

Aus der Poliklinik für Zahnerhaltung und Parodontologie
des Klinikums der Ludwig-Maximilians-Universität München



Analyse neuartiger Konzepte und deren in-vitro Langzeitstabilität im Bereich der dentalen Füllungskomposite

Dissertation

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

vorgelegt von

Niklas Graf

aus

Heidelberg

Jahr

2022

Mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät der
Ludwig-Maximilians-Universität zu München

Erster Gutachter: *Prof. Dr. Dipl.-Ing. Nicoleta Ilie*

Zweiter Gutachter: *Priv. Doz. Dr. Heike Rudolph*

Dritter Gutachter: *apl. Prof. Dr. Bogna Stawarczyk*

ggf. weitere Gutachter:

Dekan: Prof. Dr. med. Thomas Gudermann

Tag der mündlichen Prüfung: 21.11.2022

Affidavit



Eidesstattliche Versicherung

Graf, Niklas

Name, Vorname

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

Analyse neuartiger Konzepte und deren in-vitro Langzeitstabilität im Bereich der dentalen Füllungskomposite

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, 23.11.2022
Ort, Datum

Niklas Graf
Unterschrift Doktorandin bzw. Doktorand

Inhaltsverzeichnis

Affidavit	3
Inhaltsverzeichnis	4
Abkürzungsverzeichnis	5
Publikationsliste.....	6
Beitrag zu den Veröffentlichungen.....	7
1.1 Beitrag zu Paper I	7
1.2 Beitrag zu Paper II	7
2. Einleitung.....	8
2.1 Hintergrund und Fragestellungen	8
2.2 Methodenabhängige Materialcharakteristika und deren Langzeitstabilität.....	10
2.2.1 Drei-Punkt Biegeversuch	10
2.2.2 Fraktographie und Füllkörperdarstellung	11
2.2.3 Instrumentierte Eindringtiefe	12
2.2.4 Charakteristika der Polymerisationslampen	12
2.2.5 Statistische Auswertung der Daten.....	13
3. Zusammenfassung:	15
3.1 Langzeitstabilität von RAFT-modifizierten Einschichtfüllungskompositen unter Berücksichtigung von ISO- und klinisch relevanten Belichtungsmethoden.....	16
3.2 Langzeitstabilität und Phototransmissionseigenschaften von universalchromatischen Kompositen.....	18
3.3 Konklusionen.....	21
4. Summary:.....	22
4.1 Long-term stability of a RAFT-modified bulk-fill resin-composite under clinically relevant versus ISO-curing conditions	23
4.2 Long-term stability and light-transmission characteristics of one shade resin-based composites	25
4.3 Conclusions.....	27
5. Paper I	28
6. Paper II	43
7. Literaturverzeichnis	44
Anhang A: Paper I	47
Anhang B: Paper II	51
Danksagung	56

Abkürzungsverzeichnis

- 3PBT three-point bending testing / Drei-Punkt Biegeversuch
- BAS β -allyl sulfone / β -Allyl Sulfon
- BE blending effect / Vermischungseffekt
- BF-RBC bulk-fill resin-based composite / Einschichtfüllungskomposite auf Kunststoffbasis
- Bis-GMA Bisphenol-A-glycerolate dimethacrylate / Bisphenol-A-glycerinat Dimethacrylat
- Bis-EMA Bisphenol-A-ethoxylate dimethacrylate / Bisphenol-A-ethoxylat Dimethacrylat
- BGD benzoyl germanium derivatives / Benzoyl-germanium Derivate
- CQ Camphorquinone & tertiary amine / Campherquinon & tertiäres Amin
- DCP Tricyclodecandimethanol-dimethacrylate / Tricyclodecandimethanol-Dimethacrylat
- DSIT depth-sensing indentation test / instrumentierte Eindringtiefe
- LCU light-curing unit / Polymerisationslampe
- OC Omnichroma
- OS-RBC one shade resin-based composite / universal-chromatische Komposite auf Kunststoffbasis
- RAFT-Polymerisation reversible chain-addition fragmentation polymerization / reversible Additions-Fragmentierung Kettenübertragungs-Polymerisation
- RBC resin-based composite / Komposite auf Kunststoffbasis
- RE radiant exposure / Bestrahlungsdosis
- UDMA urethane dimethacrylate / Urethan Dimethacrylat
- VD Venus Diamond
- VP Venus Pearl

Publikationsliste

Graf, N., Ilie, N. Long-Term Stability of a RAFT-Modified Bulk-Fill Resin-Composite under Clinically Relevant versus ISO-Curing Conditions. *Materials* 2020, 13, 5350, Impact Factor 3.623. <https://doi.org/10.3390/ma13235350>

Graf N., Ilie N. Long-term mechanical stability and light transmission characteristics of one shade resin-based composites. *Journal of Dentistry* 2022, Volume 116, January 2022, 103915, Impact Factor 4.379. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2021.103915>

Beitrag zu den Veröffentlichungen

Paper I (Graf & Ilie, 2020) wurden Ende November 2020 im Rahmen einer Sonderausgabe zu dentalen Einschichtfüllungskompositen auf Kunststoffbasis (BF-RBC) des Journals „Materials“ publiziert. Die Publikation von Paper II (Graf & Ilie, 2022) erfolgte Anfang Januar 2022 im „Journal of Dentistry“. Beide Studien wurden als originale Arbeiten vorgelegt und durchliefen einen „peer-reviewed“ Publikationsprozess.

Die erfolgreiche Publikation beider Studien verdeutlicht die erfolgreiche Zusammenarbeit des Junior-Autors, Niklas Graf, und der Senior-Autorin, Prof. Dr. Nicoleta Ilie. In beiden Fällen basieren die Publikationen auf einer experimentellen Investigation zweier, bis dato der Publikationen verhältnismäßig unerforschten, Subtypen der inhomogenen Materialklasse der dentalen Komposite auf Kunststoffbasis (RBC) mithilfe von Methoden, welche im Bereich der dentalen Werkstoffkunde teilweise etabliert sind (siehe Drei-Punkt Biegeversuch) bzw. noch selten angewendet (siehe Fraktographie und Weibull Analyse) werden.

In den unten dargestellten Beiträgen zu den jeweiligen Papers spiegelt sich das Ausmaß des individuellen Arbeitsaufwands des Doktoranden und dessen Anteilnahme am Publikationsprozess wider.

1.1 Beitrag zu Paper I

Die Administration der Projekte und der Bereitstellung der notwendigen Ressourcen sowie die eigentliche Konzeption des ersten Papers wurden von Prof. Dr. Nicoleta Ilie durchgeführt. Vor Beginn der eigentlichen Experimente wurde der Promovierende durch die Betreuungskommissionvorsitzende entsprechend informiert und geschult. Danach unterlag ihm darauf die Aufgabe der Durchführung der entsprechenden Literaturrecherche, der praktischen Durchführung der Experimente, der Auswertung der erzeugten Datensätze sowie der Anfertigung der Manuskripte sowohl in Hinblick auf Inhalte als auch die Präsentation der Daten. In enger Absprache der beiden Koautoren wurden so die resultierenden Manuskripte schrittweise korrigiert, verfeinert und schlussendlich in die Publikationsreife geführt.

Während des eigentlichen Publikationsprozesses adressierte der Promovierende die Bedenken der jeweiligen Reviewer und modifizierte gegebenenfalls das Manuskript entsprechend den präsentierten Korrekturvorschlägen. Auch diese Aufgaben wurden wieder konstant durch die Senior-Forscherin ratifiziert.

1.2 Beitrag zu Paper II

Die eigentliche Administration und Konzeption des zweiten Papers wurden hier ebenfalls von Prof. Dr. Nicoleta Ilie übernommen. Dem Promovierenden oblag wieder die praktische Durchführung der Experimente, der Literaturrecherche, der Auswertung der Datensätze und die Anfertigung des präliminären Manuskripts. Erneut wurden die entstandenen Manuskripte in kooperativer Zusammenarbeit korrigiert, verfeinert und publiziert.

Als weiteren Arbeitsschritt während des Publikationsprozess übernahm der Promovierende hier zusätzlich die Aufgabe des Einreichens des Papers, des Anfertigens der notwendigen Deklarationen und der Adressierung des Editors. Die Bedenken und Korrekturvorschläge der Reviewer wurden ebenfalls wieder durch den Promovierenden angesprochen bzw. angewendet.

2. Einleitung

2.1 Hintergrund und Fragestellungen

Direkte Kunststoffbasierte-Komposite sind heutzutage nicht mehr aus dem Repertoire eines jeden Zahnmediziners wegzudenken. Gerade im Bereich der „chair-side“ Füllungstherapie wurden althergebrachte Füllungsmaterialien, wie beispielsweise Amalgam, zunehmend von plastischen Füllungskompositen verdrängt (Burke, 2004), wobei die im Jahre 2017 in Kraft getretene Minamata-Konvention (Bundesministerium für Umwelt Naturschutz und nukleare Sicherheit, 2017) diesen Trend noch zusätzlich beschleunigt hat beziehungsweise in Zukunft beschleunigen könnte. Jedoch sind die aktuell auf dem Markt angebotenen direkten Komposite auf Kunststoffbasis (RBC) nur schwer als einheitliche Materialklasse anzusehen, da sich diese bezüglich ihrer organischen Matrix, Füllkörper und auch Photoinitiatoren stark unterscheiden können. (Rosentritt, 2018) In dieser Heterogenität liegt allerdings auch eine große Stärke der RBCs, da die oben genannten Teilkomponenten den Ansprüchen und Wünschen der behandelnden Zahnärzte, zum Beispiel durch Beimengung neuartiger Co-monomere, Polymerisationsagenzien oder Füllkörper, angepasst werden können. So scheint es, dass der zunehmende Anspruch auf klinische Effizienz unter Erhaltung der ästhetischen Vorteile, die den RBCs zugeschrieben werden (Ferracane, 2011), eine der Hauptmotivation bei Formulierung der im folgenden analysierten Materialien gewesen sein könnte. Zwar variieren beide später vorgestellten Konzepte substantiell in ihren Modifikationsansätzen, jedoch ist ihnen gemein, dass beide Konzepte in anderen naturwissenschaftlichen Teilbereichen bereits seit Jahrzehnten erforscht sind und erst kürzlich ihren Weg in die Zahnmedizin gefunden haben. Als Konsequenz hieraus besteht Klärungsbedarf bezüglich der potenziellen Langzeiteffekte als Resultat dieser Modifikationen, da diese maßgeblich am Erfolg oder Misserfolg einer Restauration im klinischen Szenario beteiligt sein können.

In diesem Sinne ist der erste Teilaspekt dieser Dissertation die in-vitro Evaluation einer substantiellen Weiterentwicklung eines bereits etablierten Einschichtfüllungskomposites auf Kunststoffbasis (BF-RBC), welche die geforderte Belichtungszeit zur Sicherstellung einer adäquaten Polymerisation der organischen Matrix auf ein Minimum von drei Sekunden reduzieren kann. Hierbei wurden den organischen Monomeren (Bis-GMA, UDMA & Bis-EMA et cetera) β -Allyl-Sulfone (BAS) als weiteres Agens zugesetzt (Todd, 2019), welche die reversible Additions-Fragmentierungs Kettenübertragungs-Polymerisation (RAFT-Polymerisation) ermöglicht. Während der RAFT-Polymerisation werden neben den Radikalen, welche bei der Photoinitiation entstehen, zusätzliche Radikale durch Fragmentation des BAS-Anteil der modifizierten Monomere bzw. propagierenden Polymere generiert. Diese zusätzlich generierten Radikale können dann wiederum die bereits initiierte Polymerisation, entweder über den radikalischen Angriff einer Kohlenstoffdoppelbindung der Methacrylate oder Abspaltung weiterer Radikale aus BAS, faszilitieren. (Barner-Kowollik, 2008; Gorsche et al., 2014) Im Umkehrschluss damit ist die Polymerisation weniger von den, exklusiv über Licht erzeugten, Photoradikalen abhängig, wodurch sich folglich die notwendige Belichtungszeit des BF-RBC reduziert. Wie bereits angedeutet sind die Photoradikale jedoch weiterhin der primäre Initiator der Reaktion, weshalb auch hier Modifikationen zur Realisierung der „drei Sekunden Polymerisation“ seitens des Herstellers vorgenommen wurden. Neben einem Norrish Typ-II Photoinitiatoren, id est Campherquinon und seinem tertiären Amin (CQ), wird zudem ein Norrish Typ-I Photoinitiator eingesetzt, um bereits initial eine hohe Anzahl von Radikalen zu garantieren. Bei dem Typ-I Initiator handelt es sich hier um ein Benzoyl-germanium Derivat (BGD), das im Gegensatz zu CQ bei der Photodekomposition mindestens zwei statt nur

einem Radikal generiert. (Moszner et al., 2008) Um das Absorptionsspektrum ($\lambda_{\max} \approx 410 \text{ nm}$) dieses BGD effizient nutzen zu können, wurde vom Hersteller speziell für dieses BF-RBC eine Polymerisationslampe (LCU), die das besagte Wellenlängenspektrum abdeckt und zusätzlich eine erhöhte Bestrahlungsstärke aufweist, entwickelt. (Todd, 2019) Wie für BF-RBCs typisch, sind weiterhin die eingebrachten Farbpigmente und der Füllkörperanteil des Komposits reduziert, um eine erhöhte Lichttransmission, Durchhärtungstiefe und damit auch maximale Inkrementhöhe von 4 mm zu gewährleisten. (Chesterman et al., 2017)

Im Teilbereich der konventionellen Composite, also RBCs mit einer maximal-möglichen Schichtdicke von 2 mm, lassen sich ebenfalls neue Entwicklungen festhalten. Besonderes Augenmerk fällt hierbei auf einen neuartigen „Subtypus“ von RBCs, die idealerweise mit nur einem universellem Chroma das gesamte Farbspektrum des umliegenden Zahnes imitieren können. (Schweppe et al., 2020; Tokuyama Dental, 2019b) Diesem Konzept liegt die Beobachtung zugrunde, dass der beobachtete Farbunterschied zweier Materialien, beispielsweise RBC und Zahnhartsubstanz abnimmt, sobald diese in enger Nachbarschaft zueinander sind. (Hall & Kafalias, 1991) Vor allem für die Kombination aus kleineren Restaurationen und einem hoch transluzenten RBC ist dieser Vermischungs- bzw. Chamäleon-Effekt (BE) besonders stark zu beobachten. (Paravina, Westland, Imai, et al., 2006; Paravina, Westland, Kimura, et al., 2006) Um diesen Effekt zu maximieren und damit idealerweise die Farbauswahl vor dem Legen einer Füllung komplett zu eliminieren und ohne dabei ästhetische Einbußen in Kauf nehmen zu müssen, wurden verschiedene RBCs seitens der Hersteller modifiziert bzw. neu konzipiert. Damit ein Farbton generiert werden kann, enthalten RBCs klassischerweise Farbpigmente, wie zum Beispiel Eisenoxide, die einen bestimmten Teil des Wellenlängenspektrums des sichtbaren Lichts absorbieren und die nicht-absorbierten Teil demnach reflektieren, welcher dann wiederum seitens des Betrachters wahrgenommen wird. Somit kann eine Komposition verschiedener absorbierender Farbpigmente verwendet werden, um einen spezifischen Farbton zu erzeugen. Im Gegensatz zu den klassischen Kompositen, entsteht der Farbton der universal-chromatischen Composite auf Kunststoffbasis (OS-RBC) analog zum Phänomen des Irisierens, welches beispielsweise bei Insekten nachgewiesen wurde. (Yoshioka et al., 2012) Hierbei wird die wahrgenommene Farbe je nach Durchmesser, Winkel des einfallenden Lichtes und refraktiven Index über Mikrostrukturen generiert, die ausgehend von den eben genannten Determinanten Lichtwellen entweder reflektieren oder transmittieren. Im Fall von einem der OS-RBCs wird dies zum Teil über circa 260 nm große Füllkörperpartikel bewerkstelligt, die idealerweise nur Wellenlängen im Bereich von 575 bis 625 nm (gelb bis rotes Spektrum) reflektieren. (Tokuyama Dental, 2019b) Zum anderen wird auch sichergestellt, dass die refraktiven Indizes der organischen Matrix und des Füllkörperanteils eng zusammen liegen, um eine zusätzliche akzidentelle Lichtstreuung zu vermeiden. (Oivanen et al., 2021) Als Resultat dieser Effekte steht am Ende dann im Idealfall eine Restauration, welche unabhängig vom gewählten Farbton die umliegende Zahnhartsubstanz „wie ein Chamäleon“ imitiert.

Es ist apparent, dass in beiden Fällen faszinierende Konzepte in das Feld der direkten plastischen Füllungsmaterialien eingeführt wurden. Die praktische Umsetzung dieser neuen Konzepte kann jedoch substanzielle Konsequenzen für die Langzeitstabilität dieser Materialien und der daraus resultierenden Restauration haben. Gerade im Hinblick auf die schwierige Objektivierung und Operationalisierung von klinischen Langzeitstudien in der Zahnmedizin, ist es deshalb imperativ Prognosen, abgeleitet von unterschiedlichen in-vitro Testmethoden, für die initiale Funktionalität und spätere Langlebigkeit dieser Werkstoffe zu entwickeln.

2.2 Methodenabhängige Materialcharakteristika und deren Langzeitstabilität

2.2.1 Drei-Punkt Biegeversuch

Eine der elementarsten Methoden, um das Konstrukt der Stabilität zahnärztlicher Werkstoffe zugänglich zu machen, liegt in der Erfassung von methodenabhängigen Festigkeitsparametern. Obwohl RBCs von Natur aus als heterogene Werkstoffe, aufgrund der Verbindung der eher plastischen Kunststoffphase mit einer eher spröden Füllkörperphase, angesehen werden müssen, hat sich nichtsdestotrotz herausgestellt, dass diese zu großen Teilen analog zu den spröden Materialien, wie Keramiken, versagen. (Quinn, 2016; Rosentritt, 2018) Auf Grunde der Tatsache, dass spröde Materialien a priori besonders resistent gegenüber Kompressionsbelastung sind und im Gegenzug vor allem im Bereich von „Zugzonen“ kritische Fehler entstehen, ist es essenziell eine Testmethode zu wählen, welche Zugspannung im untersuchten Prüfkörper erzeugt. (Ferracane, 2013)

Eine der grundlegendsten und relevantesten Methoden zur Applikation der eben genannten Spannungen, ist hierbei der Drei-Punkt Biegeversuch (3PBT), welcher sowohl Kompressions- als auch Zugspannungen, eben über die Flexion der Prüfkörper, vereint. Unterschiedliche Standards haben sich hierbei für die Geometrie der Prüfkörper etabliert, insbesondere die Methode nach ISO 4049 (International Organization for Standardization, 2018) und zusätzlich die Methode nach NIST No. 4877 des US-amerikanischen Institutes für Standards und Technologie. (Quinn, 1992) Auch wenn die Versuchsdurchführung nach ISO 4049 traditionell für die Grenzwertenerhebung der Komposite im Seitenzahnbereich verwendet wird, bietet der an zweiter Stelle genannte Standard einige Vorteile. Zum einen führt das verringerte Volumen der stäbchenförmigen Prüfkörper von 16 mm x 2 mm x 2 mm zu einem geringerem Materialverbrauch, zum anderen ist die genannte Geometrie durchaus näher am späteren klinischen Szenario, als die in ISO 4049 postulierten 25 mm x 2 mm x 2mm. Zur standardisierten Produktion der Prüfkörper wurde demnach das unpolymerisierte RBC in eine speziell vorgefertigte und zuvor isolierte Teflon-Matrize unter Druck appliziert und entlang der Länge der Prüfkörper sequenziell an beiden Seiten mit einer LCU bestrahlt. Dabei ist zu beachten, dass für das BF-RBC eine spezifische LCU mit einem maßgeschneiderten Emissionsspektrum verwendet wurde, wohingegen die Polymerisation der OS-RBCs mit einer konventionellen Blaulicht-LCU durchgeführt wurde. Die Belichtungszeit und Bestrahlungsrichtung der BF-RBC Prüfkörper wurde zusätzlich variiert, um mögliche Konsequenzen der verkürzten Bestrahlungsdauer an Ober- und Unterfläche der Prüfkörper, was in-vivo nicht möglich, aber dennoch relevant für das Versagen einer Restauration ist, aufzudecken. Die Prüfkörper wurden darauf sorgfältig abgeschliffen, um eventuelle Überhänge oder Inhomogenitäten nach der Polymerisation zu entfernen.

Nach 24 Stunden Lagerung in entweder destilliertem Wasser im Falle der OS-RBCs bzw. künstlichen Speichel für die BF-RBCs wurden dann die Hälfte der zuvor gefertigten Prüfkörper extrahiert und direkt dem Biegeversuch unterzogen. Die andere Hälfte wurde dann in einem Thermowechselbad, welches die Prüfkörper von einem 5 °C kalten Becken in ein 55 °C warmes Beckenweiterhin (jeweils 30 s mit 10 s Transferzeit) für 10.000 Zyklen hin und her zirkulierte, zusätzlich gealtert. Teile der BF-RBC Prüfkörper wurden zudem noch für einen Zeitraum von sieben Tagen in einer Lösung aus 75 vol.-% Ethanol und 25 vol.-% destilliertem Wasser gelagert.

Nach jedem der beschriebenen Zeitpunkte wurde der 3PBT identisch durchgeführt. Hierfür wurden die Prüfkörper sorgfältig zwischen zwei Trägern, welche bei Raumtemperatur komplett von

destilliertem Wasser umgeben waren, platziert und die Guillotine der universellen Testapparatur in der Mitte der Stäbchen ausgerichtet. Die Prüfkörper wurden dann bis zum Versagen belastet und anhand der bekannten Prüfkörpermaße und der applizierten Kraft konnte anhand der Formel $\sigma_f = \frac{3Fl}{bd^2}$ (F = Kraft, l = Länge, b = Breite, d = Dicke) die Biegefestigkeit in MPa berechnet werden. Zudem konnte im Bereich der linear-elastischen Verformung während des Belastungsprozess, anhand der Steigung der Gerade, analog zum Hookeschen Gesetz, der Biegemodul berechnet werden. Allein die Kombination aus Biegefestigkeit und Biegemodul kann bereits erste Rückschlüsse auf das Verhalten des Restaurationsmaterials in-vivo zulassen. So stellt beispielsweise eine Biegefestigkeit von 80 MPa, wie bereits angedeutet, die Mindestanforderung für den Einsatz eines RBCs in der Mundhöhle dar (International Organization for Standardization, 2018), wohingegen der Biegemodul Hinweise auf das Widerstandsverhalten einer direkten Restauration unter Mastikation gibt. (Rosentritt, 2018)

2.2.2 Fraktographie und Füllkörperdarstellung

Nicht zu unterschätzen ist jedoch der Anteil der quantitativen und qualitativen Informationen, welcher aus den resultierenden Fragmenten des 3PBT gewonnen werden kann. Mithilfe der Fraktographie, also der Inspektion, Analyse und Kategorisierung der Bruchflächen mithilfe von Stereo- und/oder Elektronenmikroskopie, kann, wie Quinn, R. treffend beschreibt, der Tathergang des Bruches in detektivischer Weise aufgeklärt werden. (Quinn, 2016) Primär wird hier vor allem die Morphologie der Frakturoberfläche substanziell vergrößert und mithilfe verschiedener Beleuchtungstechniken visualisiert, wobei – gerade bei spröden Werkstoffen – qualitative Merkmale wie Druckklippen im Bereich der Kompressionszone und der annähernd glatte Bruchspiegel mit den daraus propagierenden Rissen, auch Hacklesche Linien genannt, imponieren. Als Faustregel ist hierbei festzuhalten, dass, in Bezug auf den Radius, kleinere Bruchspiegel, welche mehr Energie vor dem Auftreten initiiertender Risse absorbieren, die nach erfolgter Initiation entsprechend mit einer größeren Terminalgeschwindigkeit propagieren und die Bruchoberfläche stärker „zerklüften“, mit einer erhöhten Festigkeit des Materials korreliert werden. (Quinn, 2016) Auch die simple Lokalisation der Bruchspiegel darf nicht unterschätzt werden, da ein initiiertender Bruch im Inneren eines Prüfkörpers, also unterhalb der Prüfkörperoberfläche, durch das umgebende intakte Volumen eher arretiert oder abgelenkt werden sollte als im Vergleich zur Kanten- oder Eckenregion der Bruchoberfläche. Die konsequente Kategorisierung der Bruchursprünge und Morphologie in vier Bruchmodus-Subtypen und die entsprechende statistische Auswertung, kann dann wiederum genutzt werden, um Unterschiede und etwaige Konsequenzen unter den unterschiedlichen Materialien im Falle der OS-RBCs und Polymerisationsmethoden bezüglich des BF-RBCs herauszuarbeiten bzw. zu verifizieren.

Die praktische Umsetzung dieses Konzeptes beruht auf der Generierung eines photographischen Datensatzes, bestehend aus einer präliminären Kategorisierung und Dokumentation der frakturierten Oberflächen für jeden einzelnen Prüfkörper mithilfe eines optischen Mikroskops und der entsprechenden Kameraextension. Zur definitiven Darstellung der verschiedenen Bruchmodi wurden die Prüfkörper dann nochmals auf charakteristische Merkmale analysiert, gegebenenfalls rekategoriisiert und für jeden Bruchmodus repräsentative Kandidaten ausgewählt, um dann eindeutig, standardisiert und nachvollziehbar im Rasterelektronenmikroskop, unter Verwendung einer Gold-Palladium Kathodenzerstäubung, visualisiert zu werden.

Im Falle der OS-RBCs war es, basierend auf der Heterogenität der einzelnen Materialien gerade im Hinblick auf die Füllkörper, und der verhältnismäßig geringeren Vergrößerung, welche für die

repräsentative fraktographische Darstellung notwendig ist, noch essenziell die genaue elektronenmikroskopische Morphologie der Materialkomposition herauszuarbeiten. Mithilfe von Feldemission-Rasterelektronenmikroskopie und den dabei auftretenden Rückstreuerelektronen konnten dabei elektronendichtere und elektronendurchlässige Regionen, also Füllkörper versus Polymermatrix, von extra gefertigten Prüfkörpern pro Material unterschieden werden. Die gesammelten Informationen konnten dann wiederum mit den Erkenntnissen der bereits beschriebenen Fraktographie zur Kreuzvernetzung des Gesamtbildes aus Bruchhergang und den daran beteiligten Subdomänen der OS-RBCs interpretativ genutzt werden.

2.2.3 Instrumentierte Eindringtiefe

Ein weiteres essenzielles Merkmal eines jeden Werkstoff – und somit auch der RBCs - ist der Widerstand, welche das Material gegenüber einem anderen eindringenden Körper, im zahnmedizinischen Kontext also dem Antagonisten und/oder interponierten Fremdkörpern, entgegenbringt. Beispielsweise korreliert die Knoop-Härte eines RBCs positiv mit der relativen Konversionsrate und somit auch indirekt mit der Kreuzvernetzung des Kunststoffpolymers, was Rückschlüsse auf die Degradation der Polymerstruktur als Konsequenz der Alterung zulässt. (Ferracane, 1985) Diese Rückschlüsse können dann als Indizien für das potenzielle, klinische Abnutzungsverhalten genutzt werden, wobei es wichtig ist die relative Härte hier nicht zu überinterpretieren, da diese zweite Korrelation nur limitiert zutrifft. (Ferracane, 2013)

Die Umsetzung der Härtemessung im Bereich der RBCs muss allerdings unter Berücksichtigung des kombiniert elastisch-plastischen Deformationsverhaltens der Prüfkörper durchgeführt werden. Eine alleinige geometrische Vermessung der Abdrücke post Indentationem würde die elastische Rückstellung des Materials komplett außer Acht lassen und somit zu inflationierten Ergebnissen führen. (Ilie et al., 2017) Um diese Problematik zu umgehen, wurde hierfür die Eindringfläche in die Prüfkörper, welche zum Ausschluss jeglicher oberflächlicher Inhomogenitäten zuvor automatisiert auf Hochglanz poliert wurden, in Abhängigkeit der momentan applizierten Kraft kontinuierlich vermessen. Am Punkt der maximalen Belastung konnte der rein plastische Anteil der hieraus resultierenden Eindringhärte wiederum mithilfe eines Umrechnungsfaktors in die häufig verwendete Vickershärte umgerechnet werden. Nebenbei konnte das Aufrechterhalten eben jener maximalen Kraft über einen verlängerten Zeitraum zur Erfassung des Kriechens, also der plastischen Deformation unter konstantem Stress, der Prüfkörper genutzt werden. Durch Anlegen der Tangente, während der Belastungs-Entlastungs-Hysteresese, konnte zudem der Eindringmodulus berechnet werden.

Zuletzt ist noch zu beachten, dass die Messungen im Falle der BF-RBCs an sowohl der Ober- als auch der Unterfläche der Prüfkörper durchgeführt wurden, um Unterschiede ausgelöst durch Variation der Belichtungsdauer und der klinisch-orientierten Bestrahlungsmethoden zu verdeutlichen.

2.2.4 Charakteristika der Polymerisationslampen

Wie bereits angedeutet ist die Bestrahlungsmethode und vor allem auch Bestrahlungsdauer intrinsisch mit der mechanischen Stabilität der RBCs verknüpft. So weisen inadäquat polymerisierte RBCs, sowohl im Falle der BF-RBCs (Nicoleta Ilie et al., 2013) als auch der konventionellen RBCs (N Ilie et al., 2013), in der Regel schwächere mechanische Eigenschaften auf, was – innerhalb eines Materials – zu großen Teilen durch eine niedrigere Konversionsrate und damit verminderten chemischen Kreuzvernetzung erklärt werden kann. (Barszczewska-Rybarek, 2019)

Um die Lichtpolymerisation also effektiv zu charakterisieren, müssen verschiedene Parameter, wie Bestrahlungsstärke, Bestrahlungsenergie (RE) und Emissionswellenlängenspektrum, der verwendeten LCU erfasst werden. (Price et al., 2015) Hierfür wurde in beiden experimentellen Arbeiten die beispielhaft genannten Parameter für die jeweils verwendete LCU über ein USB-Spektrometer aufgezeichnet und quantifiziert.

Hierbei ist hervorzuheben, dass die für die BF-RBCs drei unterschiedliche Bestrahlungsmodi mit variierender Bestrahlungsstärke und -dauer aufwies. Wie zu erwarten, wurde hierbei in den zeitlich kürzeren Bestrahlungsmodi die absolut verringerte RE, begründet durch die verringerte Bestrahlungszeit von zehn bzw. drei Sekunden, über eine stark erhöhte auffallende Bestrahlungsstärke kompensiert. Diese verkürzten Belichtungszeiten stellen hierbei jedoch klinischen Hauptanreiz dar, weswegen die für diese im Studiendesign konzipierten Subgruppen gefertigten Prüfkörper nur von der Oberseite bestrahlt wurden. Hierbei sollte erwähnt werden, dass diese verkürzten Belichtungszeiten in Kombination mit hierfür nicht konzipierten RBCs und inadäquaten LCU klinisch, getrieben durch Zeitmangel und daraus resultierenden betriebswirtschaftlichen Implikationen, bereits angewendet werden. Auch zu beachten ist, dass die LCU – im Gegensatz zu der für die OS-RBCs verwendeten Einheit – neben dem klassischen Peak im blauen Wellenlängenbereich einen zusätzlichen Peak im blau-violetten Bereich des Emissionswellenlängenspektrum ($\lambda \approx [380;475]$ nm) aufwies. Im Gegensatz hierzu wurden im Falle der OS-RBCs, welche mit einer konventionellen Blaulicht-LCU ($\lambda_{\max} \approx 460$ nm) bestrahlt wurden, die Polymerisationsmethoden in keiner Art und Weise variiert und die Bestrahlung exklusiv zu dem in ISO 4049 (International Organization for Standardization, 2018) gefordertem Standard durchgeführt, um etwaige Störeffekte als Resultat einer inhomogenen Polymerisation unter den verschiedenen Materialien gänzlich auszuschließen.

2.2.5 Statistische Auswertung der Daten

Für beide Datensätze wurden zunächst die Normalverteilung und Varianzgleichheit der makro- und mikromechanischen Parameter i.e., die verhältnisskalierten Ergebnisse des 3PBT und der instrumentierten Eindringtiefe (DSIT), pro Gruppe mithilfe von Kolmogorov-Smirnov sowie Levenes Tests sichergestellt. Die potenziell-signifikanten Effekte der beschleunigten Alterung konnten im Falle der OS-RBCs innerhalb eines Materials – ergo prae Alterung versus post Alterung – anhand von t-Tests verifiziert werden. Ein t-Test wurde weiterhin verwendet, um signifikante Unterschiede zwischen den Ober- und Unterseiten der Prüfkörper hinsichtlich des DSIT in der BF-RBC Studie darzustellen. Die Alterungseffekte hingegen wurden für die drei unterschiedlichen Belichtungsmethoden innerhalb besagter Studie über eine Einweg-Varianzanalyse erforscht. Darüber hinaus wurden zur Offenlegung von signifikanten Unterschieden zwischen den Materialien bzw. Belichtungsmethoden innerhalb einer Alterungssequenz weitere Einweg-Varianzanalysen verwendet, welchen in allen Fällen subsequent Tukeys post-hoc Tests folgten, um die Gruppen quantitativ entweder miteinander zu paaren oder voneinander zu differenzieren. Die signifikanten Effekte aufgrund der unabhängigen Variablen, Material bzw. Belichtungsmethode und Alterung, sowie deren Interaktion und der resultierenden Effektstärke im Hinblick auf die erhobenen makro- und mikromechanischen Parameter mithilfe von multivariaten Varianzanalysen für beide Studien demonstriert. Abschließend wurde im Falle der OS-RBCs zusätzlich eine Pearsons Korrelationsanalyse durchgeführt, welche unterschiedliche Maße von positiver gemeinsamer Varianz zwischen den Ergebnissen des 3PBT und der DSIT nachwies.

Mögliche signifikante Effekte der unabhängigen Variablen auf den observierten Frakturmechanismus wurden, aufgrund des vorliegenden Nominalskalenniveaus, in beiden Studien ausschließlich über einen Chi-Quadrat Test verifiziert.

Abschließend wurde die Zuverlässigkeit pro Versuchsgruppe mithilfe einer Weibull Analyse, welche häufig für spröde Werkstoffe angewendet wird, über den Weibull Modulus selbst quantifiziert. Im Hinblick auf die relative Größe eines potenziell fatalen Fehlers berücksichtigt die Weibull Verteilung im Gegensatz zur Gausschen Normalverteilung ausschließlich die „schwächsten Glieder“, also die größten Inhomogenitäten, Inklusionen oder Blasen, welche den Bruch a priori erst ermöglichen. (Quinn & Quinn, 2010) Über die experimentell ermittelte Festigkeit einer Stichprobe und der dazugehörigen charakteristischen Festigkeit, also dem Festigkeitswert bei welchem 63% aller Prüfkörper innerhalb einer Versuchsgruppe versagen, kann mithilfe der Weibull Gleichung die relative Versagenswahrscheinlichkeit dieser Stichprobe ermittelt werden. Eine große Rolle spielt hierbei der bereits erwähnte Weibull Modulus, der spezifisch für jedes Material bzw. Versuchsgruppe ist, da dieser exponentiell in den Quotienten aus gemessener und charakteristischer Festigkeit einfließt. Logarithmiert man nun die Weibull Gleichung in zwei Instanzen lässt sich diese als lineare Funktion darstellen, wobei die Steigung jetzt den Weibull Modulus selbst repräsentiert. Eine Ermittlung des Mittelwerts, den zugehörigen Konfidenzintervallen und der Passgenauigkeit der Stichprobe zur idealen Linearfunktion ist ebenfalls möglich, was nun wiederum einen quantitativen Endpunkt für die Zuverlässigkeit eines Materials unter Berücksichtigung der experimentellen Methodik darstellt.

Wichtig zu beachten ist hierbei, dass die Validität der errechneten Zuverlässigkeit nur bei einer ausreichenden Prüfkörperanzahl gegeben ist, wofür in der Literatur in der Regel ein Minimum von 20 Prüfkörpern postuliert wird. (Quinn & Quinn, 2010) Ein großer Vorteil der Weibull Analyse in Addition zu einer klassischen statistischen Auswertung ist zudem die Möglichkeit den, in unterschiedlichen Studien ermittelten, Weibull Modulus für ein Material unabhängig von Testmethode und Prüfkörpergeometrie miteinander zu vergleichen. So können beispielsweise die Ergebnisse eines die Resultate eines 3PBTs jeweils mit der Prüfkörpergeometrie nach ISO 4049 und NIST No. 4877 objektiv nur unter Berücksichtigung des Weibull Modulus miteinander verglichen werden. (Ilie, 2021)

3. Zusammenfassung:

Die Vorzüge der zwei, in den Publikationen analysierten, Konzepte und damit auch die Rechtfertigung für eben diese Modifikation sind auf den ersten Blick apparent. Erstens soll die Anwendung der RAFT-Polymerisation die, im Mittel für eine Restauration notwendige, Zeit verkürzen, insofern die totale Belichtungszeit auf bis zu drei Sekunden reduziert werden kann, ohne dabei in Abstrichen in der Prozess- und Ergebnisqualität sowohl für den Behandler als auch den Patienten zu resultieren. Zweitens verspricht der Einsatz des nächsten Konzeptes, also den OS-RBCs, dem Kliniker eine optimale Ästhetik bei adäquater Funktionalität ohne dabei auf eine zusätzliche Farbnahme angewiesen zu sein. Beide Konzepte tragen also potenziell zur Erleichterung des klinischen Arbeitsalltages und der Erhöhung maximal-möglicher Effizienz bei. Dabei sollte bedacht werden, dass die daraus resultierenden reduzierten Behandlungszeiten und Vereinfachungen im Arbeitsfluss zwar wünschenswert sind, aber auch dass der eigentliche Erfolg bzw. Misserfolg vor allem vom Zeitraum abhängt, in welchem sich eine Restauration funktional in-situ befindet. Die Materialcharakteristika von RBCs sind hierbei der Dreh- und Angelpunkt bei der Realisation dieser zwei Anforderungen und sollten – gerade bei neuartigen RBC-Konzepten – ausreichend in-vitro in Hinsicht auf die Langzeitstabilität evaluiert, um mögliche Konsequenzen der Materialmodifikation von potenziell störenden weichen Faktoren zu trennen.

Gerade deswegen wurde in beiden Veröffentlichungen gleichsam herausgearbeitet, ob und inwieweit die mechanischen Eigenschaften, die apparente Zuverlässigkeit und die vorliegende Frakturmechanismen durch beschleunigte Alterung und die Effekte der vorliegenden RBC-Modifikationen beeinflusst wird. Sei es – eben wie beim vorliegenden BF-RBC – eine Materialkomponente, welche die Polymerisation maßgeblich beeinflusst, oder die Zusammensetzung des Komposits in-toto über charakteristische Vertreter eines spezifischen Subtypus an RBCs hinweg. Zusätzlich wurde das Charakteristikum der Lichttransmission des OS-RBC Subtypus erforscht, um potenziell auch parametrische Unterschiede hinsichtlich eines der Hauptverkaufsargumente dieser Materialien herauszuarbeiten.

Als Resultat der ersten Publikation lässt sich hierbei festhalten, dass die Konsequenzen der drastisch verkürzten Belichtungszeiten über die RAFT-Polymerisation, erst nach finaler Alterung regelmäßig zu signifikanten Unterschieden in den experimentell-determinierten Materialparametern führen konnten. Was durchaus auf eine mögliche Verschlechterung der chemischen Kreuzvernetzung des Kunststoffpolymers aufgrund der verkürzten Belichtungszeiten hindeutete, wohingegen die Zuverlässigkeit des Materials im Wesentlichen hierdurch unverändert blieb. Im Gegensatz hierzu waren signifikante Unterschiede als Folge der Modifikation der RBC-Rezeptur hin zum Konzept der OS-RBCs bereits nach jeder Alterungssequenz evident. Hierbei exhibierten die Materialien, welche ein Füllkörpersystem aus irregulär geformten Splitterpartikeln mit den Monomeren UDMA und TEGDMA kombinierten, die höchsten initialen und finalen mechanischen Parameter sowie Zuverlässigkeit. Andererseits konnte eine erhöhte Lichttransmission auf die Verwendung von rein-sphärischen, über das Sol-Gel-Verfahren hergestellten, Füllkörpern zurückgeführt werden.

Summa summarum lässt sich festhalten, dass die Umsetzung beider Konzepte als erfolgreich anzusehen ist, weshalb im Folgenden nun die relevantesten Resultate und konfluenten Kausalitäten beider Publikationen separat beleuchtet werden sollen.

3.1 Langzeitstabilität von RAFT-modifizierten Einschichtfüllungskompositen unter Berücksichtigung von ISO- und klinisch relevanten Belichtungsmethoden

Zu Beginn der zusammenfassenden Betrachtung dieser Studie muss eingangs der Gedankengang hinter der Variation in den Belichtungszeiten und der in den subsequenten Alterungsmethoden, welchen die Versuchsgruppen ausgesetzt waren, eingegangen werden. Die in der ISO 4049 postulierte Belichtungszeit von 20 s per Prüfkörperdrittel an beiden Oberflächen der Prüfkörper (International Organization for Standardization, 2018) stellt hier in gewisser Weise einen Goldstandard dar. Ein gegebener Prüfkörper innerhalb der ISO-Gruppe erhielt mit einer totalen Belichtungszeit von zwei Minuten, also drei-mal 20 Sekunden pro Seite, das arbiträre Maximum an RE sowie Bestrahlungsstärke. Es ist somit davon auszugehen, dass diese Prüfkörper im Vergleich zu den verkürzten und „einseitigen“ Polymerisationsmethoden den maximalen Gehalt an kreuzvernetzten Polymeren und die niedrigste Menge an unreaktiertem Restmonomer enthalten, was wiederum zu erhöhten mechanischen Eigenschaften prä- und post-Alterung führen sollte. Da vergleichbare Eigenschaften zu denen, welche typischerweise über die ISO-Belichtungsmethode, auch über eine stark verlängerte, einseitige Bestrahlung ($t > 20$ s) erreicht werden können (N Ilie et al., 2013), war es deshalb notwendig für die hier vorgestellten klinischen Konditionen diese Zeiten zu unterschreiten. Hierfür bot sich einmal das Hauptnovum des BF-RBCs i.e., die minimale Belichtungszeit von drei Sekunden in Kombination mit der Hochleistungs-LCU, sowie die alternative Bestrahlungszeit von zehn Sekunden, welche vom Hersteller für konventionelle LCUs empfohlen wird (Todd, 2019), an. Idealerweise sollten sich die gemessenen, errechneten und observierten Parameter dieser zwei Methoden nicht von denen der ISO-Methode unterscheiden.

In der Tat waren die signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Versuchsgruppen erst nach der finalen Alterungssequenz i.e., der Lagerung in Alkohol, welche nach Heintze et al. einen effektiven Prädiktor für die tatsächliche klinische Langlebigkeit darstellen kann (Heintze et al., 2017), regelmäßig apparent. Hierbei ist hervorzuheben, dass sich beispielsweise die Biegefestigkeit über zwei Alterungsschritte hinweg zwischen den einzelnen Versuchsgruppen nicht signifikant unterschied (Anhang A, Abbildung 1). Auch die mikromechanischen Eigenschaften, wie beispielsweise Martens- und Vickershärte (A, Abb. 3 & 4), unterschieden sich entweder nicht signifikant oder nur gering. Unerwarteterweise wurden für die Prüfkörper, welche nur drei Sekunden bestrahlt wurden, teilweise die höchsten mittleren Parameter erfasst. Erste Kontraste zu diesem Trend waren jedoch im Biegemodul (A, Abb. 2) und den hohen Standardabweichungen der mikromechanischen Parameter, welche besonders an den Unterseiten der Drei-Sekunden-Prüfkörper nach der finalen Alterungssequenz zunahm (A, Abb. 3 & 4), zu erkennen. Die signifikant erhöhte Degradation der Unterseiten im Vergleich zu den Oberseiten wurde zudem noch mithilfe eines studentischen t-Tests verifiziert ($p < 0,05$).

Ähnliche Muster ließen sich auch aus den Ergebnissen der Weibull Analyse ableiten. Innerhalb einer Alterungssequenz überschritten sich die Konfidenzintervalle der kalkulierten Weibull Moduli zwischen den individuellen Versuchsgruppen zu großen Teilen, wobei die Zehn-Sekunden-Gruppe bis zur finalen Sequenz am unzuverlässigsten abschnitt. Allerdings ist hierbei zu bemerken, dass der Weibull Modulus zur Mitte der Alterungssequenz sogar die initialen Werte überschritt, aber darauf eine prägnante Reduktion erfuhr. Die Lagerung in Alkohol stellte offensichtlich einen substanziellen Stressor für die mechanische Integrität der Prüfkörper dar, was auf die Auslaugung von residualem Monomer in das Lösungsmittel zurückzuführen ist. (Sideridou &

Karabela, 2011; Szczesio-Wlodarczyk et al., 2020) Auch zu beachten ist, dass ein hoher Weibull Modulus zwar ein Maß für eine hohe Zuverlässigkeit ist, was natürlich im klinischen Szenario wünschenswert ist, aber dabei auch auf das Vorhandensein eines singulären, vorherrschenden Fehlertypus hinweist. (Quinn & Quinn, 2010) Es ist deswegen essenziell diesen vorherrschenden Fehlertypus (und in geringerem Maße auch dessen Größe) eindeutig zu definieren. In einem spekulativen Szenario würde eine Pore, welche konstant und vorhersagbar an der Unterseite eines hypothetischen Prüfkörpers, in einem relativ erhöhten Weibull Modulus resultieren. Man kann bereits erahnen welche Konsequenzen eine solche Pore im klinischen Kontext aus mikrobieller und mechanischer Sicht haben könnte. Die Kombination aus Weibull Analyse und Fraktographie ist somit zu empfehlen, wie im Folgenden ersichtlich wird.

Interessanterweise zeichneten die observierten Frakturmechanismen ein sehr viel klareres Bild hinsichtlich der Konsequenzen der artifiziellen Alterung als die obigen physikalischen und mathematischen Parameter. Der Frakturmechanismus, welcher die geringsten Anzeichen eines spröden Bruches aufwies, war vor allem nach der dritten und letzten Alterungssequenz anzutreffen (A, Abb. 5 & 6). Hieraus lässt sich ableiten, dass die Prüfkörper, aufgrund der Alterung, vor dem kritischen Versagen weniger absolute Energie absorbieren konnten, was auch durch einen Chi-Quadrat Test statistisch bestätigt wurde ($p < 0,05$). Tatsächlich war auch die gemessene Biegefestigkeit für die Prüfkörper, welche diesem Frakturmechanismus zugeordnet werden konnten, niedriger als die der alternativen Modi (A, Abb. 7). Im Gegensatz hierzu waren keine signifikanten Differenzen zwischen dem observierten Frakturmodus und der Belichtungsmethode zu erkennen ($p = 0,967$).

Da die Komposition des BF-RBCs, die strukturellen Gegebenheiten und der Operator selbst über die gesamte Studie hinweg als konstant galten, konnten die beschriebenen Diskrepanzen vor allem auf die Unterschiede in der Belichtungszeit und der damit verbundenen Alteration der Kreuzvernetzung des Kunststoffpolymers zurückgeführt werden. Die physische und chemische Kreuzvernetzung des Polymers hängt zum einen von der verwendeten Monomerrezeptur und zum anderen von der initial generierten Anzahl an Photoradikalen, welche den Polymerisationsprozess a priori erst starten, ab. Basierend auf einer verhältnismäßig hohen physischen Quervernetzung, werden zwei der hier verwendeten Basismonomere, Bis-GMA und Bis-EMA, typischerweise mit einer erhöhten mechanischen Stabilität assoziiert, wobei die mittlere Konversionsrate, aufgrund der räumlichen Struktur und der totalen Anzahl an C = C Doppelbindungen im Vergleich zu anderen Basismonomeren relativ gering ist. (Barszczewska-Rybarek, 2019) Um diese Problematik zu umgehen liegen in non-experimentellen RBCs in der Regel heterogene Mischungen aus Basismonomeren vor, um die Vorteile der mechanischen Stabilität eines Bis-GMA bzw. Bis-EMA Homopolymers mit der erhöhten Konversionsrate eines zum Beispiel UDMA Polymers zu kombinieren. Weiterhin können sich diese propagierenden Polymere, verursacht durch intermolekulare sterische Wechselwirkung, auch in linearen Geometrien aufreihen, welche langen wenig verzweigten Ketten ähneln und damit auch in einer geringeren chemischen Kreuzvernetzung resultieren. (Barszczewska-Rybarek, 2019) Diese Kettengeometrie ist natürlich weitaus suszeptibler gegenüber jeglichen applizierten Kräften, was die mechanische Stabilität der gesamten Füllkörper-Polymer-Konstruktion gefährden würde. Deswegen finden sich innerhalb eines RBCs typischerweise Co-monomere, welche die intermolekulare Kreuzvernetzung des Polymers faszilitieren. Im vorliegenden BF-RBCs wurde dies einmal über die Inkorporation des Co-monomers DCP bewerkstelligt, welches die totale Viskosität der Monommischung senkt und damit die Fluidität zwischen den einzelnen Basismonomeren erhöht, was wiederum die Kreuzreaktion zweier möglicher Partner erleichtert. (Todd, 2019) Zum anderen wurde der Rezeptur des Komposits auch

AFCT-Agenzien zugesetzt. Diese BAS-Reagenzien sind in der Lage während des Polymerisationsprozesses weitere intermediate Radikale zu bilden, die nun entweder aus weiteren BAS erneute propagierende Radikale abspalten oder aber die Konversion zweier C = C Doppelbindungen in eine kohärente aliphatische C – C Einzelbindung ermöglichen. (Gorsche et al., 2014) Allerdings ist diese sogenannte RAFT-Polymerisation nicht unabhängig von einem initialen, propagierenden Radikal, da diese Polymerisationskaskade überhaupt erst initiiert werden muss. Bei den direkten Kompositen werden diese initialen Radikale meist mithilfe des Photoinitiators erzeugt und sind somit abhängig von der absoluten Anzahl an applizierten Photonen. Deswegen ist es imperativ die, durch die verkürzte Bestrahlungsdauer verursachte, verminderte RE und somit geringere Photonenanzahl, über eine erhöhte Strahlungsintensität und die Verwendung eines feinadjustierten BGD-basierten Norrish-Typ I Photoinitiators zu kompensieren, um die absolute Konversionsrate des Polymernetzwerks konstant zu halten. (Ilie & Watts, 2020)

Die oben vorgestellten Daten deuten zwar darauf hin, dass dieser Kompensationsversuch nicht vollständig erfolgreich war, da offensichtlich gerade an den Unterseiten der Drei-Sekunden-Versuchsgruppe ein Unterschied in der Polymerkruzvernetzung zu verzeichnen war. Dennoch sollte die Umsetzung des Konzeptes der RAFT-Polymerisation als vielversprechend innerhalb der BF-RBCs angesehen werden, da die ermittelten initialen bzw. finalen mechanischen Parameter mehr als nur adäquat sind. In ähnlicher Weise, ist auch die Zuverlässigkeit aller Versuchsgruppen am oberen Ende des Zuverlässigkeitsspektrums anzusiedeln. Es wäre pedantisch nur aufgrund der schmalen Unterschiede in dieser in-vitro Studie das Konzept vollständig zu verwerfen, da die in-vivo Vorteile der „Drei-Sekunden-Polymerisation“ potenziell immens sind. Es ist zu bedenken, dass die Wichtigkeit der Belichtungszeiten im klinischen Alltag – sei es aufgrund von Zeitengpässen, der damit verbundenen erniedrigten Konzentration oder schlichtweg Ignoranz – oftmals kritisch unterschätzt und fälschlicherweise verkürzt werden. Die ersten Beiden dieser „drei Polymerisationstodsünden“ können über die RAFT-Polymerisation und den damit herabgesetzten Zeitaufwand entweder komplett bzw. teilweise ausgeglichen werden. Für die Letzte besteht auch – mit oder ohne RAFT-Polymerisation – keine Abhilfe.

3.2 Langzeitstabilität und Phototransmissionseigenschaften von universal-chromatischen Kompositen

Grundlegend stellen die OS-RBCs eine zusätzliche Subkategorie der konventionellen RBCs dar, deren Hauptanreiz dabei die Möglichkeit ist jede umliegende Zahnfarbe über nur einen einzelnen universellen RBC-Farbtönen und eine Schattierung optimal zu imitieren. (Schweppe et al., 2020; Tokuyama Dental, 2019b) Über dieses Charakteristikum hinweg, sind die OS-RBCs keine einheitliche Materialklasse. Sowohl die Größe, Anzahl und Geometrie der Füllkörper, ebenso wie die Kunststoffmatrix der OS-RBCs variieren beträchtlich von Hersteller zu Hersteller, was die Auswahl des richtigen Werkstoffes – sollte sich der klinisch tätige Zahnarzt für die Umsetzung des oben genannten Konzeptes entschieden haben – erheblich verkompliziert. Aus diesem Grunde wurden für diese zweite Studie eine Selektion von drei repräsentativen Vertretern der OS-RBCs ausgewählt, wobei zwei dieser Vertreter vom selben Hersteller stammten. Vorausgreifend sei hier angemerkt, dass selbst innerhalb dieser „Schwestermaterialien“ eine verhältnismäßig geringe Variation der Materialkomposition bereits zu signifikanten Unterschieden führte. Das Hauptaugenmerk der vorgestellten Publikation lag also erneut darauf den kleinsten gemeinsamen Nenner einer jeder Restauration i.e., die Langzeitstabilität, auf die kompositionellen Differenzen zwischen den drei Materialien zurückzuführen. Um den Einfluss der Bestrahlungszeit auf die Prüfkörper als

Störvariable auszuschließen, wurde in dieser Studie ausschließlich entlang der in ISO 4049 festgelegten Anweisungen lichtpolymerisiert (International Organization for Standardization, 2018), womit jegliche zusammenhängende Diskrepanzen allein auf die spezifischen Materialkompositionen der jeweiligen RBCs zurückzuführen sind. Entsprechend konnte dann die siebentägige Lagerung aus der Alterungssequenz entfernt werden, da die Alkohollösung vor allem zur Auslaugung von nicht-reagiertem residualen Monomer (Sideridou & Karabela, 2011; Szczesio-Wlodarczyk et al., 2020) dient, was bei einem „optimalen“ Belichtungsprotokoll marginal und zumindest konstant innerhalb dieser Studie aufgrund der Non-variation der Belichtungszeiten ausfallen sollte.

Trotz der optimalen Polymerisationsbedingungen konnten signifikante Effekte der Variablen „Material“ und „Alterung“ mithilfe der studentischen t-Tests und der multivariaten Varianzanalyse statistisch nachgewiesen werden. Die größere geschätzte Effektstärke war hier sowohl für die makro- als auch mikromechanischen Parameter definitiv auf Seiten der Variable „Material“, was aufgrund der substantiellen Unterschiede zwischen den OS-RBCs zu erwarten war. Die jeweiligen Trends, die sich als Konsequenz der Interaktion der beiden Variablen ergaben, waren ebenso eindeutig. Besonders aussagekräftig war hierbei, dass das OS-RBC mit dem am höchsten deklarierten volumetrischen Füllkörpergehalt (Omnichroma, OC) (Tokuyama Dental, 2019a) konstant die schwächsten makro- (Anhang B, Abbildung 1 & 2) und mikro-mechanischen (B, Abb. 3 & 4) Parameter erzielte, wobei der Füllkörpergehalt in der Literatur generell bis zu einem Maximum von 80 Vol.-% mit einer erhöhten Biegefestigkeit und erhöhtem Biegemodul assoziiert wird. (Braem et al., 1989) Allerdings ist der zuzuschreibende Benefit der erhöhten Füllkörpergehalt in der Regel bereits um circa 60 Vol.-% maximal. (Ilie & Hickel, 2009; Kim et al., 2002) Um die Thematik des Füllkörpergehalts noch weiter zu verkomplizieren, ist zudem zu beachten, dass die initial höchsten makromechanischen Parameter (B, Abb. 1 & 2) dem OS-RBC mit dem geringsten Füllkörpergehalt zuzuschreiben sind (Venus Pearl, VP) (Kulzer GmbH, 2019), wohingegen die höchsten mikromechanischen Eigenschaften (B, Abb. 3 & 4) dem OS-RBC mit den größten volumetrischen Füllkörperanteil sowie Füllkörperdurchmesser (Venus Diamond, VD) (Kulzer GmbH, 2020) zugeschrieben wurden. Interessanterweise war der Effekt der artifiziellen Alterung auf die Biegefestigkeit eben jenes Komposits – im Gegensatz zu allen anderen OS-RBCs – non-signifikant. Auf der anderen Seite konnte ein stärkerer Anstieg der Standardabweichungen dieses OS-RBCs (B, Abb. 1 – 4) für alle gemessenen Parameter nach der Alterungssequenz verzeichnet werden, was wohl auf eine relativ-verstärkte Degradation der Füllkörperphase bei zunehmendem Durchmesser zurückzuführen war. (Schwartz & Söderholm, 2004)

Die Weibull Analyse ergab ein ähnliches Bild analog zum bereits aufgeführten Muster. Besonderes Augenmerk ist hierbei jedoch auf den Weibull Modulus für VP zu legen, der drastisch erhöht war, worauf sich die Frage stellte, ob und wie weit der Frakturmechanismus der respektiven Prüfkörper alteriert wurde. Als möglicher Auslöser hierfür war einmal eine gewisse Ungewissheit mit den berechneten Weibull Moduli in Betracht zu ziehen, da die Größe von zwanzig Prüfkörpern je Gruppe genau an der Grenze der Durchführung einer substantiellen Weibull Analyse liegt. (Quinn & Quinn, 2010) Alternativ kann aber auch das Auftreten eines „Heftungseffektes“ zur Deflexion und temporären Arretierung der propagierenden Mikrofrakturen entlang der Präpolymerisate, welche nur in VP zu finden waren, geführt haben. (Kim et al., 1994) Dies hätte zur Folge gehabt, dass die jeweiligen Prüfkörper mehr Energie vor dem finalen Versagen absorbieren konnten, wodurch sich sowohl Biegefestigkeit als auch Weibull Modulus erhöhten.

Die Ergebnisse der fraktographischen Untersuchung der Überreste des 3PBT stützten diese Hypothese allerdings nur zu einem gewissen Maße. Zwar waren die Präpolymerisate eindeutig Teil der Komposition des besagten Komposites (B, Abb. 5), aber eindeutige Alleinstellungsmerkmale

in der Bruchmorphologie ließen sich im Vergleich zu den übrigen OS-RBCs nicht ausmachen. Tatsächlich waren die klassischen Merkmale eines überwiegend spröden Bruches i.e., Hacklesche Linien, glatte Bruchspiegel und eine distinkte Kompressionszone, über alle Materialien hinweg festzustellen. Wobei der Bruchmechanismus, der die schwächste Ausprägung dieser Merkmale zeigte (B, Abb. 6), nicht bei OC katalogisiert werden konnte. Allerdings stützen die durchgeführten Chi-Quadrat Tests diese Observation dadurch, dass nur die Materialvariable mit dem festgestellten Bruchmechanismus in einen signifikanten Zusammenhang gebracht werden konnte ($p = 0,008$). Die einzigartige Füllkörpergeometrie und -verteilung (B, Abb. 7 & 8) konnte auch visuell als mögliche Ursache für das Fehlen dieses Bruchmodus im genannten Material hinzugezogen werden. Tatsächlich waren die uniform-kugeligen Füllkörper in OC im Vergleich mit Abstand am kleinsten und zahlreichsten, was vermutlich ein Resultat der Füllkörperproduktion über das Sol-Gel-Verfahren ist. (Tokuyama Dental, 2019b) Mit großer Wahrscheinlichkeit ist das suboptimale mechanische Verhalten der OC-Prüfkörper, vor allem auf diese Füllkörpermodifikation zurückzuführen, da die Bedeutung größerer Füllkörper und Füllkörperagglomerate für die gesamte mechanische Stabilität nicht zu vernachlässigen ist. (Masouras et al., 2008) Zudem kann auch eine irreguläre Füllkörpergeometrie zu höheren mechanischen Eigenschaften beitragen, da diese eine höhere apparente Grenzfläche zur Kunststoffmatrix aufweisen, was wiederum die applizierte Spannung über eine größere Gesamtgrenzfläche verteilt. (Sakai et al., 2021) Anhand der Feldemission-Rasterelektronenmikroskopie war zudem zu erkennen, dass diese sphärischen Füllkörper, vor allem in den kleineren Vergrößerungen, keine einheitliche Elektronendichte aufwiesen (B, Abb. 7). Basierend auf der Deklaration des Herstellers, können zwei Füllkörperarten unterschieden werden, welche beide Zirkon- und Siliciumdioxid in unbekannter Menge enthalten. (Tokuyama Dental, 2019b) Aufgrund des verwendeten Sol-Gel-Verfahrens und dem Anspruch des Herstellers die refraktiven Indizes von sowohl Kunststoffmatrix als auch Füllkörper weitestgehend einheitlich zu gestalten, lag die Annahme nahe, dass die weniger elektronendichten Areale entweder repräsentativ für Füllkörper mit einer geringeren atomaren Massenzahl i.e., Siliciumdioxid, sind und/oder einen Hybrid aus Füllkörper und ummantelnden Polymer darstellen. Über den Kunststoffmantel, der typischerweise produktionsbedingt erzeugt wird (Suzuki et al., 1991), wäre das mittlere Volumen der Füllkörper effektiv erhöht, wobei der absolute Gehalt des anorganischen Füllkörperkerns selbst unverändert bliebe, was dann wiederum die schwachen mechanischen Eigenschaften erklären könnte.

Diese mechanischen Einbußen wurden offensichtlich in Kauf genommen, um den potenziellen BE einer OC-Restaurations zu maximieren. Tatsächlich war die de facto Absorbanz und die effektive Lichttransmission offenbar eine direkte Konsequenz der bereits diskutierten Füllkörper (und deren umgebendem Polymer), welche im Durchmesser teilweise kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes sind (Tokuyama Dental, 2019a) und damit die Dispersion und Reflexion besagten Lichtes auf ein Minimum begrenzen. Die irregulär geformten Füllkörper in Kombination mit einer unbekannt Menge an herkömmlichen Farbpigmenten, welche in VP und VD enthalten sind (Kulzer GmbH, 2019, 2020), verursachten wohl einen relativen Anstieg der gesamten optischen Grenzflächen, was wiederum die Lichttransmission durch erhöhte Refraktion inhibierte und damit die Absorbanz steigerte. Trotz alledem war die transmittierte RE und Bestrahlungsstärke nur um circa zehn Prozent geringer als das von OC etablierte Maximum (B, Abb. 9).

Um die hier vorgestellten Erkenntnisse in Relation zu setzen, müssen abschließend auch die Ansprüche, welchen die besprochenen OS-RBCs in einer potenziellen in-vivo Situation genügen müssen, definiert werden. Besteht beispielsweise die Indikation für eine direkte Restauration im Frontzahnbereich, sollten die ästhetischen Anforderungen an das selektierte Material in der vorauslaufenden Entscheidungsfindung entsprechend hoch-reguliert werden. Allerdings sollte

nichtsdestotrotz diese Skalierung nicht leichtfertig vorgenommen werden, da die Funktionalität in-situ und Langlebigkeit einer Restauration als eigentlicher zahnmedizinischer Erfolg gewertet werden müssen. Dementsprechend sollten Daten zur Langzeitstabilität eines zahnärztlichen Werkstoffes, welche sowohl für den Patienten als auch den Behandler ein wertvolles Werkzeug im Prozess der informierten Entscheidungsfindung darstellen, niemals unterschätzt werden.

3.3 Konklusionen

Sowohl das Konzept der RAFT-Polymerisation als auch die universal-chromatischen Komposite sind im Wesentlichen als vielversprechend anzusehen und symbolisieren die rege Weiterentwicklung dieses Teilbereiches der zahnärztlichen Werkstoffkunde. Beide Weiterentwicklungen sind zum gegenwärtigen Zeitpunkt nach den international postulierten Standards als ausreichend für den klinischen Einsatz anzusehen und könnten in den kommenden Jahren und Jahrzehnten zunehmend in den praktischen Alltag eingebunden werden. Jedoch müssen auch hier für den adäquaten und effektiven Einsatz der jeweiligen Werkstoffe wichtige Details, wie das korrekte Polymerisationsprotokoll oder die richtige Indikationsstellung, beachtet werden, da diese bei diesen hochspezialisierten und feinjustierten Materialien maßgeblich am Erfolg oder Misserfolg einer Restauration beteiligt sein können.

4. Summary:

The benefits of the two concepts, analyzed in the publications below, and as such the justification for those modifications are apparent at first sight. Firstly, the application of RAFT-polymerization should shorten the mean time required for a restoration, forasmuch as it reduces the total curing down to a minimum of three seconds, without having to reconcile any drawbacks during the process itself or with the resultant quality for both patient and practitioner. Secondly, the usage of the next concept i.e., the OS-RBCs, promises optimal aesthetics with adequate functionality to the clinician without the need for additional color determination. Ergo both concepts, serve to simplify the everyday clinical workflow and further the maximum of possible efficiency. Still, it should be noted, that while reduced treatment times and optimal aesthetics are most definitely commendable, the ultimate success or failure of a restoration is mainly dependent on the cumulative time of functional in-situ performance. Material characteristics of any RBC are pivotal in their contribution towards the realization of these challenges and as such the sufficient evaluation of those properties – especially in regard to novel RBC-concepts – in an in-vitro environment becomes most invaluable, in order to separate the consequences of the material modification from any confounding soft factors.

Because of this, it was of the utmost importance in both publications to explore the extent of how the mechanical properties, apparent reliability and the underlying fracture mechanisms may be altered through accelerated aging and the effects of the modifications to the RBC-formula. Be that – in regard to the present BF-RBC – a component instrumental to the polymerization process itself or the composition of characteristic representatives of a specific RBC-subtype as a whole. The light-transmissions of that OS-RBC subtype was furthermore investigated, to possibly declare any parametric differences concerning one of the main selling points in-between these materials.

The results of the first publication highlights, that the consequences due to the drastically shortened curing times by way of RAFT-polymerization, were only regularly apparent in the experimentally determined material parameters in a significant manner after the final aging sequence. Which did hint at a possible deterioration of the chemical crosslink in the resin polymer, caused by the shortened irradiation times, whereas the reliability of the material remained seemingly unaffected. On the contrary, significant differences as a consequence of the modification of the RBC-formulation were readily evident after every aging sequence. At these points the materials, which combined a filler system consisting out of irregularly shaped crushed particles with the monomers of TEGDMA and UDMA, exhibited the highest initial and final mechanical parameters as well as reliability. On the other hand, an increase in light-transmission was linked to the utilization of purely spherical filler particles, produced via the Sol-gel method.

Through the lens of material science, the application of both concepts in essence should be deemed a success, which is why the most relevant results and confluent causalities of both publications shall be highlighted separately in the following.

4.1 Long-term stability of a RAFT-modified bulk-fill resin-composite under clinically relevant versus ISO-curing conditions

At the start of the summarization of this study, the rationale behind the varying curing times and sequential aging conditions, which the experimental groups were subjected to, must be addressed shortly. The 20 s of irradiation time on each third for both surfaces of the respective testing specimens, as postulated in ISO 4049 (International Organization for Standardization, 2018), serves as a quasi-gold standard in this study. Any testing specimens, assigned to the ISO-curing group, were thus cured for a total of two minutes, ergo three-times 20 seconds on each side, which serves as the arbitrary maximum of the received irradiance and in-turn RE. Based on this the assertion can be made, that these specimens should exhibit the highest amount of possible polymer crosslinking as well as the lowest quantity of residual unreacted monomer when compared to the shortened and “unilateral” curing conditions, which in-turn should lead to the highest mechanical properties both pre- and post-aging. Considering that comparable properties to those generated by the ISO-curing method can also be achieved via an increased irradiation time ($t > 20$ s) unilaterally (N Ilie et al., 2013), the clinical curing methods, introduced in this study, necessarily had to undercut these time frames. To fulfill this purpose the main novelty of the BF-RBC i.e., a minimum of three seconds of irradiation paired with the high-powered LCU, as well as the alternative curing time of ten seconds, which is recommended for any “conventional” LCU by the manufacturer (Todd, 2019), were chosen. Ideally, no differences due to these three variant curing methods should have been present in any of the measured, calculated and observed parameters.

Significant differences in-between the experimental groups were, as a matter of fact, only regularly apparent after the final aging sequence i.e., storage in alcohol for seven days which can, according to Heintze et al., be used as an effective predictor of actual clinical longevity. (Heintze et al., 2017) It is especially important to note, for example, that the flexural strength of each experimental group did not significantly differ after the first two aging sequences (Appendix A, Figure 1). Several micromechanical properties, such as Martens and Vickers hardness, likewise did not differ significantly or only marginally (A, Fig. 3 & 4). Unexpectedly, some of the highest mean micromechanical parameters were recorded for the testing specimens, which were only irradiated for three seconds in total. Early contrasts to this trend were however evidenced by the flexural modulus (A, Fig. 2) and the higher standard deviations especially for the micromechanical parameters, which primarily increased at the bottom surfaces of the three-second specimens after the final aging sequence (A, Fig. 3 & 4). The significantly higher relative degradation of the bottom surface compared to the top surface was also confirmed via a student's test ($p < 0.05$).

Similar patterns also emerged from the results of the Weibull analysis. A majority of the confidence intervals of the calculated Weibull moduli overlapped in-between the individual curing groups for any given aging sequence, whilst the ten-second group was deemed the least reliable until the final aging condition. However, it must be noted, that the initial Weibull moduli were constantly surpassed at the time of the second aging sequence, although a sharp decline ensued eventually. Evidently, the storage in alcohol stressed the mechanical integrity of the testing specimens substantially, which is mostly due to the leaching of residual monomer into the solvent. (Sideridou & Karabela, 2011; Szczesio-Wlodarczyk et al., 2020) While a higher Weibull modulus can be considered as a measure of high reliability, which is certainly advisable in a clinical scenario, it also has to be noted, that a high Weibull modulus is also indicative of a single dominant

flaw type. (Quinn & Quinn, 2010) The identification of that preeminent flaw type (and to a lesser extent its very size) thus becomes essential. In a speculative scenario for example a pore, which is constantly and predictably located at the bottom edge of a hypothetical testing specimen, may result in a relatively higher Weibull modulus. One can already surmise the microbial and mechanical consequences such a pore could pose in a clinical context. The combination of Weibull analysis and fractography should thus be advised, which will be elaborated further in the following.

Interestingly, the picture painted by the observed fracture mechanisms as a consequence of artificial aging was much clearer than the physical and mathematical parameters shown above. The fracture mechanism, that showed the fewest signs of a distinctly brittle fracture, was only encountered after the third and last aging sequence (A, Fig. 5 & 6). Thus, it can be derived, that the testing specimens absorbed a lower amount of total energy prior to critical failure, due to aging, which was confirmed statistically via a Chi-square test ($p < 0.05$). The flexural strength of those specimens, attributed to that fracture mechanism, was indeed lower relative to the alternative modes (A, Fig. 7). In contrast, no significant dependencies were found for the applied curing method and the observed fracture mode ($p = 0.967$).

Since the composition of the BF-RBCs, the structural circumstances and the operator himself can be deemed a constant across the study, every described discrepancy can hence be traced back to the differences in curing time and the subsequent alteration of the crosslinking of the resin polymer. Physical and chemical polymer crosslinking is on one hand dependent on the monomer composition and on the other hand reliant on the amount of initially generated photo radicals, which start the polymerization process a priori. Based on a relatively high level of physical crosslink, two of the base monomers, Bis-GMA and Bis-EMA, are generally linked with a superior mechanical stability, whereas their mean conversion rate is relatively low due to their larger spatial structure and lesser degree of overall C = C double bonds in comparison to other base monomers. (Barszczewska-Rybarek, 2019) To tackle this issue, non-experimental RBCs usually exhibit a heterogeneous mixture of various base monomer, to combine the advantages of a Bis-GMA or Bis-EMA homopolymer with the increased conversion rates of, for example, a UDMA polymer. Furthermore, these propagating polymers may align themselves in a more linear geometry, caused by intermolecular steric interactions, akin to a long non-interconnected chain of polymer and thus result in a lower amount of chemical crosslink. (Barszczewska-Rybarek, 2019) This geometry of chains is naturally much more susceptible to any applied forces, possibly endangering the mechanical stability of the entire filler-polymer-construction. Because of this, comonomers are typically encountered in an RBC, which serve to facilitate the intermolecular crosslinking of the polymer. As such the RBC in discussion on the one hand incorporates a comonomer called DCP, which reduces the viscosity of the monomer mixture and in turn increases the fluidity in-between each of the base monomers, therefore easing the cross-reaction of two possible partners. (Todd, 2019) On the other hand AFCT-agents were also added to composite formulation. These BAS-reagents are capable of generating additional intermediate radicals during the polymerizations process, either by way of cleaving of additional propagating radicals off BAS or via converting at least two C = C double-bonds into an aliphatic C – C single bond. (Gorsche et al., 2014) However, the so-called RAFT-polymerization is not independent of an initial, propagating radical, which jump-starts the polymerization cascade in the first place. In direct composites these initiating radicals are typically generated with the help of a photo initiator and thus are dependent on the overall amount of the applied photons. As a result, it's imperative to compensate the reduced RE, caused by the shortened irradiation time, and in kind the diminished number of photons, through an increased irradiance and the implantation of a tightly adjusted BGD-based Norrish-

type I photo initiator, in order to balance the total conversion rate of the polymer network. (Ilie & Watts, 2020)

The data presented above may hint at the fact that this compensation attempt may not have been perfectly successful, as a difference of polymer crosslinking was definitely apparent, especially at the bottom surfaces of the three-second curing group. Nonetheless, the execution of the concept of RAFT-polymerization in the field of BF-RBCs should be viewed as promising, as both the initial and final mechanical parameters were more than adequate. Along these lines, the reliability of every experimental group can also be considered to be on the higher end of the reliability spectrum. Albeit it would be pedantic to scrap the concept of RAFT-polymerization in its entirety, based only on these small differences of this in-vitro study, since the potential benefits of a “three-second polymerization” in-vivo could be immense. In the context of everyday practice, it must be remembered, that the importance of polymerization itself is often – be that because of time constraints, the ensuing lack of concentration or simply ignorance – critically underestimated and just like that wrongly shortened. The first two of these “deadly sins of polymerization” can at least be partially if not completely overcome with the help of RAFT-polymerization and the thusly decreased time expenditure. Still, there may not be a cure for the final one, with or without RAFT-polymerization.

4.2 Long-term stability and light-transmission characteristics of one shade resin-based composites

In essence, OS-RBCs represent another subcategory of the conventional RBCs, with the main appeal being the possibility to optimally match any surrounding tooth color with only one single universal RBC-color and shade. (Schweppe et al., 2020; Tokuyama Dental, 2019b) Apart from that characteristic however, OS-RBCs cannot be considered as a unified material category. Size, amount and geometry of the filler particles, as well as the resin matrix of an OS-RBC vary greatly across manufacturers, which complicates the selection of the right material – should the practitioner have decided to apply the above-mentioned concept – increasingly. For this very reason, three exemplary representatives of OS-RBCs were selected for this study, two of which were produced by the same manufacturer. Jumping ahead, it should already be noted that even between these two “sibling materials” significant differences due to minor material composition variation were already evident. Hence the main of focus of the presented publication was to trace the common denominator i.e., long-term stability, back to the differences in composition across these three materials. To rule out any effects of the irradiation time as a confounding variable, light-polymerization in this study occurred exclusively according to the stipulations of ISO 4049 (International Organization for Standardization, 2018), meaning that any interrelated discrepancies can be attributed to each of the specific RBC-compositions. Henceforth, the seven-day storage could be removed from the aging sequence, since the alcohol solution mostly serves to leach out any unreacted residual monomer (Sideridou & Karabela, 2011; Szczesio-Wlodarczyk et al., 2020), which, when employing an “optimal” curing protocol, should be relatively low, if not constant across this study due to the non-variation of irradiation times.

Although, even under conditions of optimal polymerization, significant effects due to the variables “material” and “aging” were confirmed on the basis of a student’s t-test and a multivariate analysis of variance. A higher estimated effect size on both the macro- as well as micromechanical parameters was definitively calculated for the variable “material”, which was to be expected because of the substantial differences in-between the materials. The corresponding trends, caused by the interaction of both variables, was just as conclusive. Especially poignant was the fact that across

the board the OS-RBC with the highest declared filler volume (Omnichroma, OC) (Tokuyama Dental, 2019a) achieved the lowest macro- (Appendix B, Figure 1 & 2) and micro-mechanical parameters (B, Fig. 3 & 4), although in literature the filler volume is typically associated, up to a maximum of 80 vol.-%, with an increased flexural strength and modulus. (Braem et al., 1989) However, the attributable benefit of that filler load may regularly peak at around 60 vol.-%. (Ilie & Hickel, 2009; Kim et al., 2002) To further convolute this issue of filler loading, it must be noted, that highest initial macro-mechanical parameters (B, Fig. 1 & 2) were linked to the OS-RBCs with the lowest filler loading (Venus Pearl, VP) (Kulzer GmbH, 2019), while the highest micro-mechanical properties (B, Fig. 3 & 4) were attributed to the OS-RBC with the highest volumetric portion and filler diameter (Venus Diamond, VD) (Kulzer GmbH, 2020). Intriguingly, the effects of artificial aging were non-significant to the flexural strength of that composite, unlike all the other tested OS-RBCs. Still, a sharp increase in standard deviations of all the measured parameters was recorded for that OS-RBC post aging, which is most likely a result of an amplified relative degradation of the filler phase associated with increasing filler diameter. (Schwartz & Söderholm, 2004)

The Weibull analysis painted a similar picture analogue to the already stated trends. In this context exceptional focus must be laid upon the Weibull modulus initially calculated for VP, which was drastically high in comparison, posing the question of if and how the fracture mechanism of these respective testing specimens could have been altered. One probable reason for this could have been the relative uncertainty with which the Weibull moduli have to be treated, since a sample size of twenty testing specimens is right on the edge of the prerequisites for conducting a substantial Weibull analysis. (Quinn & Quinn, 2010) Alternatively, the presence of a possible “pinning effect” could have led to a deflection and temporary cessation of the propagating microfractures right along the pre-polymerizates, exclusively contained in VP. (Kim et al., 1994) This could have led to consequence of the testing specimens absorbing more energy prior to final failure, which then increased both the flexural strength and the Weibull modulus.

Yet, the results of the fractographic investigation of 3PBT fragments backed this hypothesis only to a certain extent. Although pre-polymerizates were definitely added to the formulation of the mentioned RBC (B, Fig. 5), no clear-cut unique features in the fracture morphology could be identified in comparison to the other OS-RBCs. Classic facets associated to a mostly brittle fracture, such as Hackle lines, smooth fracture mirrors and distinct compression curls, were indeed identified across every material. Whereas the fracture mechanism, which exhibited the fewest of these details (B, Fig. 6), could not be cataloged for OC. However, the implemented Chi-square tests backed this observation through the fact, that only the variable of “material” was linked to the determined fracture mechanism in a significant manner ($p = 0.008$). The unique visual filler geometry and distribution could be considered as a possible cause for the preclusion of that fracture mechanism in the above-mentioned material (B, Fig. 7 & 8). As a matter of fact, the uniformly spherical fillers in OC were by far the smallest and the most numerous in comparison, presumably a result of the production via the sol-gel method. (Tokuyama Dental, 2019b) Most probably, the suboptimal mechanical display of the OC-testing specimens can mainly be traced back to that filler modification, since the importance of larger fillers and filler agglomerates for overall mechanical stability cannot be neglected. (Masouras et al., 2008) An irregular shaped filler geometry may also positively impact mechanical performance, as a higher apparent boundary interface to the resin matrix in-turn helps to distribute any applied strain over a larger surface area. (Sakai et al., 2021) Judging from the scanning electron microscopy, a non-uniformity in electron density of the spherical fillers, especially in the lower magnifications, was also noticeable (B, Fig. 7). Based on the manufacturer’s declarations, two distinct filler types, which equally contain both zirconia and silica particles in an undisclosed amount, can be distinguished. (Tokuyama Dental, 2019b) Due

to the manufacturing via the sol-gel method and the aspiration of the manufacturer to tightly match the refractive indices of filler and resin matrix, the assumption that the less electron dense areas are either representative of a filler particle with a lower atomic mass number i.e., silica, and/or constitute a hybrid of an inorganic filler particle and an enveloping polymer. This resin-coating, which is typically introduced during production (Suzuki et al., 1991), would thus effectively inflate the mean filler volume, while the absolute fraction attributed the inorganic filler core would remain largely the same, which could serve as an explanation for the inferior mechanical properties of OC.

These mechanical tradeoffs were obviously accepted, in order to maximize the potential BE of an OC-restoration. Indeed, the lowest de facto absorbance and highest light-transmission were apparently a direct cause of the discussed fillers (and the encompassing polymer), which in diameter are partially smaller than the actual wavelength of visible light (Tokuyama Dental, 2019b) and hence limit the dispersion and refraction of said light to a minimum. The irregularly shaped fillers combined with an undisclosed amount of “traditional” color pigments, present in VP and VD (Kulzer GmbH, 2019, 2020), presumably led to an increase in the overall amount of optical boundary layers, which inhibited light-transmission through increased refraction and in-turn led to an elevated absorbance. Still, the amount of transmitted RE and irradiance was effectively only about ten percent lower than the ceiling set by OC (B, Fig. 9).

Finally, to put the presented comprehensions into relation, the potential in-vivo demands, which any of the discussed OS-RBCs have to fulfill, must be defined. For example, should a direct restoration in the aesthetic zone be indicated, aesthetic requirements for the selected material should be scaled upwards during the preemptive decision-making process. However, this upscaling should not be undertaken in a careless fashion, as in-situ functionality and longevity of a restoration must be regarded as the ultimate success in dentistry. The in-vitro data on the long-term stability of any material, which provides a valuable tool in the informed decision-making process for both patient and practitioner alike, should thus never be underestimated.

4.3 Conclusions

Both the concepts of RAFT-polymerization and the one-shade resin-based composites can in essence be regarded as promising and act as a symbol of the active progression in the subcategory of RBCs in the field of dental material science. At the moment, either of the two modifications can be deemed sufficient for clinical usage, conferring to the internationally postulated standards, and so could be incorporated into everyday practice increasingly in the next coming years and decades. Even so, for the adequate and effective application of the respective materials several key details, such as the correct polymerization-protocol and set indication, must be considered, since those can make all the difference with these highly specialized and fine-tuned dental materials regarding the success or failure of a restoration.

5. Paper I



Article

Long-Term Stability of a RAFT-Modified Bulk-Fill Resin-Composite under Clinically Relevant Versus ISO-Curing Conditions

Niklas Graf and Nicoleta Ilie *

Department of Conservative Dentistry and Periodontology, University Hospital, Ludwig-Maximilians-University, 80336 Munich, Germany; niklas.graf@web.de

* Correspondence: nilie@dent.med.uni-muenchen.de; Tel.: +49-89-44005-9412; Fax: +49-89-44005-9302

Received: 23 October 2020; Accepted: 23 November 2020; Published: 25 November 2020

Abstract: The addition of RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer) agents to the matrix formulation of a bulk-fill resin composite can significantly decrease the required curing time down to a minimum of 3 s. Evaluating the long term-stability of this resin composite in relation to varied curing conditions in an in-vitro environment was this study's goal. Specimens were produced according to either an ISO or one of two clinical curing protocols and underwent a maximum of three successive aging procedures. After each one of the aging procedures, 30 specimens for each curing condition were extracted for a three-point bending test. Fragments were then stereo-microscopically characterized according to their fracture mechanism. Weibull analysis was used to quantify the reliability of each aging and curing combination. Selected fragments ($n = 12$) underwent further testing via depth-sensing indentation. Mechanical values for either standardized or clinical curing were mostly comparable. However, changes in fracture mechanism and Weibull modulus were observed after each aging procedure. The final procedure exposed significant differences in the mechanical values due to curing conditions. Curing conditions with increased radiant exposure seemingly result in a higher crosslink in the polymer-matrix, thus increasing resistance to aging. Yet, the clinical curing conditions still resulted in acceptable mechanical values, proving the effectiveness of RAFT-polymerization.

Keywords: bulk-fill resin composite; RAFT-polymerization; long term-stability; curing conditions; accelerated aging; fractography; Weibull analysis; three-point bending test; depth-sensing indentation

1. Introduction

The wide variety of bulk-fill resin-based composites (BF-RBC) currently in the dental market offer clinicians an efficient and accelerated way, compared to conventional resin-based composites, of directly restoring cavernous teeth. A higher depth of cure, generally achieved by a decreased filler volume percentage, a smaller filler-matrix interface and fewer color pigments, raises the maximum increment height above the conventional 2 mm threshold [1]. Thus, clinicians are theoretically able to use fewer increments and less frequent light exposures to finish a restoration. Despite the latter, each curing duration is still advised to be at least 10–20 s to adequately polymerize most of these BF-RBC's [1].

Different approaches have been made to further reduce the required curing times. The usage of high-powered light-curing units (LCU), capable of emitting adequate irradiance and radiant exposures in a shorter amount of time through the ongoing improvement of light-emitting diode devices, was one of them [2]. Another was to optimize the photo-induced radical initiation reaction of the photoinitiators. Replacing camphorquinone and the associated tertiary amine, a Norrish type-

II initiator, with a Norrish type-I initiator, i.e., monoacylphosphine oxides (Lucirin-TPO®) [3] or benzoyl-germanium derivatives (Ivocerin®) [4], led to an increased generation of free radicals. An increase in initiating radicals in turn leads to a higher photoactivity and more starting points of propagating radical polymerization, theoretically leading to an optimized polymer network. However, pairing these new photoinitiators with the more translucent BF-RBC's still did not make curing times lower than 10 s a reality. Many studies concluded that longer exposure times still produced higher depths of cure and/or higher mechanical properties in commercial bulk-fills [5–7]. In this regard, another study concluded that an experimental Lucirin-TPO®-based composite in combination with a specifically tailored LCU employing curing times of ≥ 3 s led to higher degrees of conversion and mechanical properties than for a conventionally cured camphorquinone-based experimental composite [8]. Even though this study only used experimental composites, it still highlighted the effectiveness of a closed-system approach in regards to LCU and photoinitiator.

Recently, a new method of polymerization has found its way into dentistry. The so-called reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (RAFT-polymerization) has seen numerous applications in polymer sciences since its inception in 1998 [9]. By using mostly dithioester compounds, so called RAFT-agents, new radicals are generated as a by-product each time a monomer undergoes addition into a polymer network [9]. This mechanism has seen few applications in dentistry so far. The subject material of this study, Tetric PowerFill (TePF), is one of the exceptions to this. A recent study has shown promising results of the material in regards to degree of conversion when employed both in ultra-fast and conventional photopolymerization in comparison to an already commercially established BF-RBC [10]. Limited data on this new type of composite is available as of now, especially when considering the performance in an in-vivo environment.

Accelerated lab-side aging can be an important tool in predicting long-term stability of a restorative material in a clinical environment. Simulated changes in temperature and storage medium can critically impact the integrity of the BF-RBC and consecutively change its mechanical properties and morphological features [11]. Changes in polymerization time can also critically alter a composite's mechanical stability and inadequately polymerized specimens are generally more susceptible to the effects of the oral environment [12]. These changes in measured values and morphology can be related with the help of fractography. Examination of the fracture surface variation can be related to the mechanical properties of a cohort of test specimens, leaving room for interpretation about the effects of accelerated aging [13].

As outlined above, the information about the long-term behavior is vitally important for a material like TePF, which not only employs a polymerization mechanism, rarely used in dentistry, but also promises to lower irradiation times significantly. Still, the legitimate relevance of optimal versus clinical curing conditions needs to be addressed. Therefore, the null hypotheses were:

- (1) Accelerated aging does not alter the mechanical properties or reliability of the material
- (2) Optimal curing, as stipulated in standards [14], does not significantly change the measured properties or reliability in comparison to clinically relevant curing times and exposure conditions
- (3) Accelerated aging does not change the fracture mechanism of the test specimens
- (4) Variation in curing time and curing direction do not affect the fracture surface or mechanism of the test specimens

2. Materials and Methods

A commercially available sculpt-able BF-RBC (Tetric PowerFill, TePF, Shade IV A, LOT# XZ1097, Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein), capable of RAFT-polymerization, was studied by alteration of curing time and curing direction (ISO or 20 s top and bottom, 10 s top and 3 s top of continuous curing) and aging conditions (24 h storage in artificial saliva, followed by thermocycling and subsequent storage in a solution of 75 vol.% ethanol/25 vol.% distilled water for 7 days). Consequently, a total of nine groups ($n = 30$) for each aging and curing method were examined. The progressive storing conditions, 24 h storage in artificial saliva, 24 h storage in artificial saliva followed by thermocycling, and 24 h storage in artificial saliva followed by thermocycling and successive

storage in alcohol for 7 days, will be referred to as step one, step two and step three respectively (see Figure 1).

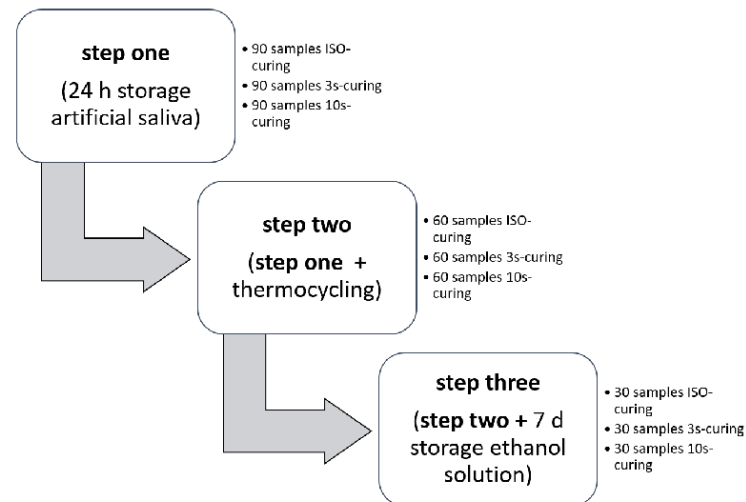


Figure 1. Flow chart of the in-vitro aging progression.

The test slabs were manufactured by condensing the BF-RBC into a Teflon mold (internal dimension of 16 mm × 2 mm × 2 mm in between two glass panels separated by a Mylar-strip (Matrix-strips, REF#143274, Orbis Dental Handelsgesellschaft GmbH, Münster, Germany)). Curing was then performed according to either ISO-standards [14] or 10 s and 3 s overlapped top polymerization only, to simulate clinical situations. Operating the manufacturer-specified light-curing unit (LCU, Bluephase PowerCure, Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein), three different curing modes were used for the respective testing groups (20 s “high”, 10 s “high” and 3 s “flash”). Furthermore, the specimen’s surface, which was polymerized at first, will be referred to as “top”. The opposite surface will be referred to as “bottom”. The test objects were then ground down with silicon carbide sandpaper (P1200, Hermes, EXAKT Advanced Technologies GmbH, Norderstedt, Germany) to even out any protrusions or disturbing edges.

The samples were then stored in artificial saliva for 24 h at 37 °C inside an incubator of which one third was removed for reference testing. The rest underwent further aging (thermocycling for 10,000 cycles at 30 s in 5 °C to 55 °C distilled water per temperature; Thermo Scientific, Waltham, MA USA) of which one third was again extracted for evaluation. The remaining samples were placed in a solution of 75 vol.% Ethanol/25 vol.% distilled water and stored for 7 days at 37 °C before final analysis.

2.1. Three-Point Bending Test

Every sample ($n = 30$) was loaded until failure in a three-point bending test, with 12 mm in between the supports conferring to NIST No. 4877, using a universal testing machine (Z2.5, Zwick/Roell, Ulm, Germany). Flexural strength and flexural modulus were recorded with the crosshead directed towards the top of the blocs at a speed of 0.5 mm/min. The flexural strength was calculated, using the formula: $\sigma = 3Fl/2bh^2$, where F is the maximum load applied, l is the distance in between supports, b is the width, and h is the height of each specimen. According to Hooke’s law, the flexural modulus was calculated as the slope during the linear portion of the loading process. During

testing, all specimens were immersed in distilled water at room temperature. The fragments were then carefully extracted and prepared for further examination.

2.2. Fractographic Analysis

The surface quality at the point of fracture was examined using an optical microscope (Stemi 508, Carl Zeiss GmbH, Göttingen, Germany). At that point, the fracture origin was determined and categorized into one of four distinctive groups (sub-surface, edge, corner or plain fracture). Each surface was then photographed and documented using a microscope camera extension (Axiocam color 305, Carl Zeiss GmbH, Göttingen, Germany). Three specimens for each fracture mode were then selected and sputtered with a gold-palladium coating for scanning electron microscopy (Zeiss Supra 55VP, Carl Zeiss GmbH, Göttingen, Germany). Thus, surface morphology, fracture origin and crack propagation path underwent further examination.

2.3. Depth-Sensing Indentation Test

Twelve fragments of every testing-group were then used to determine the micro-mechanical properties of the RBC. Prior to testing, fragments were fixed onto an acrylic-slide, so that the top ($n = 6$) and bottom ($n = 6$) of the fragments could be ground down by 200 μm and polished in an automatic grinder (EXAKT 400CS Micro Grinding System, EXAKT Advanced Technologies GmbH, Norderstedt, Germany) with the help of silicon carbide sandpapers (Hermes, EXAKT Advanced Technologies GmbH, Norderstedt, Germany) according to a defined protocol (first: 150 μm of reduction at P1200, second: 50 μm of reduction at P2500, third: polishing at P4000). The measurements were performed utilizing an automatic micro hardness indenter (Fischerscope H100C, Fischer, Sindelfingen, Germany) with six randomly distributed indentations on each fragment and specimen side, resulting in 72 values for each testing-group. Conferring to ISO standards [15], controlled force was achieved by a constant load increase and load decrease starting at 0.4 mN up to 500 mN. The universal hardness, defined as the test-force divided by the apparent area of indentation, was recorded and the indentation modulus calculated from the slope of indentation at maximum force. Due to the implementation of a conversion factor, based on multiple measurements provided by the manufacturer, Vickers' hardness for each measurement could in turn be calculated and displayed in the software. Creep was measured as the change in deformation under the persistent load.

2.4. LCU Characteristics

The irradiance, radiant exposure and spectral distribution of each light curing mode of the LCU used were examined using a NIST-referenced USB4000 Spectrometer (MARC-RC (*Managing Accurate Resin Curing*) System, Bluelight Analytics Inc., Halifax, NS, Canada). Six measurements were performed for each specific curing mode to rule out any discrepancies regarding the light curing portion of the manufacturing process. During measurement, the light guide, 9 mm in diameter, was placed directly on top of the sensor, 3.9 mm in diameter, to prevent any additional scattering of emitted light. The results were again compared to the manufacturer's data to double-check the integrity of the LCU.

2.5. Statistical Analysis

Based on the conceptualization of the study, the dependent variables were flexural strength, flexural modulus, Martens' hardness, Vickers' hardness, indentation modulus, Creep, and fracture mode. The independent variables were thus aging and curing mode. A Kolmogorov–Smirnov test was utilized to establish normal distribution of the test results. Equality of variance was determined by way of Levene's test. Multiple student's *T*-tests determined significant differences in values measured through the depth-sensing indentation test, in relation to the measurement surface (top-bottom). A multivariate analysis explored and quantified the effects of aging and curing on the measured parameters. Post hoc-test comparisons of the results were established by a one-way

analysis of variance (ANOVA) and Tukey honestly significance difference (HSD) using IBM SPSS (Version 26.0, Chicago, IL, USA). Additionally, the reliability of each material was examined using a Weibull analysis. The Weibull model describes the probability of failure for brittle materials at uniform stress using the formula: $P_f(\sigma_c) = 1 - \exp[-(\sigma_c/\sigma_0)^m]$.

where σ_c is the measured strength, σ_0 is the characteristic strength at probability of failure $P_f(\sigma) = 0.63$, and m is the Weibull modulus.

The double logarithm of this expression: $\ln \ln [1/1 - P_f(\sigma_c)] = m \ln(\sigma_c) - m \ln(\sigma_0)$ results in a straight line. The upward gradient of that straight line in turn represents m . R^2 exhibits the fit of variance of the observed data towards the projected ideal linear function.

3. Results

The variables measured in the three-point bending tests and the corresponding Weibull moduli are illustrated in Tables 1 and 2.

Table 1. Three-point bending test: flexural strength σ_f in MPa (mean and standard deviation) and Weibull modulus m with 95% confidence interval. Superscript letters indicate homogeneous groups; Capital letters indicate sub-groups related to columns; Lowercase letters indicate sub-groups related to rows; Tukey's post-hoc test ($\alpha = 0.05$).

Curing/Aging	Step One		Step Two		Step Three	
	σ_f	m	σ_f	m	σ_f	m
ISO	118.6 ^{A,a} (7.1)	20.3 [19.3;21.4]	101.8 ^{A,b} (4.9)	25.1 [23.1;27.1]	104.9 ^{A,b} (7.4)	17.0 [15.1;18.9]
10 s	118.1 ^{A,a} (8.3)	15.0 [12.6;17.4]	101.4 ^{A,b} (7.3)	16.8 [15.7;17.9]	97.4 ^{B,b} (6.6)	18.0 [16.5;19.4]
3 s	114.9 ^{A,a} (7.2)	19.1 [16.9;21.3]	102.0 ^{A,b} (4.7)	26.7 [25.6;27.8]	97.0 ^{B,c} (6.7)	17.5 [16.1;18.8]

Table 2. Three-point bending test: mean flexural modulus E_f in MPa (mean and standard deviation). Superscript letters indicate homogeneous groups; Capital letters indicate sub-groups related to columns; Lowercase letters indicate sub-groups related to rows; Tukey's post-hoc test ($\alpha = 0.05$).

Curing/Aging	Step One	Step Two	Step Three
ISO	7.6 ^{A,a} (0.3)	6.9 ^{A,b} (0.3)	5.9 ^{A,c} (0.3)
10 s	7.3 ^{B,a} (0.4)	6.9 ^{A,b} (0.3)	5.5 ^{B,c} (0.4)
3 s	7.1 ^{C,a} (0.2)	6.8 ^{A,b} (0.4)	5.3 ^{B,c} (0.4)

In general, progressive aging led to a significant decrease in all properties, measured by the three-point bending test, for each curing group with a more pronounced effect on flexural modulus. In terms of curing, a statistically significant difference in between groups was only observed after the final step of aging with respect to flexural strength. In contrast, the flexural modulus of the different curing approaches differed significantly after the first step of aging. On the other hand, the groups, in relation to mode of curing, did not differ after the second step of aging. The final step of aging followed the same trend as with the flexural strength parameter. The effective influence of the variation of curing and aging, i.e. partial η^2 -values, were verified by way of multivariate analysis of variance. Aging had the greatest effect on the measured properties. It had a corresponding effect on flexural modulus ($\eta^2 = 0.828$) and strength ($\eta^2 = 0.579$). However, curing had a greater effect on the flexural modulus ($\eta^2 = 0.175$) compared to flexural strength ($\eta^2 = 0.055$). Several trends can be observed from the Weibull analysis and graph. Firstly, in comparison, the Weibull moduli of the ISO- and 3 s-curing group were very similar for each aging step. Secondly, all groups showed a very similar Weibull modulus after aging step three (see Table 1). Lastly, a general shift of the distribution to the left commenced with increased aging (see Figure 2).

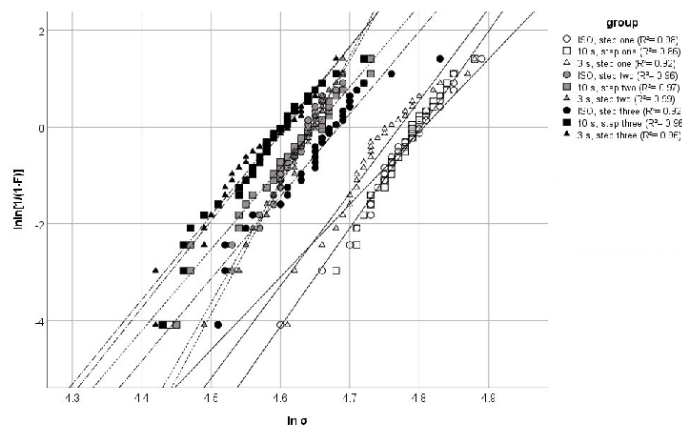


Figure 2. Weibull distribution as a function of curing and aging.

Identification of the fracture modes resulted in an overwhelming majority of sub-surface fractures (78.5%), with corner fractures in second (8.1%); the less-brittle fracture mode, titled plain, in third (7.8%); and with edge fractures being the least likely fracture mode (5.6%). However, the amount of plain fractures did increase with progressive aging (see Figure 3).

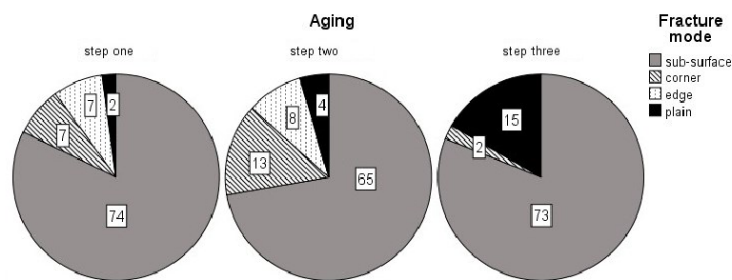


Figure 3. Circle chart of the observed fracture modes after each aging condition.

A Chi-squared test showed no significant dependency of curing mode and fracture mode ($p = 0.967$), yet it did expose a significant relation of aging and fracture mode ($p < 0.05$). A One way-ANOVA with subsequent Tukey’s post-hoc test showed a significant decrease in flexural strength and flexural modulus when fractures occurred in the plain fracture mode in comparison to the other identified mechanisms ($p < 0.05$). The other fracture modes contrarily formed a homogeneous sub-set for both flexural strength ($p = 0.472$) and flexural modulus ($p = 0.083$). A representation of each fracture mechanism is shown in Figure 4A–D.

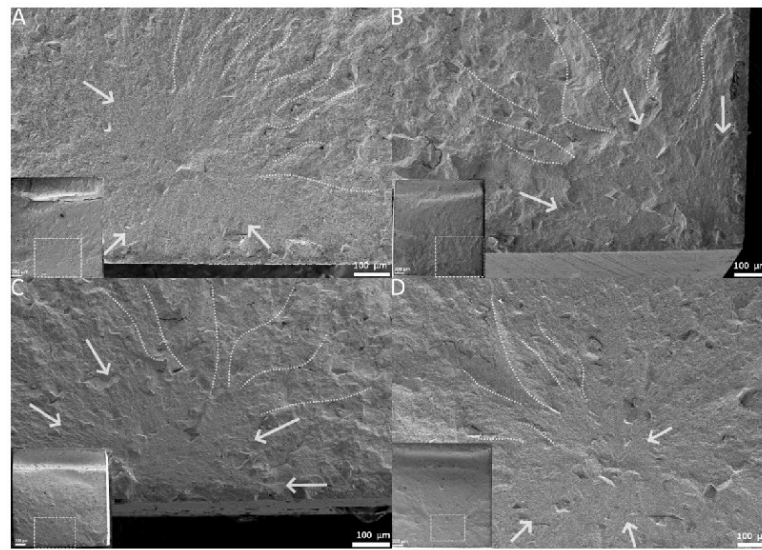


Figure 4. SEM images: (A) = sub-surface fracture origin, ISO-cure, step three aging; (B) = corner fracture origin, 10 s-cure, step one aging; (C) = edge fracture origin, 3 s-cure, step two aging; (D) = plain fracture without a distinct fracture origin, 10 s-cure, step three aging; lower left corner gives an overview over each specimen, dotted box shows the magnified area of the specimen; arrows identify parts of the fracture mirror, dotted lines mark Hackle lines.

The results of the depth-sensing indentation test are visualized in Tables 3–6.

Table 3. Depth-sensing indentation test: indentation modulus Y in GPa (mean and standard deviation). Superscript/subscript letters indicate homogeneous groups; Capital letters indicate sub-groups related to columns; Lowercase letters indicate sub-groups related to rows; Tukey's post-hoc test ($\alpha = 0.05$).

Curing/Aging	Step One		Step Two		Step Three	
	Top	Bottom	Top	Bottom	Top	Bottom
ISO	16.3 ^{A,a} (0.4)	16.2 ^{A,a} (0.4)	14.7 ^{B,c} (0.8)	14.2 ^{B,b} (0.5)	15.8 ^{A,b} (0.8)	14.7 ^{A,b} (1.5)
10 s	15.8 ^{B,a} (0.4)	15.6 ^{B,a} (0.3)	14.6 ^{B,b} (0.5)	14.6 ^{A,b} (0.5)	15.6 ^{A,a} (1.0)	15.0 ^{A,b} (1.2)
3 s	15.7 ^{B,a} (0.5)	15.3 ^{C,a} (0.5)	15.2 ^{A,b} (0.3)	14.4 ^{A,b,b} (0.5)	15.4 ^{A,b} (1.1)	13.3 ^{B,c} (2.1)

Table 4. Depth-sensing indentation test: mean Martens' hardness HM in N/mm² (mean and standard deviation). Superscript/subscript letters indicate homogeneous groups; Capital letters indicate sub-groups related to columns; Lowercase letters indicate sub-groups related to rows; Tukey's post-hoc test ($\alpha = 0.05$).

Curing/Aging	Step One		Step Two		Step Three	
	Top	Bottom	Top	Bottom	Top	Bottom
ISO	604.2 ^{A,b} (14.2)	604.9 _{A,a} (10.2)	585.1 ^{B,c} (21.3)	566.7 _{A,b} (14.8)	625.6 ^{A,a} (32.6)	594.8 _{A,a} (56.7)
10 s	599.1 ^{A,b} (17.2)	595.0 _{B,a} (13.7)	580.6 ^{B,c} (17.4)	568.8 _{A,b} (19.5)	619.6 ^{AB,a} (34.7)	583.6 _{A,ab} (53.0)
3 s	598.4 ^{A,a} (16.7)	584.7 _{C,a} (18.7)	595.3 ^{A,a} (15.3)	569.9 _{A,a} (21.8)	601.8 ^{B,a} (51.2)	525.8 _{B,b} (83.0)

Table 5. Depth-sensing indentation test: mean Vickers' hardness HV in N/mm² (mean and standard deviation). Superscript/subscript letters indicate homogeneous groups; Capital letters indicate sub-groups related to columns; Lowercase letters indicate sub-groups related to rows; Tukey's post-hoc test ($\alpha = 0.05$).

Curing/Aging	Step One		Step Two		Step Three	
	Top	Bottom	Top	Bottom	Top	Bottom
ISO	77.6 ^{Ab} (2.0)	78.1 _{A,a} (1.3)	76.3 ^{AB,b} (2.3)	74.1 _{A,b} (1.9)	81.5 ^{A,a} (4.2)	78.7 _{A,a} (7.8)
10 s	77.3 ^{Ab} (2.2)	77.1 _{A,a} (2.0)	75.7 ^{B,b} (2.2)	73.5 _{A,b} (2.5)	80.6 ^{AB,a} (4.4)	75.5 _{A,ab} (7.0)
3 s	77.2 ^{A,a} (2.4)	74.6 _{B,a} (2.5)	77.1 ^{A,a} (2.1)	74.0 _{A,a} (3.5)	78.2 ^{B,a} (6.9)	67.8 _{B,b} (11.4)

Table 6. Depth-sensing indentation test: mean Creep Cr in % (mean and standard deviation). Superscript/subscript letters indicate homogeneous groups; Capital letters indicate sub-groups related to columns; Lowercase letters indicate sub-groups related to rows; Tukey's post-hoc test ($\alpha = 0.05$).

Curing/Aging	Step One		Step Two		Step Three	
	Top	Bottom	Top	Bottom	Top	Bottom
ISO	3.0 ^{C,b} (0.1)	2.9 _{C,b} (0.1)	3.4 ^{A,a} (0.2)	3.3 _{B,a} (0.1)	3.4 ^{A,a} (0.1)	3.3 _{B,a} (0.1)
10 s	3.1 ^{B,b} (0.2)	3.1 _{B,b} (0.1)	3.4 ^{A,a} (0.2)	3.4 _{B,a} (0.1)	3.4 ^{A,a} (0.1)	3.3 _{B,a} (0.1)
3 s	3.2 ^{A,c} (0.1)	3.5 _{A,b} (0.2)	3.4 ^{A,a} (0.2)	3.5 _{A,b} (0.1)	3.3 ^{B,b} (0.1)	3.8 _{A,a} (0.3)

Results of the student's *T*-test's showed significant differences for the majority of measurements taken at either the top or bottom surface ($p < 0.05$), with a more pronounced effect after aging. As a consequence, top and bottom surface values will be addressed separately. Increased curing time mostly led to increased micro-mechanical properties, with the ISO-curing group achieving the highest values for indentation modulus, Martens' and Vickers' hardness at both the top and the bottom of the test subjects. Yet, after thermocycling, the 3 s-curing group scored the highest values for the aforementioned parameters at the top-surface. The different curing conditions were rarely completely homogeneous in relation to a respective aging mode. A tendency for the 3 s-group to either confer with the 10 s-curing group or stand completely isolated in terms of homogeneous groups was detected, as evidenced by the Tukey's post-hoc test. Creep on the other hand remained mostly unaffected by the variation in curing time/direction. Artificial aging led to a specific pattern across all curing groups regarding indentation modulus and the hardness values. Step two led to a significant decrease in indentation modulus while the hardness values either decreased or remained unchanged, at both surfaces. After step three of aging, all mentioned variables experienced an increase, when compared to the prior aging-step, at the topsurface. An increase in the bottom values

was also observed for the ISO- and 10 s-curing groups, yet the bottom of the 3 s-curing group did show a sharp decrease. Standard deviations for the variables mentioned above also increased noticeably with successive aging. Meanwhile, Creep increased after the second step of aging and remained constant for both surfaces after the final step of aging. The exception to this was the bottom surface of the 3 s-curing group after aging step three. Again, η^2 -values were used to quantify the effective influence on each of the variables. Curing altered Martens' hardness ($\eta^2 = 0.045$) and Vickers' hardness ($\eta^2 = 0.063$) as well as indentation modulus ($\eta^2 = 0.05$) in a similar fashion. Creep was affected the most ($\eta^2 = 0.287$). Aging again influenced Creep the most ($\eta^2 = 0.415$), whilst the indentation modulus was also noticeably modified ($\eta^2 = 0.257$). Aging produced a comparable response in Martens' ($\eta^2 = 0.058$) and Vickers' hardness ($\eta^2 = 0.037$). Position had a coinciding effect on the hardness values (HM $\eta^2 = 0.111$; HV $\eta^2 = 0.103$) and indentation modulus ($\eta^2 = 0.128$). Lesser consequences were calculated for Creep ($\eta^2 = 0.035$).

Characterization of the used LCU reported a mean irradiance of 3451.96 mW/cm² (8.13) for the curing mode *flash* (3 s) and 1383.78mW/cm² (7.04) for the curing mode *high* (10 s and 20 s). The radiant exposure received by each specimen was measured at 10.24 J (0.05) and 13.75 J (0.04) for the 3 s- and 10 s-curing mode (top surface only) while the ISO-curing mode (both top and bottom surface) amounted to 55.29 J (0.16). The emission spectrum of the LCU showed two peaks, one at 410 nm (violet wavelength range) and the other at 450 nm (blue wavelength range).

4. Discussion

The goal of in-vitro aging procedures is to mimic clinical conditions as best as possible. The information gathered can predict the longevity of the material in an oral environment, while variation in curing time, i.e., ISO versus clinical curing times, can also be investigated. This is particularly important for TePF since it can be used in an open-system approach or in connection with the manufacturer-specified LCU. According to the manufacturer's data, the material in question may be adequately photo-polymerized in combination with any LCU, emitting an irradiance up to 2000 mW/cm². Yet, note that the 3 s-polymerization mode is exclusively limited to the high-intensity LCU used in this study. [16] One needs to be aware that the radiant exposure (irradiance \times curing-time; RE) received by a restoration, using the 3 s-curing mode, is the lowest compared to the 10 s- and 20 s-curing modes. The RE of the curing mode of the 3 s-curing mode amounts to 75% compared to RE of the 10 s-mode. The difference in RE is even more defined for the ISO-curing mode since the ISO-method provides twice the exposure of the 20 s-curing mode. Consequently, the RE received in the 3 s-mode resembles about 18% of the RE-received under ISO-conditions. After all, this means that a fewer amount of total photons reach the restoration, particularly the bottom portion. Thus, less radicals are being cleaved off the photoinitiators, which leads to fewer hot spots of propagating polymerization. [17] This makes the choice of photoinitiator all the more important. To guarantee a sufficient starting reaction, TePF employs two different photoinitiators: camphorquinone, coupled with a tertiary amine, as well as a benzoyl germanium derivate, Ivocerin[®]. [16] Photo-induced cleavage of camphorquinone results in one active radical being generated, yet benzoyl germanium derivates produce a minimum of two radicals, thus increasing photoactivity. [4] The emission-spectrum of the manufacturer-specified LCU echoes the absorption peaks of those two compounds closely, in order to induce enough starting radicals even when employing ultra-fast curing modes.

A recent study evidenced that, when employed in combination with the manufacturer-specified LCU, 3 s-curing yields comparable results to the 10 s-curing mode in terms of depth of cure, degree of conversion and flexural strength. [10] This is in line with the findings of this study, even though artificial saliva, in contrast to distilled water, was used as the primary storage medium. A long-term study on sorption and solubility of bulk-fill and conventional resin composites by Alshali et al. demonstrated no significant differences for Tetric Evo Ceram Bulk-Fill, the BF-RBC on which TePF's matrix-composition is based on [16], in terms of these two storage media. [18] The aging steps had a highly significant effect ($\eta^2 = 0.579$) on the flexural strength of the material for all curing groups. The third step of aging, however, affected the 10 s- and 3 s-group more drastically than the ISO-group, indicating a higher resistance to the aging conditions (see Table 1). Since one and the same material

was used in all groups, the measured differences can be assigned to the organic matrix. As the matrix-filler interface remained consistent across the whole study, the differences in flexural strength give important clues about the changes in the polymer network. Additionally, a meta-analysis by Heintze et al. stated a significant correlation between a decrease in both flexural strength and clinical index for several studies with comparable specimen dimensions and aging protocols [19]. This accentuates how the progression from aging step two to three might not only be highly detrimental to the polymer network in-vitro, but also the most relevant in clinical terms.

The trend mentioned above is confirmed by the flexural modulus, which turned out to be more sensitive to both, as evidenced by the higher η_p^2 -values. Even if the differences can only be seen in decimal places, they are significant 24 h post-polymerization, indicating a possible difference in polymer crosslinking (see Table 2). Interestingly, all groups formed a homogeneous sub-set after step two of aging. The hint at possible changes in polymer structure was solidified with subsequent aging, as the 10 s- and 3 s-group again evidenced the highest decrease in their flexural modulus, while the ISO-group again seemed more resistant to this type of aging.

The variation of RE, while not affecting the overall degree of conversion [10], did cause changes in the polymer crosslink density. Alcohol is an extreme solvent of dental composites as it can easily penetrate the less densely crosslinked areas inside the polymer network, leach out any unreacted monomers, and thus weaken the structural integrity of the organic matrix [11,20,21]. As already mentioned, the 10 s- and 3 s-group receive less photons due to the lower amount of RE, and fewer radicals are generated by photoactivation alone. Henceforth, the polymer-chains grow longer since it is less probable for two propagating polymer networks to cross-react with another [22,23]. The presence of filler particles might also inhibit a propagating polymer chain [6], forcing it to either form a loop with the other end of its own polymer chain or stopping the addition of further monomers all together, resulting in a pendant reactive group. The degree of conversion of the material might not bear any sign of this, because only the relative conversion of C=C double-bonds into C-C single-bonds is measured, not the monomer conversion or the chemical crosslink density [24]. The aforementioned issue of possible lower crosslink was addressed by modifying the matrix to enable RAFT-polymerization. The inclusion of β -allyl sulfones, an additional fragmentation chain transfer (AFCT) reagent, to the composition of the material [16], tries to combat this problem to an extent by enabling the photo-radical to start a chain-transfer reaction. The photo-radical forms a single-bond with the allyl part of the sidechain, which ultimately leads to fragmentation of the sulfone compound, carrying a free electron, from the methacrylate monomer. This fragmented sulfone compound might in turn engage in monomer addition or another chain-transfer reaction, which could in turn lead to polymer crosslinking [25]. Nonetheless, the problem of fewer initiating photo-radicals still remains, as evidenced by the fact that the 10 s- and 3 s- curing protocols produced the lowest flexural strength and modulus values after the final step of aging. This was due to the fact that in the three-point bending test, the bottom side of the specimen was deliberately placed in the tensile zone and thus had a decisive effect on the flexural strength. The ISO-curing group was generally less affected, probably due to the optimal configuration of the polymer network as a result of the maximum amount of RE received [55,28] (0.16) and polymerization from both sides. However, an ISO-cured specimen is polymerized to the amount, which is not attainable clinically. Realistically, a clinical restoration will never be cured directly from the bottom. Both shorter curing times still resulted in acceptable values compared to contemporary bulk-fill composites, serving as a proof of concept of the RAFT-modification of the monomer formulation. Especially when one considers the small differences in absolute value (see Table 2) [26].

More insight into the failure of the specimens is provided by way of Weibull and fractographic analysis. Critical flaws inside a specimen can be interpreted visually with the help of fractography, while the Weibull analysis can quantify the flaw population. Both methods can be used in this study, since a large number of test pieces ($n = 30$) is available. Larger quantities of test subjects help increase the reliability of the Weibull analysis [27]. A high Weibull modulus, i.e., the slope of the graphs presented in Figure 1, represents a low variation of flaw size and/or type. A high fit of the data distribution towards a linear function (partly the R^2 -determinacy of the Weibull graph) is indicative

of a dominant failure mode [27]. In this study, the fracture modes were categorized based on the morphology of the entire fracture surface. A sub-surface fracture represented a void or inhomogeneity below the specimen's surface. Corner and edge fractures, however, were classified as a surface void or pores, located at the very surface of the specimen. These three fracture types generally showed very distinct brittle features, like large compression curls, smooth fracture mirror and distinct Hackle lines (see Figure 4A–C). The plain fracture mode in contrast showed fewer of these features. Very planar fracture surfaces, barely identifiable fracture mirrors and less-pronounced Hackle lines were observed stereo-microscopically. This is indicative of a low-stress fracture, which is in line with the results of the ANOVA, linking plain fractures to a lower flexural strength and modulus [13]. The first aging step produced the highest population of the more brittle fracture modes (see Figure 3), with the fewest amount of plain being recorded overall. As expected, this leads to a general shift of the data distribution to the right of the Weibull graph. Weibull moduli for all curing groups were high (see Table 1), yet the 10 s-curing group scored the lowest out of all groups. When looking diligently at the graphical data of the group, one notices an outlier located very far on the left of the Weibull spectrum. The photographed fracture surface shows a massive corner defect, which was probably covered by a thin layer of composite at the beginning of the test. This layer could have either fractured off while loading or at the very start of the test. Still, the specimen showed distinct Hackle lines and a relatively large fracture mirror, leading to the assumption that even though the crack probably started inside that void, it still generated high velocities during the breaking process. The specimen ended prematurely since the crack was not opened up by any applied tensile forces but was probably already present at the start of the loading phase, resulting in lower flexural strength value. This skewed the determinacy of the Weibull function immensely, showing how sensitive the Weibull analysis is to minute changes in specimen's integrity. Neglecting this point results in an overall Weibull-modulus of 22.86, which is closer to the moduli of the other groups. This is also in line with the Chi-squared-test, stating no significant connection ($p = 0.967$) of fracture mode and curing time. Anyhow, these defects are as much a part of the clinical reality of RBC's as the polymerization process and were thus not omitted from the data. As evidenced by the Chi-squaredtest, aging had a significant effect on the fracture mode. The second step of aging induced mostly thermal stress as well as water swelling; the difference in temperature led to a periodical expansion and subsequent contraction of the slabs. This change in volume might have led to a degradation of smaller insignificant surface defects into entities large enough to cause critical failure. These larger deficiencies also offered more room for water swelling to occur, since the surface directly in contact with the storage medium was increased. This is partly confirmed by the highest population of identified surface defects (corner and edge) after the second step of aging. The ISO- and 3 s-curing groups displayed consistently lower flexural strength values, manifested through their high Weibull modulus. The 10 s-group displayed a comparatively lower Weibull modulus, since the 10 s-group also had the highest variation in its identified fracture origin. Interestingly, after the last aging step, the fracture mode edge disappeared entirely while the corner reached its lowest count overall. The less-brittle fracture mode plain, however, increased strongly (see Table 3). The Weibull modulus is also representative of this trend, being the most consistent across the study. The supposed disappearance of the edge and corner defects is mostly likely because alcohol may act as a stronger plasticizing agent than water [28]. A softer surface leads to lower velocity propagating cracks, which results in less distinct fracture features (see Figure 4D) [13]. The lower values for flexural strength are indicative of this since the respective specimens took in less mechanical energy before failure. Consequently, minute surface irregularities, leading to edge and corner fractures, might not actually leave a trace of their fracture process, masking their fracture origin. Optical examination might simply not be sufficient to differentiate these plain surfaces reliably and precisely. After all, one needs to set these results into relation. In a large-scale study on the mechanical properties of nano-hybrid composites in 2012, Schmidt and Ilie reported Weibull moduli for a variety of different materials ranging from 3.6 up to 19.0 respectively [29]. The precursor study on the prototype of TePF also reported high Weibull-moduli of 14.4 as far as 20.7 [10]. The reliability of the material, used in this study, is on the higher end of that spectrum, if not the highest. This is most likely a result of the higher

amount of test specimens in this study ($n = 30$ compared to $n = 20$), which reduces the uncertainty of the Weibull distribution [27].

Chemical crosslink of the resin-matrix can be measured indirectly by way of micro-indentation [30]. A distinction between two types of polymer crosslinking must be made. Chemical crosslink is generally a covalent bond between two monomers, while physical crosslink relies mostly on hydrogen bonds and van der Waal's forces [24]. The method of crosslinking depends strongly on the monomer composition, as aromatic monomers, like Bis-GMA (Bisphenol-A-glycerolate dimethacrylate) and Bis-EMA (Bisphenol-A-ethoxyate dimethacrylate) show a lower concentration of C=C double-bonds, resulting in a lower possibility of chemical crosslink. These monomers, however, receive their strong mechanical values from a high physical crosslink. UDMA (Urethane-dimethacrylate) on the other hand has a higher concentration of C=C double-bonds, while still being able to form physical crosslink, making it a possible reaction partner for the aromatic monomers [24].

The results for the variables measured at the top surface are partly inconclusive across curing and aging conditions. Still, several slight trends could be observed.

Firstly, the mean values for all variables of each curing variation are distributed very tightly for every aging condition. This shows how effective RAFT-polymerization is at generating additional radicals through the added AFCT-agents. One can conclude that due to all curing groups being comparable for every curing mode, that RAFT-radicals partly substitute the missing photo-radicals caused by the lower amount of RE. The results of the post-hoc tests do, however, show small but significant differences due to curing. These significant differences must be interpreted with great care, since the differences in mean value are very small, which is also evidenced by the small η_p^2 -values for the hardness values and indentation modulus. For example, the largest difference for Martens' hardness, a great indicator of overall hardness since it incorporates both elastic and plastic deformation, was identified for the 3 s- and ISO-curing groups after aging in alcohol and amounted only to 3.8% (625.6 N/mm² for the ISO-group and 601.8 N/mm² for the 3 s-group). The corresponding differences for the other measured values of the aforementioned combination are equally low ($\Delta Y = 2.5\%$; $\Delta HV = 4\%$; $\Delta Cr = 3\%$). It is highly unlikely that these minute differences in the polymer network will have any clinical implications for the top surface.

Secondly, in contrast to the trends observed in the macro-mechanical properties, the measured variables were seemingly positively affected from step two to step three aging as evidenced by the slightly higher values, in terms of hardness and indentation modulus for all curing groups. Yet, the indentation moduli after aging step three were still lower than the initial values. Creep on the other hand remained mostly unchanged for the mentioned aging progression. As previously noted, thermocycling not only leads to an expansion and contraction of the test specimens, but also increased water sorption. The temperature-induced rise in free volume and pore size facilitates a larger amount of water entering that free volume [21], as well as formation of physical bonds, like hydrogen bonds and van der Waals forces, with the polymer chains [11,21,24], resulting in a slight increase in volume for each specimen, which potentially reduces chain-to-chain interactions and thus decreases the micro-mechanical properties [21]. The successive immersion in ethanol, as formerly stated, acts as a strong solvent of the less-densely crosslinked areas of the polymer network [11,21]. Any unreacted monomer as well as residual water may be eluted by the solvent, leading to a reduction in volume [21]. This in turn leads to an increase in density of the polymer by contracting the intermolecular spaces, caused by any of these unbound molecules, leading to relatively higher measurements of the mentioned variables. Yet, the crosslink density of the polymer-matrix did not increase, as indicated by Creep remaining almost unchanged from step two to step three aging. Furthermore, the increase in standard deviations signalizes that the possible changes in polymer structure and thus the measured mean values varied more frequently. This hints at the fact that some areas of the specimens were affected with greater severity, while others remained comparatively unharmed. Still, barring all these indications regarding the changes in polymer crosslink due to curing variation, the top surfaces showed great resistance to the successive aging steps, which is also supported by the η_p^2 -values.

Diversely, the bottom values paint a clearer picture. The bottom surface of the ultra-fast cured specimen's saw the sharpest decrease (or increase in terms of Creep) after the final aging condition.

At the start, the differences in mean were relatively small but significant between the groups, with the curing modes forming a heterogeneous sub-set for all variables except HV. Again, these subsets have to be interpreted with care, but they did offer a hint at differences in the polymer-matrix of the different specimens. After step two aging, a trend for all sub-sets to be statistically indifferent from one another, similar to the flexural modulus and strength in the three-point bending test, was observed. The final step of aging had the greatest influence on all variables once more, as the standard deviations increased, signaling a more extreme distribution of the data most, with the most drastic rise for the 3 s-curing group. All measurements turned out to be significantly lower than their counterparts. When taking into consideration the effective differences between the curing modes, larger differences between the sub-sets were found. The percentile difference in mean for the 3 s group in comparison to the longer curing times was consistently above 10% (ISO: $\Delta Y = 10\%$; $\Delta HM = 12\%$; $\Delta HV = 14\%$; $\Delta Cr = 13\%$ /10 s: $\Delta Y = 13\%$; $\Delta HM = 10\%$; $\Delta HV = 10\%$; $\Delta Cr = 10\%$). One may conclude that the 3 s-curing method led to a more heterogeneous polymer network at the bottom of the specimens in comparison to the other methods, as evidenced by the high standard deviation of that data. Not only was the polymer structure more diverse, it was also more susceptible to the effect of the ethanol solution, since, unlike the longer curing times, none of the hardness values and indentation modulus increased from step two to three aging. The suspected amount of higher chemical crosslink density at the bottom, produced by the longer curing conditions, offered a higher resistance to the final solvent. Hence, the integrity of the ISO- and 10-s-cured specimen's surface was affected in fewer areas, evidenced by their comparatively lower standard deviations. However, the strong increase in standard deviation as well as the significantly lower values for all variables (or higher in case of Creep) led to the assumption that the ultra-fast curing mode effectively caused a substantially more heterogeneous network than its counterparts.

Microgel agglomerates are typical features of heterogeneous polymer networks and form more frequently when aromatic monomer molecules like Bis-GMA and Bis-EMA, which are part of the resin-composition of TePF, with strong hydrogen-bonds and other forms of physical crosslink are utilized [24]. The same monomers also form fewer chemical crosslinks, covalent bonds between polymer chains, resulting in a longer chain length of that polymer [24]. Pairing this with the potential increase in chain-length, caused by the decrease of RE in the ultra-fast curing modes, results in a network more prone to degradation and solvent swelling [21,24]. This was partially compensated by the LCU packing the photons more densely in a given area, as seen in the increase in absolute irradiance of the ultra-fast curing mode. Scattering of light due to differences in refractive indices is highest at the start of curing, since the translucency of a composite increases with the degree of polymerization as it transitions from a gel phase to a glassy state [31]. Additionally, a higher number of photons being emitted in a fixed timeframe also increases the chance of photon collision, further increasing light-scattering, which in turn decreases crosslink and increases the formation of microgels.

To sum up, longer curing times still lead to preferable macro- and micro-mechanical properties, through a higher level of crosslinking of the polymer-matrix as a result of more initiating photo-radicals. Yet, considering the limitations of this study, results of RAFT-modification of this bulk-fill composite are commendable. Ultra-fast curing resulted in values very close to the optimum attainable via ISO-curing. Yet, many soft factors must be considered when talking about reduced curing and in turn treatment times. Faster light-curing quickens the treatment process, leaving less room for contamination of the restoration through saliva and aerosol, when the composite is most vulnerable. Since faster light-curing is also more sensible to mishandling of the LCU, more exposure also leads to more exposure lost due to possible change of angulation [12]. This could shift the attention of the dentist more towards light-polymerization, making it a "matter of the boss" due to the importance of correct handling to guarantee adequate treatment.

After all null-hypotheses 1–3 were rejected, since aging did significantly alter the composite's properties, optimal curing (i.e. ISO-curing) still produced superior values in comparison to the clinical (10 s-, 3 s-curing) approach, and the fracture mechanism was significantly shifted by

accelerated aging. The last null-hypothesis can, however, be accepted since curing did not change the mode of fracture.

5. Conclusions

The variation in curing conditions for this RAFT-modified bulk-fill resin-based composite produced comparable values for both three-point bending test and depth-sensing indentation test after 24 h storage in artificial saliva and thermocycling. Differences were made clear after the storage in the ethanol solution, exposing a possible decline in polymer crosslinking caused by ultra-fast polymerization, especially at the bottom portions of the specimens, resulting in generally lower mechanical values. The reliability of the material was comparable, regardless of curing time, as evidenced by the Weibull analysis and the changes in fracture mechanism being more dominantly induced by accelerated aging. Nonetheless, shorter curing times may help to eliminate non-material-dependent factors, like contamination of the restoration and indistinct attention to the curing process, by elevating the importance of light-curing in dental practices.

Author Contributions: N.G.: Investigation, Writing—Original Draft, Formal analysis, Visualization N.I.: Conceptualization, Methodology, Resources, Data curation, Writing—Review and Editing, Visualization, Project administration. Both authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Acknowledgments: The authors would like to thank Ivoclar Vivadent-AG for supplying the material used in this study.

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

References

1. Chesterman, J.; Jowett, A.; Gallacher, A.; Nixon, P. Bulk-fill resin-based composite restorative materials: A review. *Br. Dent. J.* **2017**, *222*, 337–344, doi:10.1038/sj.bdj.2017.214.
2. Rueggeberg, F.A. State-of-the-art: Dental photocuring—A review. *Dent. Mater.* **2011**, *27*, 39–52, doi:10.1016/j.dental.2010.10.021.
3. Randolph, L.D.; Palin, W.M.; Bebelman, S.; Devaux, J.; Gallez, B.; Leloup, G.; Leprince, J.G. Ultra-fast light-curing resin composite with increased conversion and reduced monomer elution. *Dent. Mater.* **2014**, *30*, 594–604, doi:10.1016/j.dental.2014.02.023.
4. Moszner, N.; Fischer, U.K.; Ganster, B.; Liska, R.; Rheinberger, V. Benzoyl germanium derivatives as novel visible light photoinitiators for dental materials. *Dent. Mater.* **2008**, *24*, 901–907, doi:10.1016/j.dental.2007.11.004.
5. Daugherty, M.M.; Lien, W.; Mansell, M.R.; Risk, D.L.; Savett, D.A.; Vandewalle, K.S. Effect of high-intensity curing lights on the polymerization of bulk-fill composites. *Dent. Mater.* **2018**, *34*, 1531–1541, doi:10.1016/j.dental.2018.06.005.
6. Ilie, N.; Kessler, A.; Durner, J. Influence of various irradiation processes on the mechanical properties and polymerisation kinetics of bulk-fill resin based composites. *J. Dent.* **2013**, *41*, 695–702, doi:10.1016/j.jdent.2013.05.008.
7. Ilie, N.; Stark, K. Effect of different curing protocols on the mechanical properties of low-viscosity bulk-fill composites. *Clin. Oral Investig.* **2015**, *19*, 271–279, doi:10.1007/s00784-014-1262-x.
8. Randolph, L.D.; Palin, W.M.; Watts, D.C.; Genet, M.; Devaux, J.; Leloup, G.; Leprince, J.G. The effect of ultra-fast photopolymerisation of experimental composites on shrinkage stress, network formation and pulpal temperature rise. *Dent. Mater.* **2014**, *30*, 1280–1289, doi:10.1016/j.dental.2014.09.001.
9. Barner-Kowollik, C. *Handbook of RAFT Polymerization*, 1st ed.; Barner-Kowollik, C., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA: Weinheim, Germany, 2008; p. 555.
10. Ilie, N.; Watts, D.C. Outcomes of ultra-fast (3s) photo-cure in a RAFT-modified resin-composite. *Dent. Mater.* **2020**, *36*, 570–579, doi:10.1016/j.dental.2020.02.007.
11. Szczesio-Wlodarczyk, A.; Sokolowski, J.; Kleczewska, J.; Bociog, K. Ageing of Dental Composites Based on Methacrylate Resins—A Critical Review of the Causes and Method of Assessment. *Polymers* **2020**, *12*, 882.

12. Ilie, N.; Bauer, H.; Draenert, M.; Hickel, R. Resin-based Composite Light-cured Properties Assessed by Laboratory Standards and Simulated Clinical Conditions. *Oper. Dent.* **2013**, *38*, 159–167, doi:10.2341/12-084-1.
13. Quinn, G.D. *Fractography of Ceramics and Glasses*, 2nd ed.; Quinn, G.D., Ed.; Special Publication 960-16e2; National Institute of Standards and Technology: Washington, DC, USA; 2016; pp. 117, 281–282, 469–472, doi:10.6028/NIST.SP.960-16e2.
14. Naden, D.-N.D. *Dentistry—Polymer-Based Restorative Materials*; ISO 4049-2018; Beuth Verlag GmbH: Berlin, Germany, 2018; Volume DIN.
15. Naden, D.-N.D. *Testing of Metallic Materials—Universal Hardness Test—Part 1: Test Method*; Beuth Verlag GmbH: Berlin, Germany, 1997; Volume DIN-50539-1.
16. Todd, J.C. *Scientific-Documentation-3sCure-PowerSystem*; Ivoclar Vivadent AG: 2019. Available online: <https://www.ivoclarvivadent.com/en/p/dental-professional/bluephase-powercurep78> (accessed on 18 October 2020)
17. Stansbury, J.W. Dimethacrylate network formation and polymer property evolution as determined by the selection of monomers and curing conditions. *Dent. Mater.* **2012**, *28*, 13–22, doi:10.1016/j.dental.2011.09.005.
18. Alshali, R.Z.; Salim, N.A.; Satterthwaite, J.D.; Silikas, N. Long-term sorption and solubility of bulk-fill and conventional resin-composites in water and artificial saliva. *J. Dent.* **2015**, *43*, 1511–1518, doi:10.1016/j.jdent.2015.10.001.
19. Heintze, S.D.; Ilie, N.; Hickel, R.; Reis, A.; Loguercio, A.; Rousson, V. Laboratory mechanical parameters of composite resins and their relation to fractures and wear in clinical trials—A systematic review. *Dent. Mater.* **2017**, *33*, e101–e114, doi:10.1016/j.dental.2016.11.013.
20. Sideridou, I.D.; Karabela, M.M. Sorption of water, ethanol or ethanol/water solutions by light-cured dental dimethacrylate resins. *Dent. Mater.* **2011**, *27*, 1003–1010, doi:10.1016/j.dental.2011.06.007.
21. Ferracane, J.L. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. *Dent. Mater.* **2006**, *22*, 211–222, doi:10.1016/j.dental.2005.05.005.
22. Lovell, L.G.; Lu, H.; Elliott, J.E.; Stansbury, J.W.; Bowman, C.N. The effect of cure rate on the mechanical properties of dental resins. *Dent. Mater.* **2001**, *17*, 504–511, doi:10.1016/S0109-5641(01)00010-0.
23. Peutzfeldt, A.; Asmussen, E. Resin Composite Properties and Energy Density of Light Cure. *J. Dent. Res.* **2005**, *84*, 659–662, doi:10.1177/154405910508400715.
24. Barszczewska-Rybarek, I.M. A Guide through the Dental Dimethacrylate Polymer Network Structural Characterization and Interpretation of Physico-Mechanical Properties. *Materials* **2019**, *12*, doi:10.3390/ma12244057.
25. Gorsche, C.; Griesser, M.; Gescheidt, G.; Moszner, N.; Liska, R. β -Allyl Sulfones as Addition-Fragmentation Chain Transfer Reagents: A Tool for Adjusting Thermal and Mechanical Properties of Dimethacrylate Networks. *Macromolecules* **2014**, *47*, 7327–7336, doi:10.1021/ma501550b.
26. Ilie, N.; Bucuta, S.; Draenert, M. Bulk-fill Resin-based Composites: An In Vitro Assessment of Their Mechanical Performance. *Oper. Dent.* **2013**, *38*, 618–625, doi:10.2341/12-395-1.
27. Quinn, J.B.; Quinn, G.D. A practical and systematic review of Weibull statistics for reporting strengths of dental materials. *Dent. Mater.* **2010**, *26*, 135–147, doi:10.1016/j.dental.2009.09.006.
28. Schwartz, J.; Söderholm, K.J. Effects of filler size, water, and alcohol on hardness and laboratory wear of dental composites. *Acta Odontol. Scand.* **2004**, *62*, 102–106, doi:10.1080/00016350410005555.
29. Schmidt, C.; Ilie, N. The mechanical stability of nano-hybrid composites with new methacrylate monomers for matrix compositions. *Dent. Mater.* **2012**, *28*, 152–159, doi:10.1016/j.dental.2011.11.007.
30. Ferracane, J.L. Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. *Dent. Mater.* **1985**, *1*, 11–14, doi:10.1016/S0109-5641(85)80058-0.
31. Ilie, N.; Stark, K. Curing behaviour of high-viscosity bulk-fill composites. *J. Dent.* **2014**, *42*, 977–985, doi:10.1016/j.jdent.2014.05.012.

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

6. Paper II

Graf N., Ilie N. Long-term mechanical stability and light transmission characteristics of one shade resin-based composites. *Journal of Dentistry* 2022, Volume 116, January 2022, 103915. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2021.103915>

7. Literaturverzeichnis

- Barner-Kowollik, C. (2008). *Handbook of RAFT polymerization* (C. Barner-Kowollik, Ed. 1 ed.). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA.
- Barszczewska-Rybarek, I. M. (2019). A Guide through the Dental Dimethacrylate Polymer Network Structural Characterization and Interpretation of Physico-Mechanical Properties. *Materials*, 12(24). <https://doi.org/10.3390/ma12244057>
- Braem, M., Finger, W., Van Doren, V. E., Lambrechts, P., & Vanherle, G. (1989). Mechanical properties and filler fraction of dental composites. *Dental Materials*, 5(5), 346-349. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0109-5641\(89\)90128-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0109-5641(89)90128-0)
- Bundesministerium für Umwelt Naturschutz und nukleare Sicherheit. (2017, 21.04.2021). *Die Minamata-Konvention*. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit. Retrieved 18.11.2021 from <https://www.bmu.de/themen/gesundheit-chemikalien/chemikalien/minamata-uebereinkommen>
- Burke, F. J. T. (2004). Amalgam to tooth-coloured materials—implications for clinical practice and dental education: governmental restrictions and amalgam-usage survey results. *Journal of Dentistry*, 32(5), 343-350. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jdent.2004.02.003>
- Chesterman, J., Jowett, A., Gallacher, A., & Nixon, P. (2017). Bulk-fill resin-based composite restorative materials: a review. *British Dental Journal*, 222(5), 337-344. <https://doi.org/10.1038/sj.bdj.2017.214>
- 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. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0109-5641\(85\)80058-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0109-5641(85)80058-0)
- Ferracane, J. L. (2011). Resin composite—State of the art. *Dental Materials*, 27(1), 29-38. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dental.2010.10.020>
- Ferracane, J. L. (2013). Resin-based composite performance: Are there some things we can't predict? *Dental Materials*, 29(1), 51-58. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dental.2012.06.013>
- Gorsche, C., Griesser, M., Gescheidt, G., Moszner, N., & Liska, R. (2014). β -Allyl Sulfones as Addition–Fragmentation Chain Transfer Reagents: A Tool for Adjusting Thermal and Mechanical Properties of Dimethacrylate Networks. *Macromolecules*, 47(21), 7327-7336. <https://doi.org/10.1021/ma501550b>
- Graf, N., & Ilie, N. (2020). Long-Term Stability of a RAFT-Modified Bulk-Fill Resin-Composite under Clinically Relevant versus ISO-Curing Conditions. *Materials*, 13(23), 5350. <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/23/5350>
- Graf, N., & Ilie, N. (2022). Long-term mechanical stability and light transmission characteristics of one shade resin-based composites. *Journal of Dentistry*, 116, 103915. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jdent.2021.103915>
- Hall, N. R., & Kafalias, M. C. (1991). Composite colour matching: the development and evaluation of a restorative colour matching system. *Aust Prosthodont J*, 5, 47-52.
- Heintze, S. D., Ilie, N., Hickel, R., Reis, A., Loguercio, A., & Rousson, V. (2017). Laboratory mechanical parameters of composite resins and their relation to fractures and wear in clinical trials—A systematic review. *Dental Materials*, 33(3), e101-e114. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dental.2016.11.013>
- Ilie, N. (2021). ISO 4049 versus NIST 4877: Influence of stress configuration on the outcome of a three-point bending test in resin-based dental materials and interrelation between standards. *Journal of Dentistry*, 110, 103682. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jdent.2021.103682>
- Ilie, N., Bauer, H., Draenert, M., & Hickel, R. (2013). Resin-based Composite Light-cured Properties Assessed by Laboratory Standards and Simulated Clinical Conditions. *Operative Dentistry*, 38(2), 159-167. <https://doi.org/10.2341/12-084-l>
- Ilie, N., & Hickel, R. (2009). Investigations on mechanical behaviour of dental composites. *Clinical Oral Investigations*, 13(4), 427. <https://doi.org/10.1007/s00784-009-0258-4>

- Ilie, N., Hilton, T. J., Heintze, S. D., Hickel, R., Watts, D. C., Silikas, N., Stansbury, J. W., Cadenaro, M., & Ferracane, J. L. (2017). Academy of Dental Materials guidance—Resin composites: Part I—Mechanical properties. *Dental Materials*, 33(8), 880-894. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.04.013>
- Ilie, N., Keßler, A., & Durner, J. (2013). Influence of various irradiation processes on the mechanical properties and polymerisation kinetics of bulk-fill resin based composites. *Journal of Dentistry*, 41(8), 695-702. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jdent.2013.05.008>
- Ilie, N., & Watts, D. C. (2020). Outcomes of ultra-fast (3 s) photo-cure in a RAFT-modified resin-composite. *Dental Materials*, 36(4), 570-579. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dental.2020.02.007>
- International Organization for Standardization. 2018. ISO 4049 - Dentistry, Polymer-based Materials. In Vol. 5. Geneva, Switzerland.
- Kim, K.-H., Ong, J. L., & Okuno, O. (2002). The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 87(6), 642-649. <https://doi.org/https://doi.org/10.1067/mpr.2002.125179>
- Kim, K. H., Park, J. H., Imai, Y., & Kishi, T. (1994). Microfracture Mechanisms of Dental Resin Composites Containing Spherically-shaped Filler Particles. *Journal of Dental Research*, 73(2), 499-504. <https://doi.org/10.1177/00220345940730020301>
- Kulzer GmbH. (2019). *Intructions for use - Venus Pearl*. Retrieved 6.12.2020 from https://www.kulzer.de/media/webmedia_local/downloads_new/venus_7/venus_pearl_1/GBA_Venus_Pearl_INT.pdf
- Kulzer GmbH. (2020). *Intructions for use - Venus Diamond*. Retrieved 26.10.2020 from https://www.kulzer.de/media/webmedia_local/downloads_new/venus_7/venus_diamond_2/GBA_Venus_Diamond_INT.pdf
- Masouras, K., Akhtar, R., Watts, D. C., & Silikas, N. (2008). Effect of filler size and shape on local nanoindentation modulus of resin-composites. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 19(12), 3561-3566. <https://doi.org/10.1007/s10856-008-3520-4>
- Moszner, N., Fischer, U. K., Ganster, B., Liska, R., & Rheinberger, V. (2008). Benzoyl germanium derivatives as novel visible light photoinitiators for dental materials. *Dental Materials*, 24(7), 901-907. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.11.004>
- Oivanen, M., Keulemans, F., Garoushi, S., Vallittu, P. K., & Lassila, L. (2021). The effect of refractive index of fillers and polymer matrix on translucency and color matching of dental resin composite. *Biomaterial investigations in dentistry*, 8(1), 48-53. <https://doi.org/10.1080/26415275.2021.1906879>
- Paravina, R. D., Westland, S., Imai, F. H., Kimura, M., & Powers, J. M. (2006). Evaluation of blending effect of composites related to restoration size. *Dental Materials*, 22(4), 299-307. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.04.022>
- Paravina, R. D., Westland, S., Kimura, M., Powers, J. M., & Imai, F. H. (2006). Color interaction of dental materials: Blending effect of layered composites. *Dental Materials*, 22(10), 903-908. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.11.018>
- Price, R. B., Ferracane, J. L., & Shortall, A. C. (2015). Light-Curing Units: A Review of What We Need to Know. *Journal of Dental Research*, 94(9), 1179-1186. <https://doi.org/10.1177/0022034515594786>
- Quinn, G. (1992). *Room-Temperature Flexure Fixture for Advanced Ceramics*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.23821.84963>
- Quinn, G. D. (2016). *Fractography of ceramics and glasses* (G. D. Quinn, Ed. 2 ed.). National Institute of Standards and Technology. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.6028/NIST.SP.960-16e2>
- Quinn, J. B., & Quinn, G. D. (2010). A practical and systematic review of Weibull statistics for reporting strengths of dental materials. *Dental Materials*, 26(2), 135-147. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dental.2009.09.006>

- Rosentritt, M., Ilie, N. & Lohbauer, U. (2018). *Werkstoffkunde in der Zahnmedizin*. Georg Thieme Verlag KG. <https://doi.org/10.1055/b-005-143308>
- Sakai, T., Li, H., Abe, T., Yamaguchi, S., & Imazato, S. (2021). Multi-scale analysis of the influence of filler shapes on the mechanical performance of resin composites using high resolution nano-CT images. *Dental Materials*, 37(1), 168-174. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dental.2020.10.030>
- Schwartz, J., & Söderholm, K. J. (2004). Effects of filler size, water, and alcohol on hardness and laboratory wear of dental composites. *Acta Odontologica Scandinavica*, 62(2), 102-106. <https://doi.org/10.1080/00016350410005555>
- Schweppe, J., Utterodt, A., Meier, C., Eck, M., & Reischl, K. (2020). *Comparison of strength and esthetics of novel single shade composites* IADR, Online.
- Sideridou, I. D., & Karabela, M. M. (2011). Sorption of water, ethanol or ethanol/water solutions by light-cured dental dimethacrylate resins. *Dental Materials*, 27(10), 1003-1010. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dental.2011.06.007>
- Suzuki, H., Taira, M., Wakasa, K., & Yamaki, M. (1991). Refractive-index-adjustable Fillers for Visible-light-cured Dental Resin Composites: Preparation of TiO₂-SiO₂ Glass Powder by the Sol-gel Process. *Journal of Dental Research*, 70(5), 883-888. <https://doi.org/10.1177/00220345910700050401>
- Szczesio-Wlodarczyk, A., Sokolowski, J., Kleczewska, J., & Bociong, K. (2020). Ageing of Dental Composites Based on Methacrylate Resins—A Critical Review of the Causes and Method of Assessment. *Polymers*, 12(4), 882. <https://www.mdpi.com/2073-4360/12/4/882>
- Todd, J. C. (2019). *Scientific Documentation 3sCure-PowerSystem*. Ivoclar Vivadent AG. Retrieved 9.8.2020 from <https://www.ivoclarvivadent.com/en/p/dental-professional/bluephase-powercure>
- Tokuyama Dental. (2019a). *Intructions for use - Omnichroma*. Retrieved 26.10.2020 from https://tokuyama-dental.de/wp-content/uploads/2019/09/Instructions-for-use_Omnichroma-by-Tokuyama-Dental.pdf
- Tokuyama Dental. (2019b). *Omnichroma Technical Report*. Tokuyama Dental. Retrieved 9.4.2020 from <https://omnichroma.com/us/wp-content/uploads/sites/4/2019/01/OMNI-Tech-Report-Color-Final.pdf>
- Yoshioka, S., Kinoshita, S., Iida, H., & Hariyama, T. (2012). Phase-Adjusting Layers in the Multilayer Reflector of a Jewel Beetle. *Journal of the Physical Society of Japan*, 81(5), 054801. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.81.054801>

Anhang A: Paper I

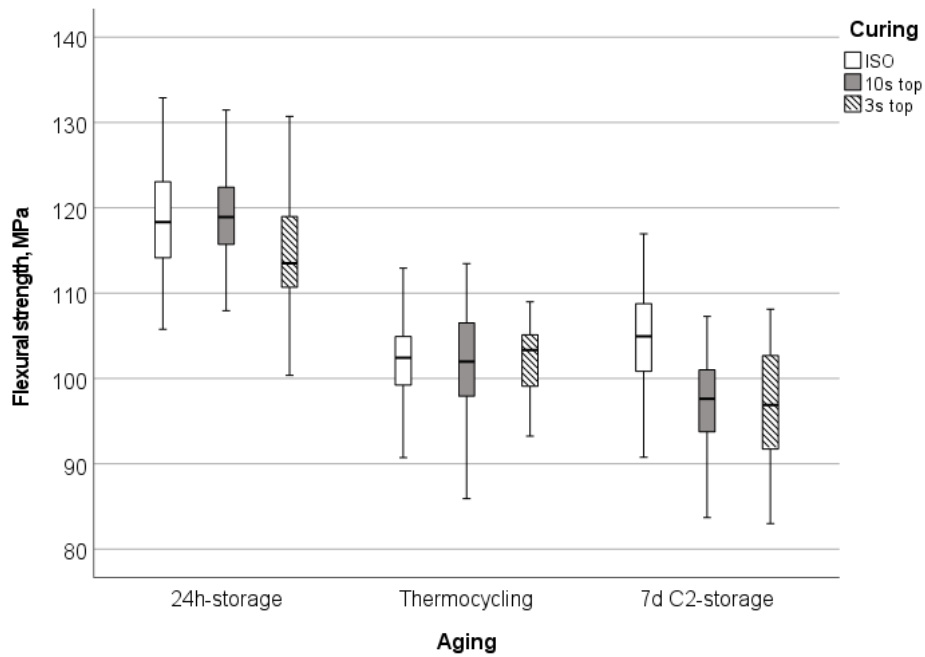


Abbildung 1: Biegefestigkeit in Abhängigkeit von der durchlaufenen Alterungssequenz und der verwendeten Belichtungsmethode. *Figure 1: Flexural strength in relation to the aging sequence and utilized curing method.*

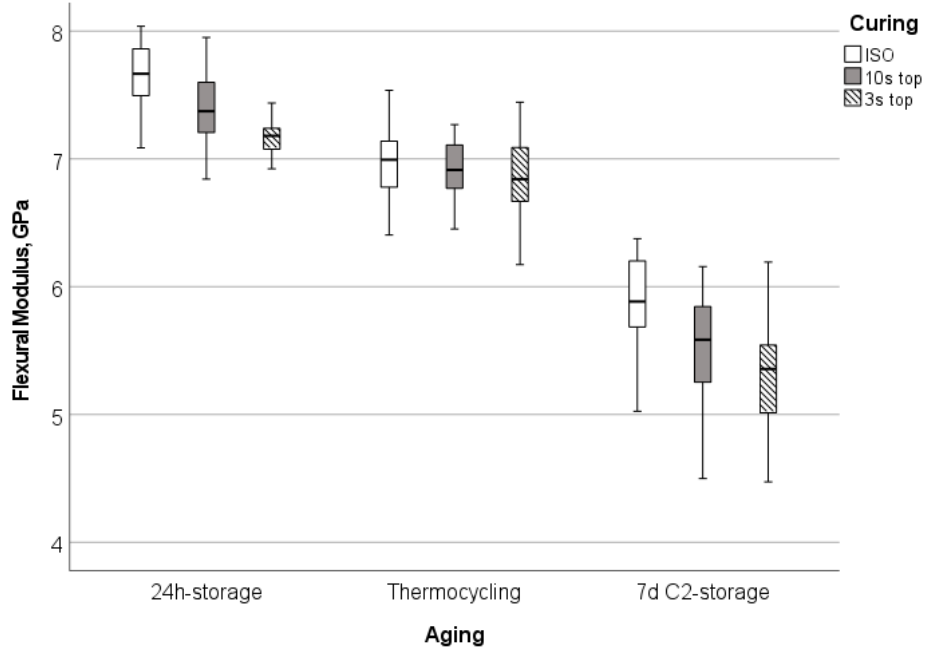


Abbildung 2: Biegemodul in Abhängigkeit der durchlaufenen Alterungssequenz und verwendeten Belichtungsmethode. *Figure 2: Flexural modulus in relation to the aging sequence and utilized curing method.*

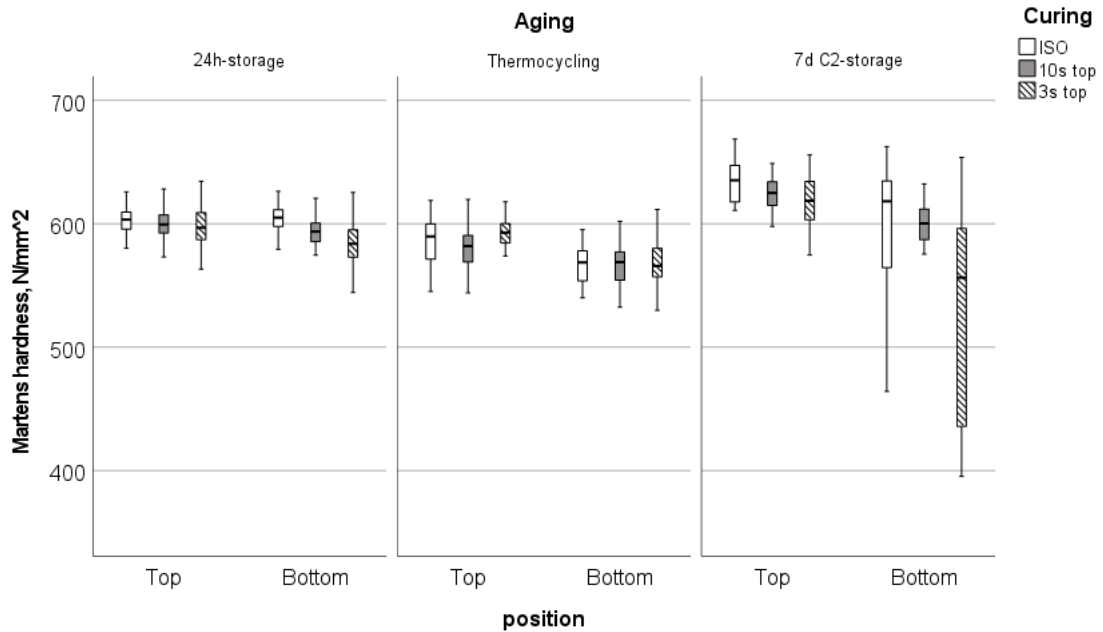


Abbildung 3: Martenshärte an den Ober- und Unterseiten der Prüfkörper, in Abhängigkeit von der durchlaufenen Alterungssequenz und der verwendeten Belichtungsmethode. *Figure 3: Martens hardness at the top and bottom surfaces of the testing specimens, in relation to the aging sequence and utilized curing method.*

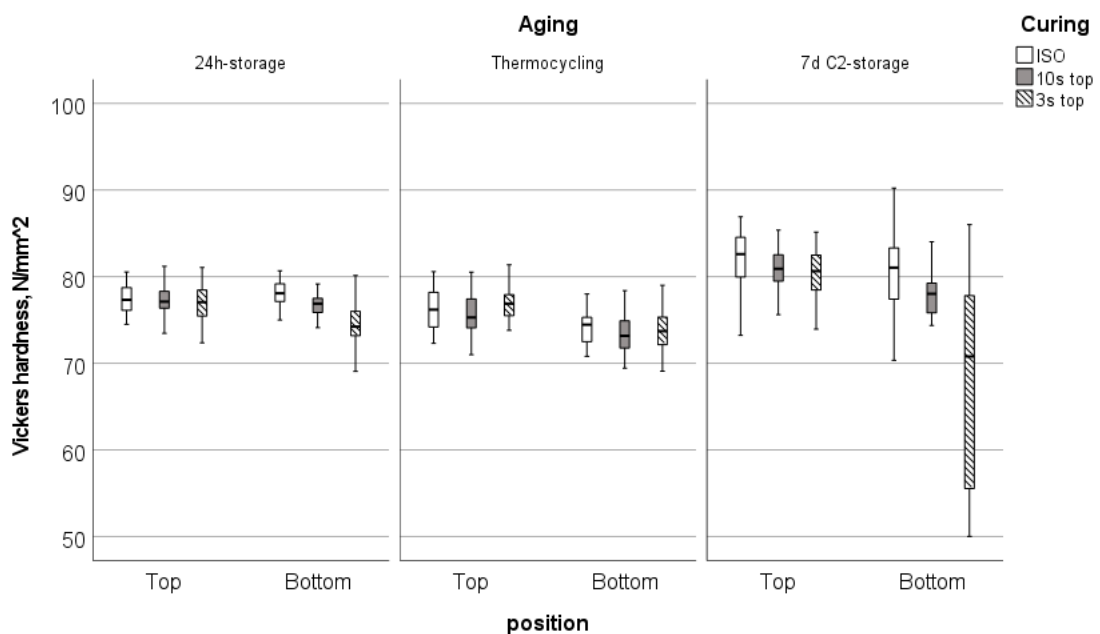


Abbildung 4: Vickershärte an den Ober- und Unterseiten der Prüfkörper, in Abhängigkeit von der durchlaufenen Alterungssequenz und der verwendeten Belichtungsmethode. *Figure 4: Vickers hardness at the top and bottom surfaces of the testing specimens, in relation to the aging sequence and utilized curing method.*

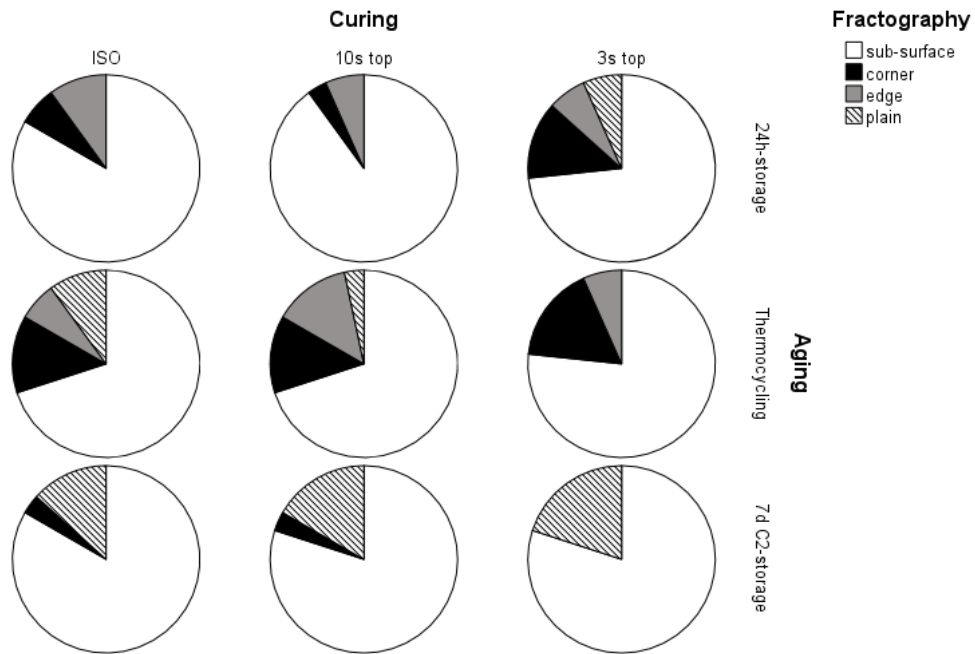


Abbildung 5: Kreisdiagramme der beobachteten Frakturmechanismen für jede der Kombinationen aus Belichtungsmethode und Alterungssequenz. *Figure 5: circle charts of the observed fracture mechanism for each of the combinations of curing method and aging sequence.*

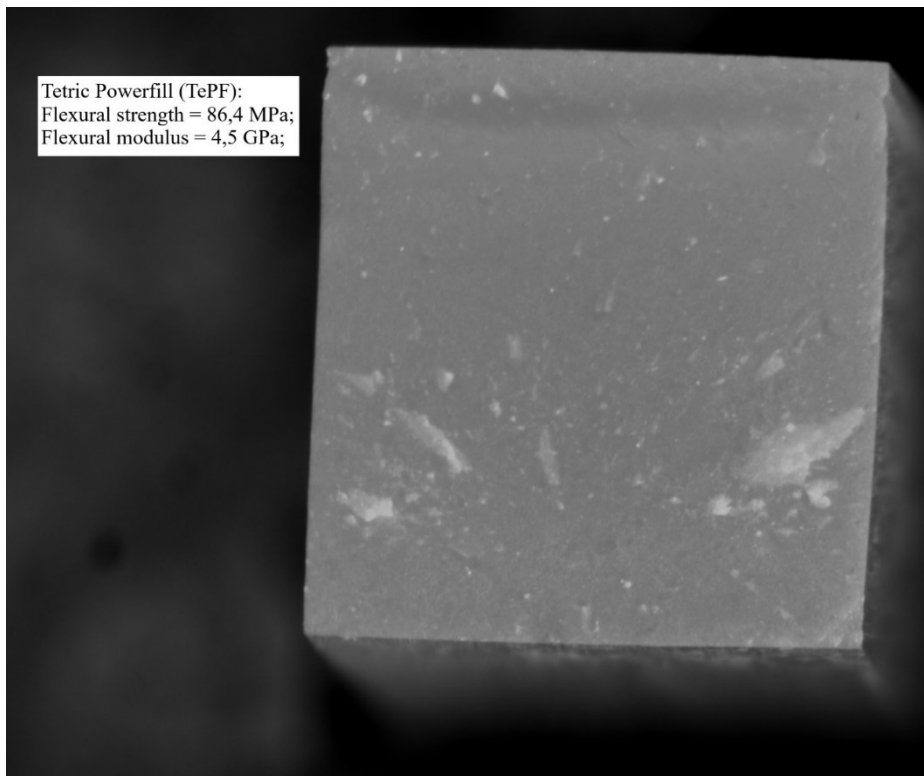


Abbildung 6: Lichtmikroskopische Aufnahme des Frakturmechanismus „plain“; der dargestellte Prüfkörper wurde 10 s licht-polymerisiert und durchlief alle Alterungssequenzen. *Figure 6: optical-microscopy image of the fracture mechanism “plain”; the presented specimens was cured for 10 s and passed through all aging sequences.*

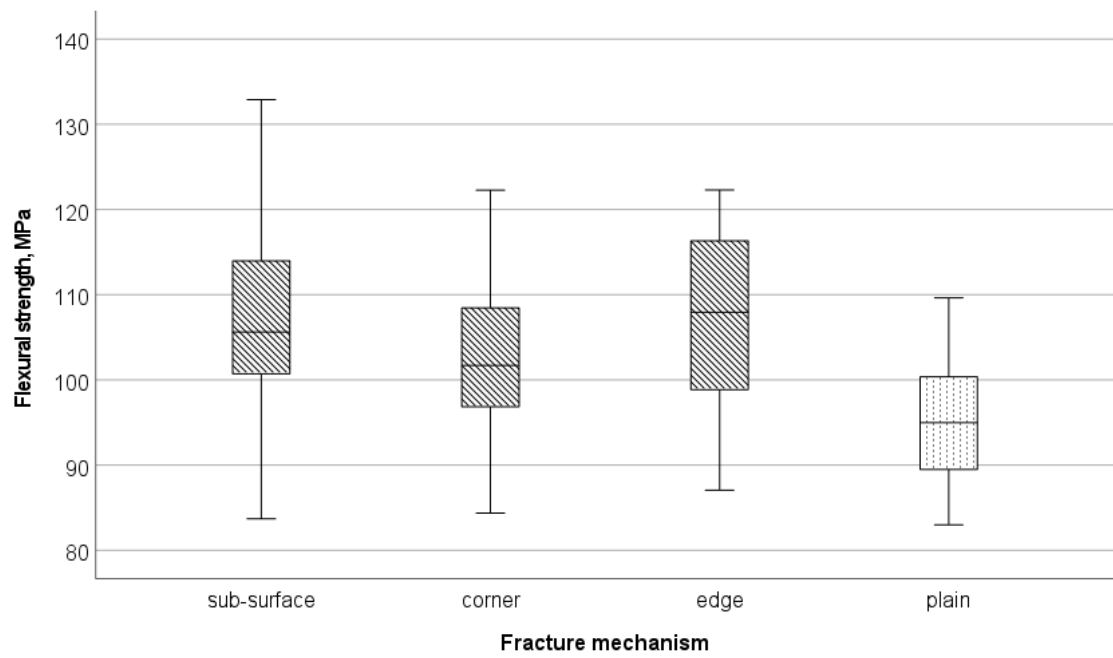


Abbildung 7: Biegefestigkeit in Abhängigkeit des beobachteten Frakturmechanismus. *Figure 7: Flexural strength in relation to the observed fracture mechanism.*

Anhang B: Paper II

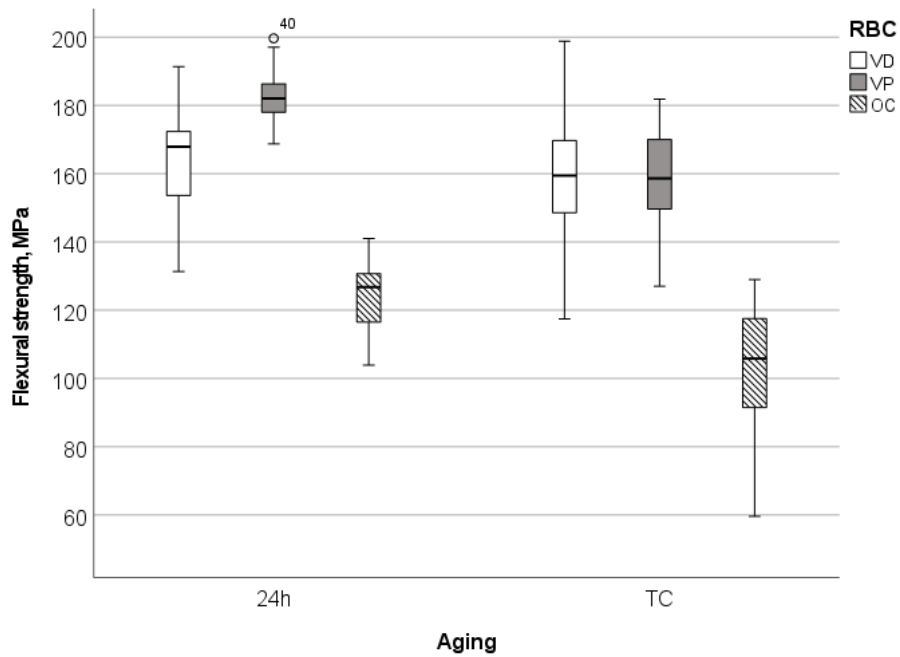


Abbildung 1: Biegefestigkeit in Abhängigkeit des verwendeten Materials und der Alterungsmethode; *Figure 1: Flexural strength in relation to the used material and aging method.*

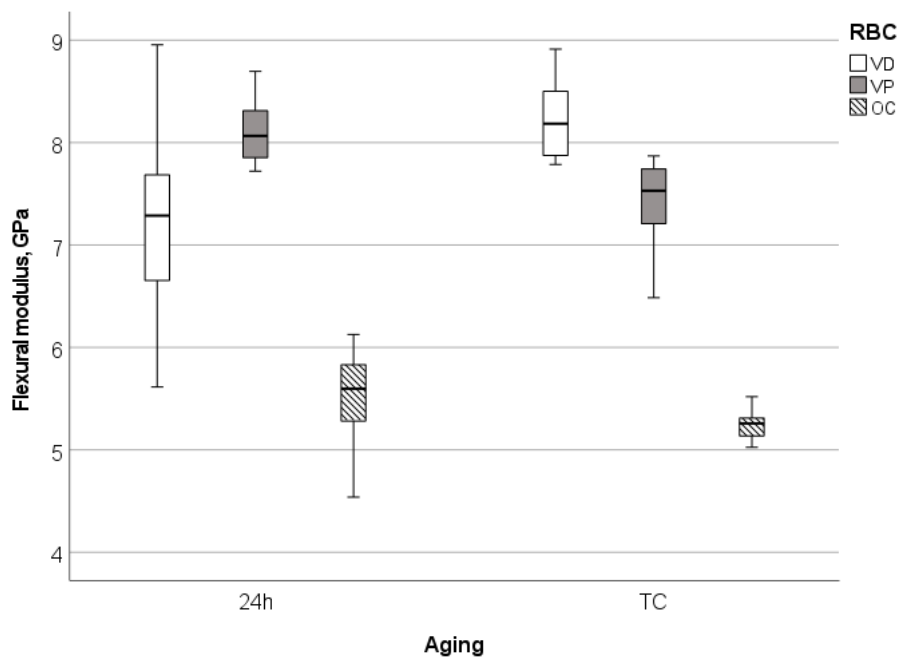


Abbildung 2: Biegemodul in Abhängigkeit des verwendeten Materials und der Alterungsmethode. *Figure 2: Flexural modulus in relation to the used material and aging method.*

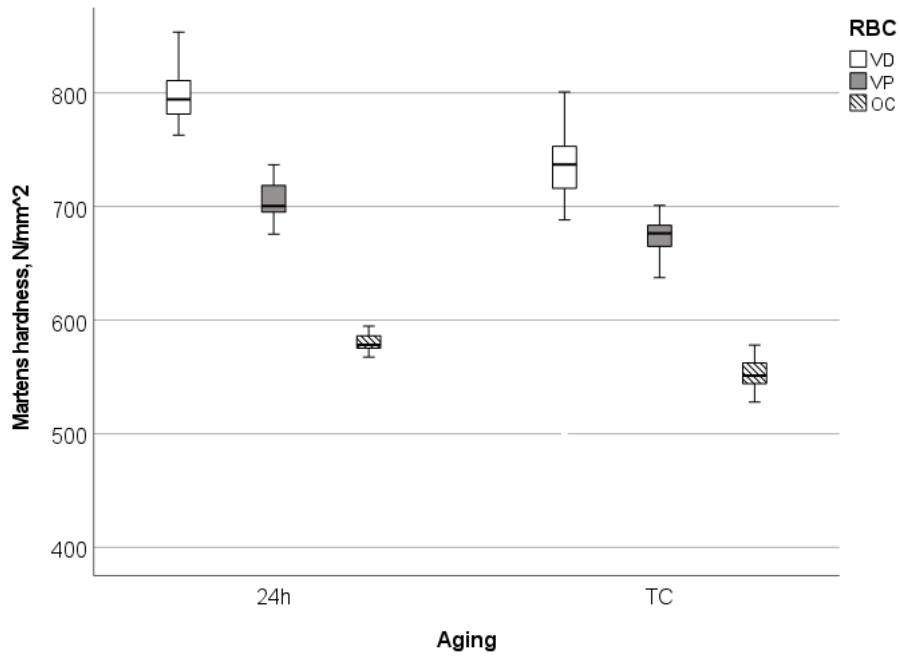


Abbildung 3: Martenshärte in Abhängigkeit des verwendeten Materials und der Alterungsmethode. *Figure 3: Martens hardness in relation to the used material and aging method.*

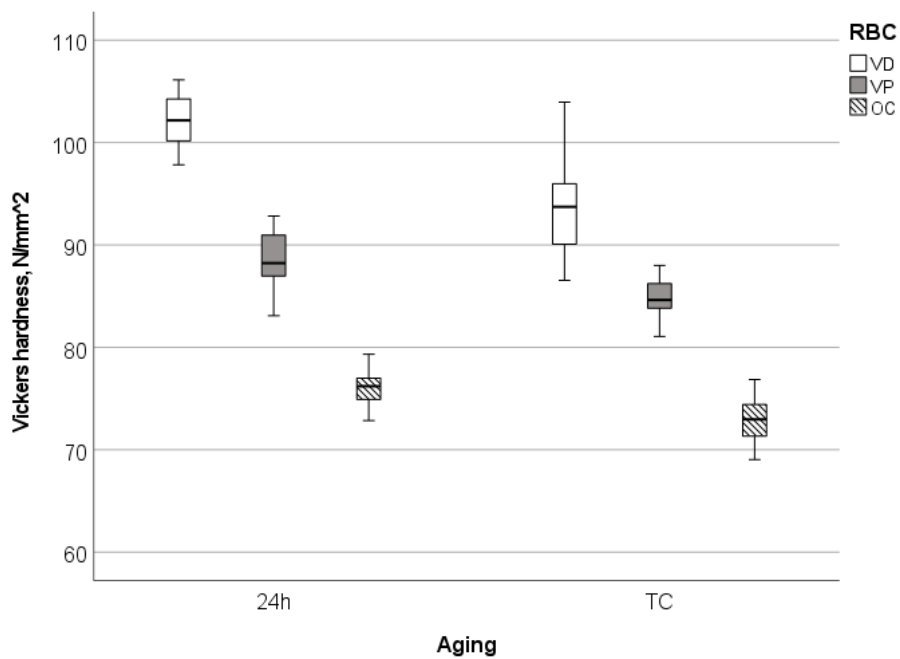


Abbildung 4: Vickershärte in Abhängigkeit des verwendeten Materials und der Alterungsmethode. *Figure 4: Vickers hardness in relation to used material and aging method.*

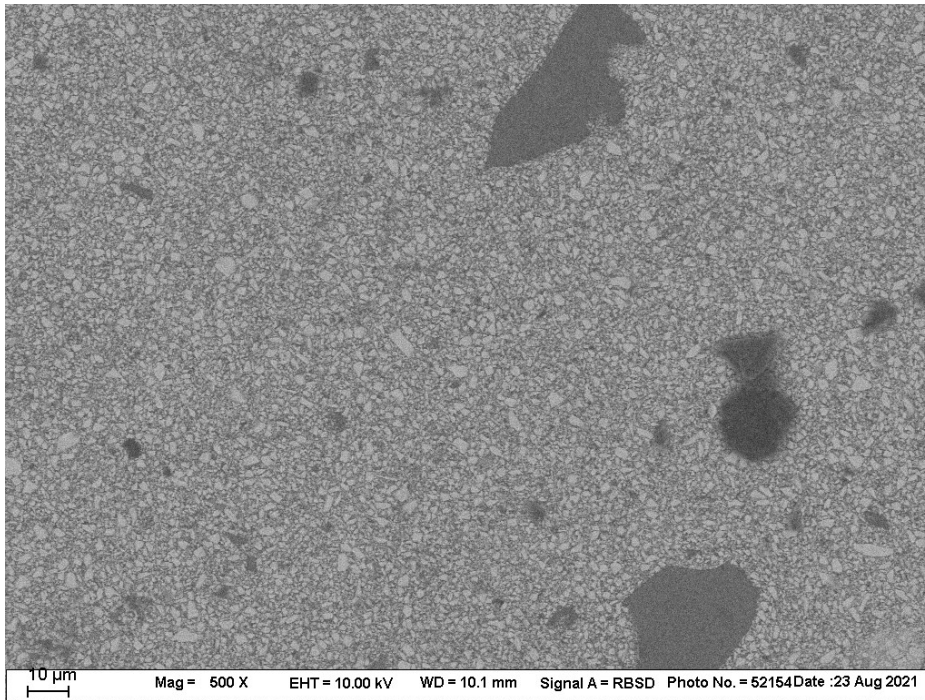


Abbildung 5: VP-Füllkörper in 500-facher Vergrößerung. *Figure 5: 500-times magnification of the VP-filler particles.*

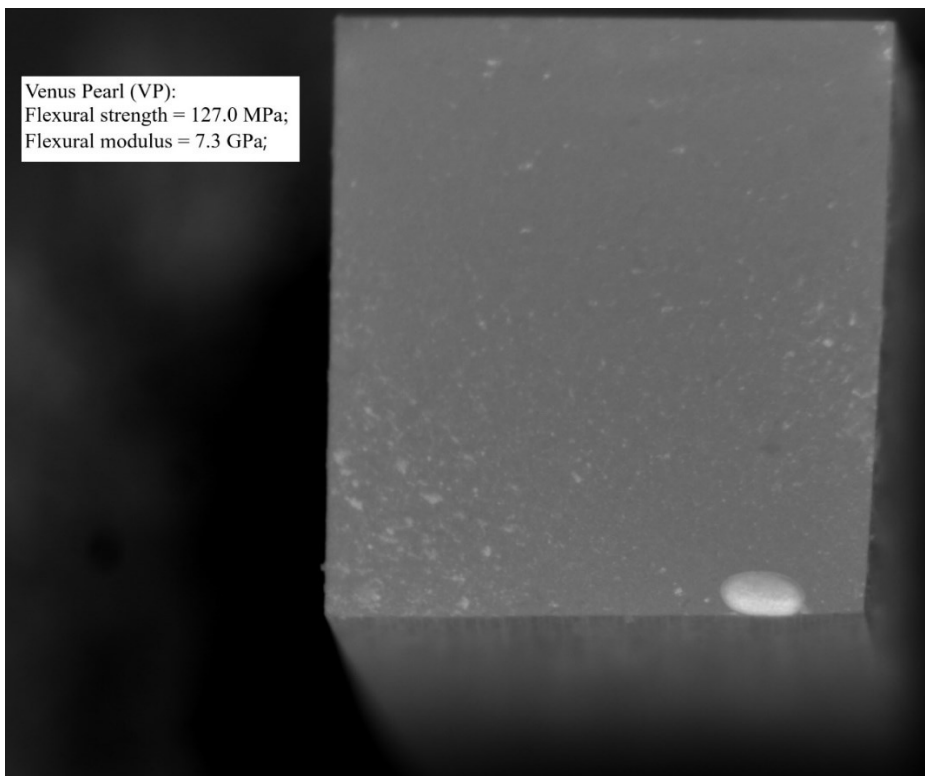


Abbildung 6: Lichtmikroskopische Aufnahme des Bruchmodus "plain"; der dargestellte Prüfkörper wurde der künstlichen Alterung unterzogen. *Figure 6: optical-microscopy image of the fracture mechanism "plain"; the depicted specimen underwent artificial aging.*

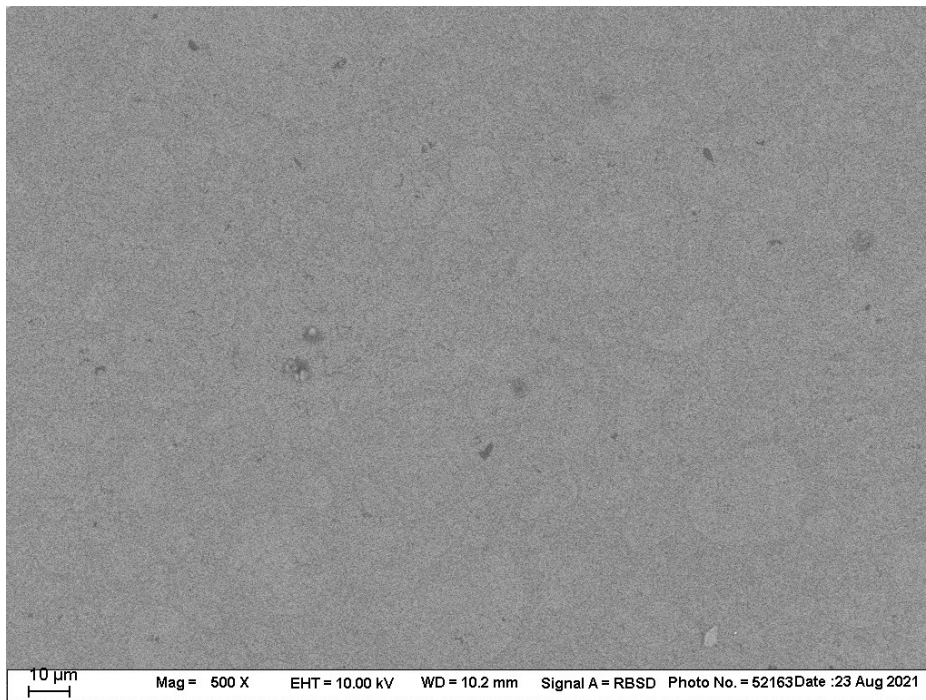


Abbildung 7: OC-Füllkörper in 500-facher Vergrößerung. *Figure 7: 500-times magnification of the OC-filler particles.*

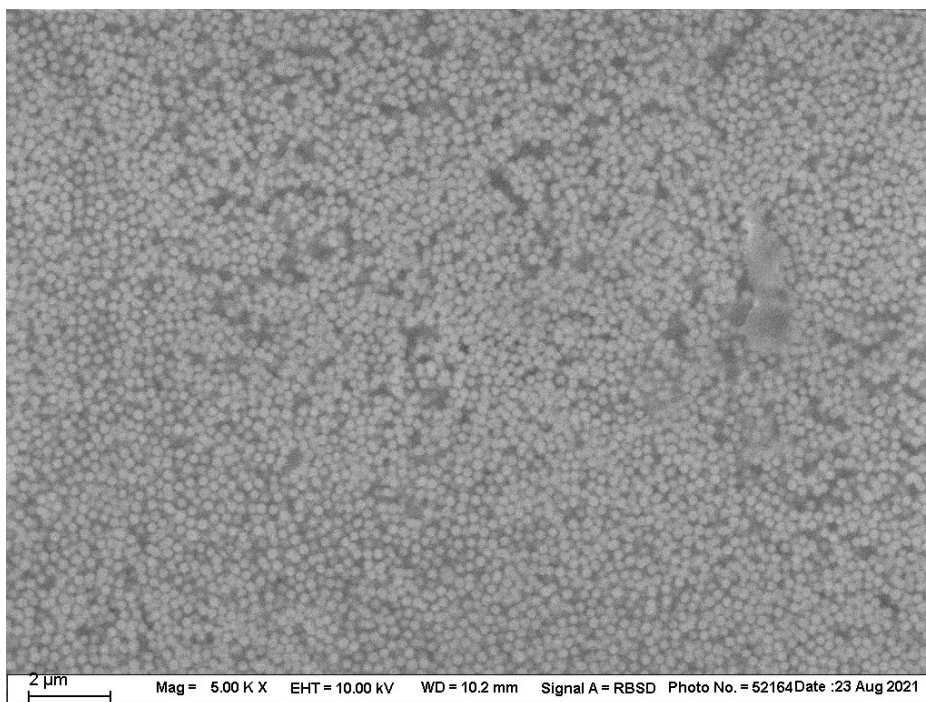


Abbildung 8: OC-Füllkörper in 5000-facher Vergrößerung. *Figure 8: 5000-times magnification of the OC-filler particles.*

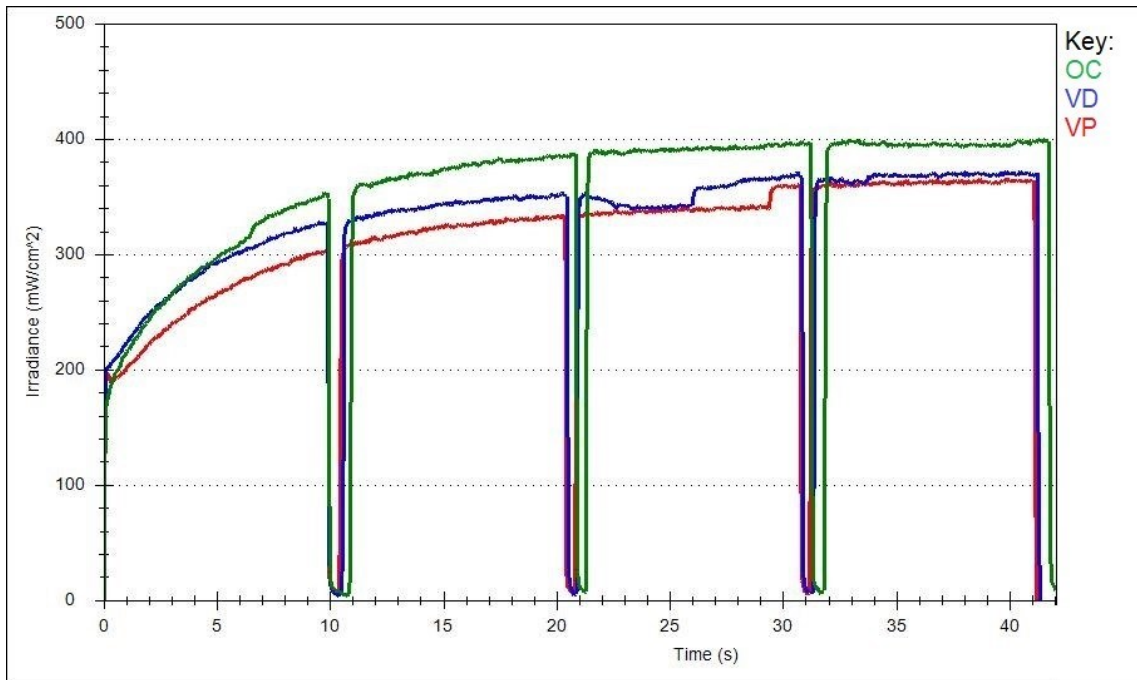


Abbildung 9: Transmittierte Bestrahlungsstärke über die Zeit; das Integral über die jeweiligen Graphen stellt die RE dar. *Figure 9: Transmitted Irradiance over time; the integral over each of the graphs represents RE.*

Danksagung

An erster Stelle geht mein Dank natürlich an Frau Prof. Dr. Nicoleta Ilie. Zum Ersten für das Überlassen des Themas, der Administration dieses Forschungsprojektes und der wertvollen Kritik und den Korrekturen sowohl an den Publikationen als auch der eigentlichen Dissertation. Zum Zweiten bedanke ich mich für ihren kontinuierlichen und rastlosen Einsatz während des Promotionsvorhabens, den damit verbundenen Zeitaufwand sowie die zahlreichen Male, an denen eine beruhigende Nachricht meine Sorgen und Bedenken zu Nichten machte.

Ich widme diese Doktorarbeit meiner Mama und meiner Schwester, ohne die beiden hätte ich die letzten Jahre schlichtweg nicht durchgestanden. Es heißt zwar: „Rectusne, an erectus“, jedoch weiß ich, dass ich mich sogar in meinen schwächsten Momenten immer auf die zwei wichtigsten Pfeiler meines Lebens stützen kann.