Sci **54**(3): 261-266.

Ferracane, J. L. (1985). "Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins." Dental Materials **1**(1): 11-14.

Ferracane, J. L., J. B. Moser and E. H. Greener (1985). "Ultraviolet light-induced yellowing of dental restorative resins." J Prosthet Dent **54**(4): 483-487.

Fleischmann, V. (2010). Dynamisch Mechanische Analyse an dentalen kunststoffbasierten Werkstoffen. Dissertation zum Dr. med. dent., Universität Regensburg.

Flury, S., A. Lussi, R. Hickel and N. Ilie (2013). "Light curing through glass ceramics with a second- and a third-generation LED curing unit: effect of curing mode on the degree of conversion of dual-curing resin cements." Clin Oral Investig **17**(9): 2127-2137.

Flury, S., A. Lussi, R. Hickel and N. Ilie (2014). "Light curing through glass ceramics: effect of curing mode on micromechanical properties of dual-curing resin cements." Clin Oral Investig **18**(3): 809-818.

Goldberg, M. (2008). "In vitro and in vivo studies on the toxicity of dental resin components: a review." Clin Oral Investig **12**(1): 1-8.

Grellmann, W. S., Sabine (2015). Kunststoffprüfung. München, Carl Hanser Verlag

Griffiths, P. R. D. H., James A. (2007). Fourier Transform Infrared Spectrometry. New Jersey, Wiley-Interscience.

Hasegawa, E. A., D. B. Boyer and D. C. Chan (1991). "Hardening of dual-cured cements under composite resin inlays." J Prosthet Dent **66**(2): 187-192.

Heid, M. (1993). Durchhärttiefe von lighthärtenden Kompositen unter Keramik. Dissertation zum Dr. med. dent., Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Hellwig, E. S., E.; Klimek, J.; Attin, T. (2018). Einführung in die Zahnerhaltung Köln, Deutscher Zahnärzte Verlag.

Hickel, R., Heid, M.; Kunzelmann, K.-H., Petschelt, A. (1992). "Durchhärtetiefe von lighthärtenden Kompositen." Dtsch Zahnärztl Z (DZZ) **47**(3): 182-185.

Hofmann, N., G. Papsthart, B. Hugo and B. Klaiber (2001). "Comparison of photo-activation versus chemical or dual-curing of resin-based luting cements regarding flexural strength, modulus and surface hardness." J Oral Rehabil **28**(11): 1022-1028.

Ilie, N. (2004). "Messmethoden zur Charakterisierung von Kompositfüllungswerkstoffen." Dissertation, LMU München: Medizinische Fakultät

Ilie, N. (2017). "Transmitted irradiance through ceramics: effect on the mechanical properties of a luting resin cement." Clin Oral Investig **21**(4): 1183-1190.

Ilie, N. and R. Hickel (2008). "Correlation between ceramics translucency and polymerization efficiency through ceramics." Dent Mater **24**(7): 908-914.

Ilie, N. and A. Simon (2012). "Effect of curing mode on the micro-mechanical properties of dual-cured self-adhesive resin cements." Clin Oral Investig **16**(2): 505-512.

Ilie, N. and B. Stawarczyk (2015). "Quantification of the amount of blue light passing through monolithic zirconia with respect to thickness and polymerization conditions." J Prosthet Dent **113**(2): 114-121.

Inokoshi, M., K. Nozaki, T. Takagaki, Y. Okazaki, K. Yoshihara, S. Minakuchi and B. Van Meerbeek (2021). "Initial curing characteristics of composite cements under ceramic restorations." J Prosthodont Res **65**(1): 39-45.

Inokoshi, M., P. Pongprueksa, J. De Munck, F. Zhang, K. Vanmeensel, S. Minakuchi, J. Vleugels, I. Naert and B. Van Meerbeek (2016). "Influence of Light Irradiation Through Zirconia on the Degree of Conversion of Composite Cements." J Adhes Dent **18**(2): 161-171.

Kanamori, Y., R. Takahashi, T. Nikaido, E. P. Bamidis, M. F. Burrow and J. Tagami (2019). "The effect of curing mode of a high-power LED unit on bond strengths of dualcure resin cements to dentin and CAD/CAM resin blocks." Dent Mater J **38**(6): 947-954.

Kern, M. B., F; R. Frankenberger, R.J. Kohal, K. H. Kunzelmann, A. Mehl, P. Pospiech, B. Reiss, Ed. (2015). Vollkeramik auf einen Blick. Ettlingen,, Arbeitsgemeinschaft für Keramik in der Zahnheilkunde e.V.,

Kilinc, E., S. A. Antonson, P. C. Hardigan and A. Kesercioglu (2011). "The effect of ceramic restoration shade and thickness on the polymerization of light- and dual-cure resin cements." Oper Dent **36**(6): 661-669.

Kunzelmann, K. H. (2007). "Komposite – komplexe Wunder moderner Dentaltechnologie. Teil 1: Füllkörpertechnologie." Ästhetische Zahnmedizin **3**: 14-24.

Kunzelmann, K. H. (2008). "Komposite – komplexe Wunder moderner Dentaltechnologie, Teil 2: Matrix-Chemie. Ästhetische Zahnmedizin 11 (1): 22–35 (2008)." Ästhetische Zahnmedizin **1**: 22-35.

- Lee, J. W., H. S. Cha and J. H. Lee (2011). "Curing efficiency of various resin-based materials polymerized through different ceramic thicknesses and curing time." J Adv Prosthodont **3**(3): 126-131.
- Lenhard, M. (2013). Komposit-Restaurationen. Adhäsive Zahnheilkunde - Wissenschaft und Praxis. R. Frankenberger. Köln, Deutscher Zahnärzte Verlag: 81-145.
- Lopes Cde, C., R. B. Rodrigues, A. L. Silva, P. C. Simamoto Junior, C. J. Soares and V. R. Novais (2015). "Degree of Conversion and Mechanical Properties of Resin Cements Cured Through Different All-Ceramic Systems." Braz Dent J **26**(5): 484-489.
- Martins, F. V., W. F. Vasques and E. M. Fonseca (2018). "How the Variations of the Thickness in Ceramic Restorations of Lithium Disilicate and the Use of Different Photopolymerizers Influence the Degree of Conversion of the Resin Cements: A Systematic Review and Meta-Analysis." J Prosthodont.
- McCabe, J. F. and T. E. Carrick (1989). "Output from visible-light activation units and depth of cure of light-activated composites." J Dent Res **68**(11): 1534-1539.
- Meng, X., K. Yoshida and M. Atsuta (2006). "Hardness development of dual-cured resin cements through different thicknesses of ceramics." Dent Mater J **25**(1): 132-137.
- Meng, X., K. Yoshida and M. Atsuta (2008). "Influence of ceramic thickness on mechanical properties and polymer structure of dual-cured resin luting agents." Dent Mater **24**(5): 594-599.
- Moon, H.-J. and D.-H. Shin (2012). "Effect of CQ-amine ratio on the degree of conversion in resin monomers with binary and ternary photoinitiation systems." Restorative Dentistry & Endodontics **37**(2): 96.
- Moszner, N. S., U. (2001). "New developments of polymeric dental composites." Progress in Polymer Science **26**(4): 535-576.
- Nakabayashi, N. and K. Takarada (1992). "Effect of HEMA on bonding to dentin." Dent Mater **8**(2): 125-130.
- Oh, S., S. M. Shin, H. J. Kim, J. Paek, S. J. Kim, T. H. Yoon and S. Y. Kim (2018). "Influence of glass-based dental ceramic type and thickness with identical shade on the light transmittance and the degree of conversion of resin cement." Int J Oral Sci **10**(1): 5.
- Ozturk, E., S. Bolay, R. Hickel and N. Ilie (2014). "Influence of ceramic thickness and type on micromechanical properties of light-cured adhesive bonding agents." Acta Odontol Scand **72**(7): 543-548.
- Ozturk, E., S. Bolay, R. Hickel and N. Ilie (2015). "Effects of ceramic shade and thickness on the micro-mechanical properties of a light-cured resin cement in different shades." Acta Odontol Scand **73**(7): 503-507.
- Pazin, M. C., R. R. Moraes, L. S. Goncalves, G. A. Borges, M. A. Sinhoreti and L. Correr-Sobrinho (2008). "Effects of ceramic thickness and curing unit on light transmission through leucite-reinforced material and polymerization of dual-cured luting agent." J Oral Sci **50**(2): 131-136.

- Peters, M. (2004). Einfluß verschiedener Parameter auf die Polymerisation von Befestigungskompositen. Dissertation zum Dr. med. dent, Ludwig-Maximilians-Universität.
- Price, R. B., J. L. Ferracane and A. C. Shortall (2015). "Light-Curing Units: A Review of What We Need to Know." J Dent Res **94**(9): 1179-1186.
- Price, R. B., D. Labrie, F. A. Rueggeberg and C. M. Felix (2010). "Irradiance differences in the violet (405 nm) and blue (460 nm) spectral ranges among dental light-curing units." J Esthet Restor Dent **22**(6): 363-377.
- Ramos Nde, C., T. M. Campos, I. S. Paz, J. P. Machado, M. A. Bottino, P. F. Cesar and R. M. Melo (2016). "Microstructure characterization and SCG of newly engineered dental ceramics." Dent Mater **32**(7): 870-878.
- Rasetto, F. H., C. F. Driscoll and J. A. von Fraunhofer (2001). "Effect of light source and time on the polymerization of resin cement through ceramic veneers." J Prosthodont **10**(3): 133-139.
- Rueggeberg, F. A. (2011). "State-of-the-art: dental photocuring--a review." Dent Mater **27**(1): 39-52.
- Rueggeberg, F. A., M. Giannini, C. A. G. Arrais and R. B. T. Price (2017). "Light curing in dentistry and clinical implications: a literature review." Braz Oral Res **31**(suppl 1): e61.
- Rueggeberg, F. A., D. T. Hashinger and C. W. Fairhurst (1990). "Calibration of FTIR conversion analysis of contemporary dental resin composites." Dent Mater **6**(4): 241-249.
- Runnacles, P., G. M. Correr, F. Baratto Filho, C. C. Gonzaga and A. Y. Furuse (2014). "Degree of conversion of a resin cement light-cured through ceramic veneers of different thicknesses and types." Braz Dent J **25**(1): 38-42.
- Salz, U., J. Zimmermann, F. Zeuner and N. Moszner (2005). "Hydrolytic stability of self-etching adhesive systems." J Adhes Dent **7**(2): 107-116.
- Sato, K., K. Hosaka, M. Takahashi, M. Ikeda, F. Tian, W. Komada, M. Nakajima, R. Foxton, Y. Nishitani, D. H. Pashley and J. Tagami (2017). "Dentin Bonding Durability of Two-step Self-etch Adhesives with Improved of Degree of Conversion of Adhesive Resins." J Adhes Dent **19**(1): 31-37.
- Scotti, N., A. Comba, M. Cadenaro, L. Fontanive, L. Breschi, C. Monaco and R. Scotti (2016). "Effect of Lithium Disilicate Veneers of Different Thickness on the Degree of Conversion and Microhardness of a Light-Curing and a Dual-Curing Cement." Int J Prosthodont **29**(4): 384-388.
- Shiomuki, D., H. Minami, T. Tanaka and S. Suzuki (2013). "Influence of light irradiation on Vickers hardness of dual-cure cement polymerized under restorations." Dent Mater J **32**(3): 449-455.
- Sideridou, I., V. Tserki and G. Papanastasiou (2002). "Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins." Biomaterials **23**(8): 1819-1829.

- Silva, E. M., J. D. Noronha-Filho, C. M. Amaral, L. T. Poskus and J. G. Guimaraes (2013). "Long-term degradation of resin-based cements in substances present in the oral environment: influence of activation mode." J Appl Oral Sci **21**(3): 271-277.
- Smith, B. C. (2011). Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy. London, Taylor & Francis Inc.
- Soares, C. J., N. R. da Silva and R. B. Fonseca (2006). "Influence of the feldspathic ceramic thickness and shade on the microhardness of dual resin cement." Oper Dent **31**(3): 384-389.
- Sokolowski, G., M. Krasowski, A. Szczesio-Wlodarczyk, B. Konieczny, J. Sokolowski and K. Bociog (2021). "The Influence of Cement Layer Thickness on the Stress State of Metal Inlay Restorations-Photoelastic Analysis." Materials (Basel) **14**(3).
- Souza, E. J., Jr., B. C. Borges, D. C. Oliveira, W. C. Brandt, R. Hirata, E. J. Silva and M. A. Sinhoreti (2013). "Influence of the curing mode on the degree of conversion of a dual-cured self-adhesive resin luting cement beneath ceramic." Acta Odontol Scand **71**(3-4): 444-448.
- Spencer, P. and Y. Wang (2002). "Adhesive phase separation at the dentin interface under wet bonding conditions." Journal of Biomedical Materials Research **62**(3): 447-456.
- Sulaiman, T. A., A. A. Abdulmajeed, T. E. Donovan, A. V. Ritter, L. V. Lassila, P. K. Vallittu and T. O. Narhi (2015). "Degree of conversion of dual-polymerizing cements light polymerized through monolithic zirconia of different thicknesses and types." J Prosthet Dent **114**(1): 103-108.
- Sun, F. (2006). Catalyst system for dental compositions E. P. Office, Dentsply Sirona Inc
- Tagami, A., R. Takahashi, T. Nikaido and J. Tagami (2017). "The effect of curing conditions on the dentin bond strength of two dual-cure resin cements." J Prosthodont Res **61**(4): 412-418.
- Tezvergil-Mutluay, A., L. V. Lassila and P. K. Vallittu (2007). "Degree of conversion of dual-cure luting resins light-polymerized through various materials." Acta Odontol Scand **65**(4): 201-205.
- Tomaselli, L. O., D. Oliveira, J. Favara, A. F. D. Silva, F. C. P. Pires-de-Souza, S. Geraldeli and M. A. C. Sinhoreti (2019). "Influence of Pre-Heating Regular Resin Composites and Flowable Composites on Luting Ceramic Veneers with Different Thicknesses." Braz Dent J **30**(5): 459-466.
- Ural, C., I. Duran, N. Tatar, O. Ozturk, I. Kaya and I. Kavut (2016). "The effect of amine-free initiator system and the polymerization type on color stability of resin cements." J Oral Sci **58**(2): 157-161.
- Van Landuyt, K. L., J. Snauwaert, J. De Munck, E. Coutinho, A. Poitevin, Y. Yoshida, K. Suzuki, P. Lambrechts and B. Van Meerbeek (2007). "Origin of interfacial droplets with one-step adhesives." J Dent Res **86**(8): 739-744.
- Van Landuyt, K. L., J. Snauwaert, M. Peumans, J. De Munck, P. Lambrechts and B. Van Meerbeek (2008). "The role of HEMA in one-step self-etch adhesives." Dent Mater **24**(10): 1412-1419.

Venhoven, B. A., A. J. de Gee and C. L. Davidson (1996). "Light initiation of dental resins: dynamics of the polymerization." Biomaterials **17**(24): 2313-2318.

Yang, B., Q. Huang, B. Holmes, J. Guo, Y. Li, Y. Heo, H. P. Chew, Y. Wang and A. Fok (2020). "Influence of curing modes on the degree of conversion and mechanical parameters of dual-cured luting agents." J Prosthodont Res **64**(2): 137-144.

Danksagung

Zuallererst möchte ich Herrn Professor Kunzelmann für die hervorragende Betreuung danken. Er hat mir viele Freiräume gewährt, mich bei Rückfragen umgehend unterstützt und stand stets mit wertvollen Ratschlägen zur Seite, wenn es darum ging die Wissenschaftlichkeit der Untersuchung zu gewährleisten. Den Forschungsaufenthalt an der TMDU hat er in die Wege geleitet, wofür ich ihm zu aufrichtigem Dank verpflichtet bin.

Herrn Professor Hickel, dem Direktor der Klinik für Zahnerhaltung und Parodontologie und Dekan der Medizinischen Fakultät, möchte ich danken, an seiner Klinik promovieren zu dürfen. Auch die MTAs aus Professor Kunzelmanns Forschungsgruppe Frau Köbele und Frau Dachs verdienen Dank für ihre kontinuierliche Unterstützung, u.a. bei REM Untersuchungen im Vorfeld des Forschungsaufenthalts.

In Japan möchte ich mich bei Frau Professor Takahashi für die freundliche Beratung bei der Konzeption und Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit bedanken. Bei Frau Doktor Kanamori, die zuvor an der LMU geforscht hat, möchte ich mich für die Unterstützung bei den Lichtintensitätsmessungen bedanken. Zudem möchte ich Herrn Doktor Nozaki für seine kollegiale und tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der Messungen am FT-IR-Spektrometer und für seine Flexibilität in der Terminvergabe Dank aussprechen. Bei Herrn Professor Nikaido bedanke ich mich u.a. für das Korrekturlesen des Manuskripts für die Publikation. Natürlich gilt Herrn Professor Tagami, dem Direktor der Abteilung für Kariologie und Zahnerhaltung an der TMDU, ein großer Dank. Er hat ohne zu zögern den Forschungsaufenthalt ermöglicht und dafür Sorge getragen, dass die Experimente in der gegebenen Zeit durchgeführt werden konnten.

Eidesstattliche Versicherung

Ich, Elias Bamidis, erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Thema: „Einfluss von Restaurationseigenschaften einer Polymer-infiltrierten Hybridkeramik auf den Polymerisationsgrad von dual-härtenden Befestigungskompositen“ 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 13.12.2021

Elias Bamidis

Elias Panos Bamidis